

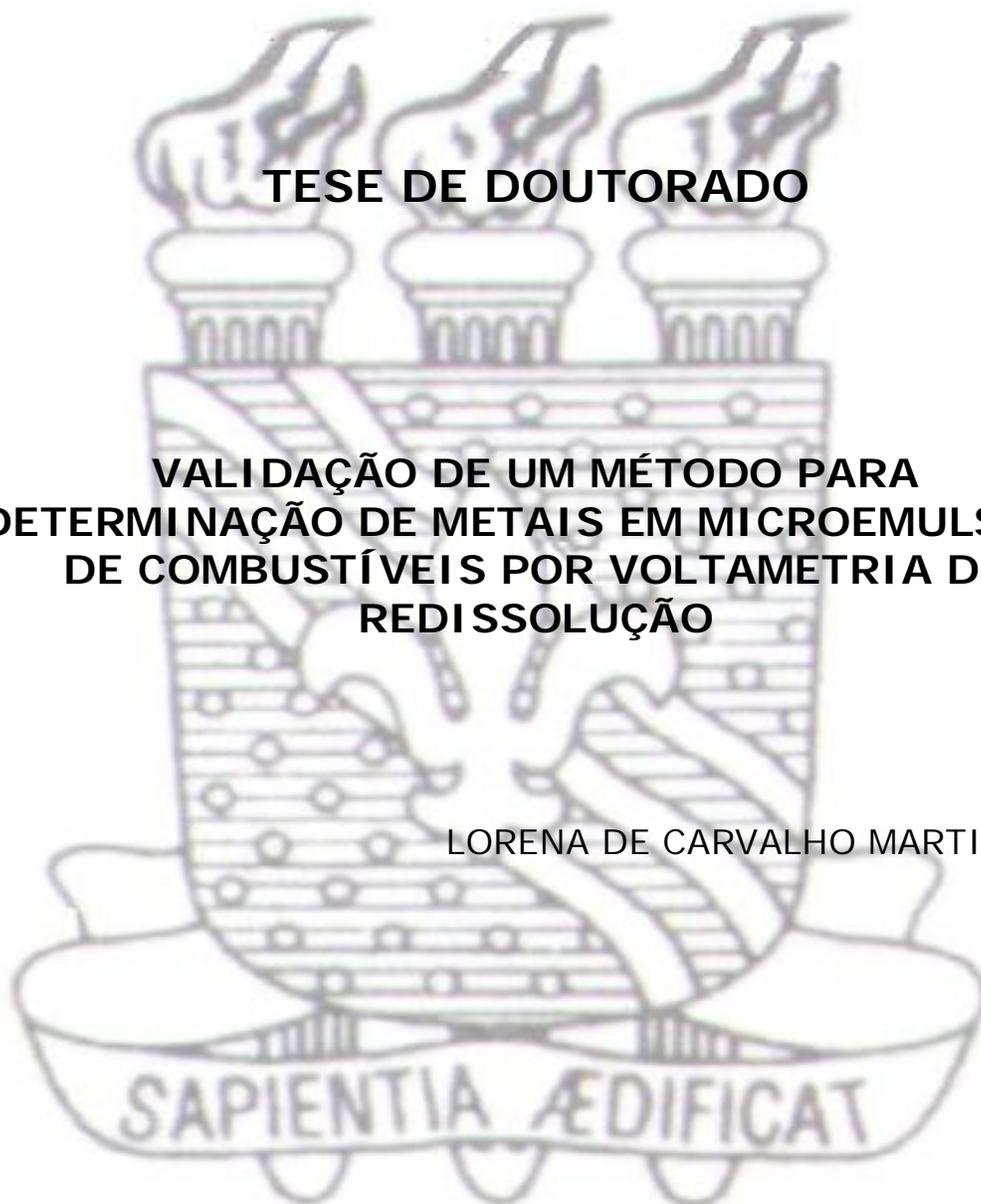


Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MICROEMULSÕES DE COMBUSTÍVEIS POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO

LORENA DE CARVALHO MARTINIANO



João Pessoa – PB

Maio – 2009



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

TESE DE DOUTORADO

VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MICROEMULSÕES DE COMBUSTÍVEIS POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO

LORENA DE CARVALHO MARTINIANO

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química (Analítica).

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª Aldaléa Lopes Brandes Marques
Prof^º. Dr. Antonio Gouveia de Souza

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB

Maio – 2009

M386v Martiniano, Lorena de Carvalho.

Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução / Lorena de Carvalho Martiniano.- João Pessoa, 2009.

105f. : il.

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques

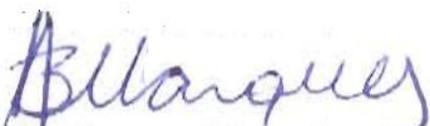
Co-orientador: Antônio Gouveia de Souza

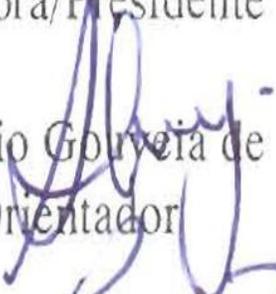
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

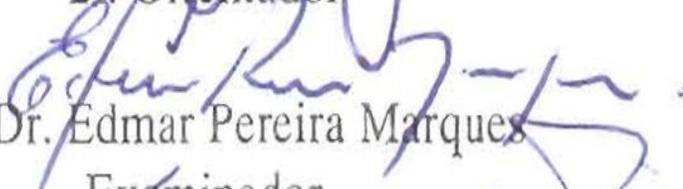
1. Química. 2. Produtos de Petróleo – metais – análises eletroquímicas. 3. Gasolina. 4. Biodiesel. 5. Microemulsões de gasolina e biodiesel.

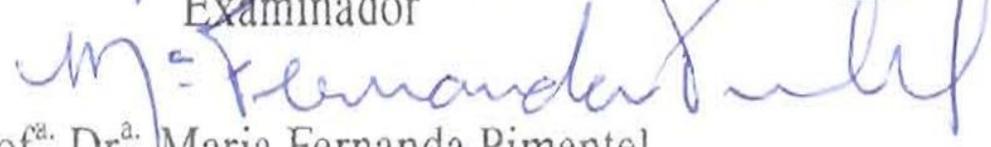
**VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM MICROEMULSÕES DE COMBUSTÍVEIS POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

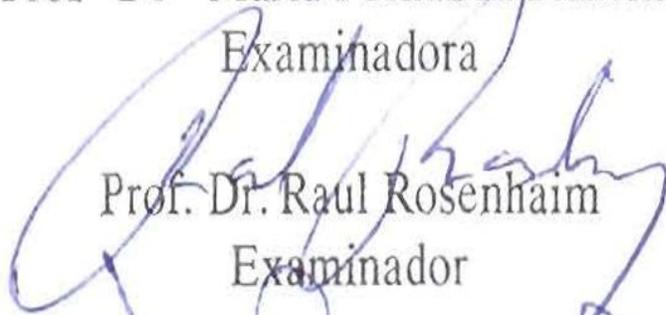
BANCA EXAMINADORA

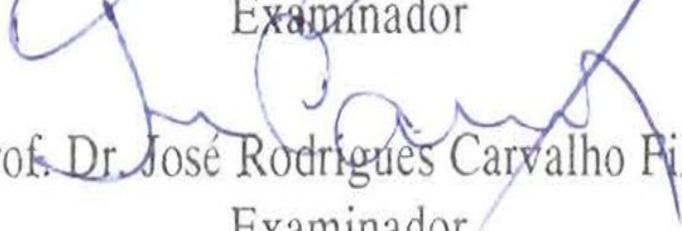

Prof.^{ca.} Dr.^{a.} Aldalea Lopes Brandes Marques
Orientadora/Presidente


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


Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Examinador


Prof.^{ca.} Dr.^{a.} Maria Fernanda Pimentel
Examinadora


Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Examinador


Prof. Dr. José Rodrigues Carvalho Filho
Examinador

*“ Se tentou e fracassou, se planejou e viu seus planos ruírem, lembre-se de que os maiores homens da história foram produtos da coragem, e a coragem, bem sabemos, nasce do berço da adversidade”
(Autor Desconhecido)*

Dedico este trabalho

*A Deus, que permitiu que eu
continuasse a minha caminhada
com fé e coragem.*

*Aos meus pais, Margarida e
Tadeu, que sempre me brindaram
com dedicação e amam-me
incondicionalmente .*

*À minha irmã, Letyce pelo amor,
apoio e força que me proporcionou.*

*À minha “sobrinha afilhada”
Maria Luiza que
muito amo.*

*Ao Aurélio, pelo seu
amor, companheirismo,
incentivo e suporte.*

Martiniano, Lorena de Carvalho

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, mãe, companheira e amiga de generosidade imensa, a quem nunca conseguirei agradecer o suficiente. Peço à Deus que a enriqueça com toda espécie de graça, para que tenha sempre o necessário. Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, me conduz, me ilumina e me fortalece. Obrigado Deus!

Obrigado Mãe Maria, pela sua constante intercessão.

À meus pais Tadeu e Margarida e minha irmã Letyce, pelo amor, companheirismo, apoio incondicional e pela paciência, força e incentivo nessa caminhada.

A meu namorado Aurélio pelo amor, companheirismo, apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques, pela amizade, pelos conselhos, pela força nos momentos difíceis e pela admiração que tenho por você.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, ainda que distante tem me dado muito incentivo, oportunidades e apoio quando solicitados.

Obrigado também ao Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio, pelas orientações no preparo das microemulsões, mesmo que à distância, e análises realizadas na PUC - RJ.

Agradeço ao Prof. Dr. Nelson Stradiotto, pelas idéias sugeridas e apoio nas análises realizadas no NDCOM, da UNESP em Araraquara - SP.

Às queridas amigas da Central Análítica: Vívica, Janyeid, Jemmla, Luciana, e Raimunda pela amizade, pelo incentivo mútuo, carinho, trocas

de idéias e ajudas quando necessárias. E em especial à Janyeid e Jemmla, que além de tudo, viveram comigo, momentos de angústias, descontração e palavras de otimismo para nunca desistirmos do doutorado, o nosso companheirismo foi fundamental para a concretização desse sonho.

Aos amigos Leila, Tereza, Elton, Glene, Silvio, Marcos, Atiane, Helena, Genilton, Agnes, Irineu, pela amizade, carinho, apoio e incentivo

Aos colegas de pós-graduação: Nestor, Kiany, Djavânia, Odair, Rogério, Joelkson, Sílvio, Alberto, Antônio Vasconcelos, Aparecida, Fábio, Jethânia, em particular e especial à Luzenir pela hospedagem em João Pessoa e pela ajuda e companhia sempre constante.

Estamos juntos nessa jornada!

A Conceição, secretária da Central de Análises, da UFMA, pela amizade, carinho e pelos favores prestados.

Ao Marcos Pequeno, secretário de Pós-Graduação em Química da UFPB, pela amizade, pelos favores prestados e pela agilidade em todos os documentos solicitados.

À Faculdade Santa Terezinha – CEST, pelas oportunidades concedidas.

Aos professores da Pós-Graduação em Química da UFMA, pelo agradável convívio.

Título: Validação de um Método para Determinação de Metais em Microemulsões de Combustíveis por Voltametria de Redissolução.

Autora: Lorena de Carvalho Martiniano

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Aldaléa L. Brandes Marques

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Resumo

Entre os principais metais encontrados no petróleo e seus produtos, sob diferentes formas químicas estão Na, Cu, Co, Ni, Al e Fe. A presença desses metais em produtos do petróleo tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em análises eletroquímicas em microemulsões, com a possibilidade de se avaliar um procedimento para determinação de metais em amostras sem a realização de pré-tratamentos que alterem a composição original da amostra. Este trabalho propõe um método envolvendo voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio preparado *ex situ* para determinação de chumbo em microemulsão de gasolina e *in situ* para determinação simultânea de chumbo e cobre em microemulsão de gasolina e biodiesel. A técnica foi escolhida devido ao baixo custo, alta sensibilidade e considerável seletividade. O eletrodo de filme de mercúrio foi usado por apresentar baixa toxicidade e maior sensibilidade, quando comparado com o eletrodo de gota pendente de mercúrio. Visando eliminar a etapa de pré-tratamento na amostra, uma microemulsão de gasolina foi avaliada como meio alternativo para o acesso aos metais pelas técnicas voltamétricas, apresentando boa precisão e exatidão. É possível determinar concentrações de Pb (II) na faixa de 10^{-8} mol L⁻¹ quando se utiliza o eletrodo de filme de mercúrio *ex situ* em microemulsões de gasolina. E concentrações de Pb (II) e Cu (II) na faixa de 10^{-7} e 10^{-6} mol L⁻¹ quando se utiliza o eletrodo de filme de mercúrio *in situ* em microemulsões de gasolina e biodiesel, respectivamente.

Palavras-chave: microemulsão, gasolina, biodiesel, chumbo, cobre, redissolução anódica.

Title: Validation of the Method to Determination of Metals in Microemulsions of fuels by Stripping of Voltammetry.

Author: Lorena de Carvalho Martiniano

Supervisor: Prof^a. Dr^a. Aldaléa L. Brandes Marques

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Abstract

Among the metals found in the petroleum and their products, under different forms are Na, Cu, Co, Ni, Al and Fe. The presence of those metals in petroleum products has been stimulating the development of researches in electrochemistries in microemulsions analysis, with the possibility to evaluate a procedure for determination of metals in samples without the accomplishment of pré-treatments that alter the original composition of the sample. This work proposes a method involving anodic stripping voltammetry using electrode of glass carbon with mercury film prepared *ex situ* for determination of lead in microemulsion of gasoline and *in situ* for simultaneous determination of lead and copper in microemulsion of gasoline and biodiesel. The technique was chosen because of their low cost, high sensibility and considerable selectivity. The electrode of mercury film was used by presenting low toxicity and larger sensibility, when compared with the electrode of pending drop of mercury. Seeking to eliminate the sample pre-treatment, a microemulsion of gasoline was evaluated as means alternative for the access to the metals by voltametrics techniques, showing good precision and accuracy. It is possible to determine concentrations of Pb (II) in the level of 10^{-8} mol L⁻¹ when used the electrode of film of mercury prepared *ex situ* in microemulsion of gasoline. Concentrations of Pb (II) and Cu (II) in the level of 10^{-7} and 10^{-6} mol L⁻¹ when electrode of film of mercury is used *in situ* in microemulsions of gasoline and biodiesel, respectively.

Keywords: microemulsion, gasoline, biodiesel, lead, copper, anodic stripping voltammetry

Título: Validação de um Método para Determinação de Metais em Microemulsões de Combustíveis por Voltametria de Redissolução.

Este trabalho está vinculado ao Projeto EMEPETRO (Dados Abaixo):

Projeto de Pesquisa: Estudo de Metodologias Eletroanalíticas Aplicadas à Determinação de Metais em Matrizes de Interesse da Indústria do Petróleo

Departamento Acadêmico:

Departamento de Tecnologia Química - DETQI

Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA

Equipe:

Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora)

Antonio Gouveia de Souza (Co-Orientador)

Edmar Pereira Marques (Co-Orientação)

Lorena Carvalho Martiniano (Aluna de Doutorado)

Grupo de Pesquisa (CNPq-Lattes/UFMA): Química Analítica

Linha(s) de Pesquisa (vínculo do projeto na UFMA): Química Analítica de Petróleo, Metodologia Analítica (Eletroanalítica)

Código do Projeto FINEP: 01.05.0883.00

Fontes Financiadoras: FINEP (Projeto FINEP (Encomenda MCT/FINEP/Ação Transversal Cooperação ICTs Empresas10/05); PETROBRAS

SUMÁRIO

	P
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
FICHA DE IDENTIFICAÇÃO	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
<i>Capítulo 1 - Introdução</i>	1
1.1 Petróleo	1
1.2 Gasolina	2
1.3 Biodiesel	4
1.4 Microemulsões	5
1.4.1 Estrutura	7
1.4.2 Aplicações	8
1.4.3 O uso de Microemulsões na determinação de metais	9
1.5 Metais Pesados em Combustíveis	10
1.5.1 Cobre	12
1.5.2 Chumbo	13
1.6 Métodos Eletroanalíticos	13
1.6.1 Voltametria de Redissolução Anódica - VRA	14
1.6.1.1 Eletrodo de filme de mercúrio – EFM	16
1.7 Contribuição do Presente Estudo	18
1.8 Determinação de metais em microemulsões de combustíveis	19
1.9 Determinação de Metais Utilizando Eletrodo de Filme de Mercúrio	23
<i>Capítulo 2 - Objetivos</i>	26
2.1 Objetivo Geral	26
2.2 Objetivos Específicos	26

<i>Capítulo 3 – Determinação de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina</i>	27
3.1 Determinação de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina	27
3.2 Parte Experimental	27
3.2.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios	27
3.2.1.1 Experimentos Voltamétricos	27
3.2.1.2 pH – metro	28
3.2.1.3 Rotatório	28
3.2.1.4 Célula Eletroquímica e Eletrodos	28
3.2.1.4.1 Eletrodo de trabalho	28
3.2.1.5 Banho Ultra-som	28
3.2.2 Reagentes e Soluções	29
3.2.2.1 Soluções Padrão de Metais	29
3.2.2.2 Solução de Hidróxido de Sódio	29
3.2.2.3 Solução de Cloreto de Lítio	29
3.2.2.4 Solução Padrão de Mercúrio	29
3.2.2.5 Gás Nitrogênio	30
3.3 Procedimentos e Medidas Experimentais	30
3.3.1 Limpeza do Material e Vidrarias	30
3.3.2 Aquisição e Armazenamento das Amostras de Gasolina	30
3.3.3 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo	30
3.3.4 Preparação do EFM	31
3.3.5 Preparo da Microemulsão de Gasolina	31
3.3.6 Otimização das Condições Experimentais	32
3.3.7 Análises Físico-químicas dos Parâmetros de Qualidade da Gasolina Comercial	32
3.3.8 Análises Voltamétricas de Pb (II) em Amostras de Gasolina Comercial	33
3.3.9 Validação dos Métodos Eletroanalíticos	33
3.3.9.1. Linearidade	34
3.3.9.2. Sensibilidade	34

3.3.9.3. Precisão do Método	34
3.3.9.3.1 <i>Repetitividade</i>	35
3.3.9.3.2. <i>Precisão intermediária</i>	36
3.3.9.3.3. <i>Reprodutibilidade</i>	36
3.3.9.4. Limite de Detecção	36
3.3.9.5 Limite de Quantificação	37
3.3.9.6. Exatidão	37
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.4.1 Estudos Preliminares: Determinação Pb (II)	39
3.4.2 Otimização das Condições Experimentais	40
3.4.2.1 Potencial de deposição.	40
3.4.2.2 Estudo do tempo de pré-concentração	42
3.4.2.3 Velocidade de varredura e amplitude de pulso	43
3.4.3 Curva Analítica para Pb (II)	46
3.4.4 Análises Voltamétricas de Pb (II) em Amostras de Microemulsão de Gasolina Comercial	48
3.4.5 Validação dos Métodos Eletroanalíticos	51
3.4.5.1 <i>Precisão</i>	51
3.4.5.2 <i>Limite de Detecção e Limite de Quantificação</i>	53
3.4.5.3 <i>Exatidão</i>	54
<i>Capítulo 4 – Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e Biodiesel.</i>	56
4.1 Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e Biodiesel.	56
4.2 Parte Experimental	56
4.2.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios	56
4.2.2 Reagentes e Soluções	57
4.2.2.1 Soluções Padrão de Metais	57
4.2.2.2 Solução de Ácido Nítrico	57
4.2.2.3 Solução Padrão de Mercúrio	57
4.2.2.4 Gás Nitrogênio	57
4.3 Procedimentos e Medidas Experimentais	58

4.3.1 Limpeza do Material e Vidrarias	58
4.3.2 Aquisição e Armazenamento das Amostras de Gasolina e Biodiesel	58
4.3.3 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo	58
4.3.4 Preparação do EFM	58
4.3.5 Preparo da Microemulsão de Gasolina	59
4.3.6. Preparo da Microemulsão de Biodiesel	59
4.3.7 Otimização das Condições Experimentais	60
4.3.8 Análises Físico-químicas dos Parâmetros de Qualidade da Gasolina e Biodiesel	60
4.3.9 Análises Voltamétricas de Pb (II) e Cu (II) em Amostras Gasolina e Biodiesel	61
4.3.10 Validação dos Métodos Eletroanalíticos	62
4.4 Resultados e Discussão	62
4.4.1 Estudos Preliminares: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II)	63
4.4.2 Otimização das Condições Experimentais	65
4.4.2.1 Potencial de deposição.	66
4.4.2.2 Velocidade de varredura e amplitude de pulso	67
4.4.2.3 Tempo de Pré-Concentração	69
4.4.2.4 Composição do Meio Reacional	71
4.4.2.4.1 Composição do Meio Reacional para Microemulsão de Gasolina	71
4.4.2.4.2 Composição do Meio Reacional para Microemulsão de Biodiesel	73
4.4.3 Curva Analítica para Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II)	75
4.4.4 Determinação Voltamétrica Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras de Microemulsão de Gasolina Comercial de Biodiesel	77
4.4.4.1 Validação dos Métodos Eletroanalíticos para	

Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em amostras de Microemulsão de Gasolina e de Biodiesel	80
4.4.4.1.1 <i>Precisão</i>	80
4.4.4.1.2 <i>Limite de Detecção e Limite de Quantificação</i>	84
4.4.4.3 <i>Exatidão</i>	86
<i>Capítulo 5- Conclusão</i>	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
Anexo 1	104
Anexo 2	105

LISTA DE FIGURAS

	P
Figura 1 - Fotografia mostrando o aspecto de uma microemulsão do tipo O/A em comparação com uma emulsão simples O/A.	6
Figura 2: Tipos de microemulsão: (a) microemulsão óleo em água – O/A e (b) microemulsão água em óleo – A/O.	8
Figura 3: Voltamograma característico das etapas de redissolução.	15
Figura 4: A: Resposta voltamétrica para determinação Pb (II) em microemulsão de gasolina (sem adição Pb (II)) utilizando VRAPD. Condições: $t_{\text{pré}}$: 10 min., E_{dep} : -900 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV s ⁻¹ . B: Mesmas condições de A e com [Pb (II)] 6,660 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ .	40
Figura 5: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico para a determinação de Pb (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb (II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; $t_{\text{pré}}$: 10 min; E_{dep} (mV): -600; -700, -800, -900, -1000 e -1100; Amp: 50 mV, v : 20 mV s ⁻¹ .	41
Figura 6: Estudo do tempo de pré-concentração para determinação de Pb (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb (II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{\text{pré}}$: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min; Amp: 50 mV; v : 20 mV.s ⁻¹ .	43
Figura 7: Estudo da velocidade de varredura para determinação de Pb (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do	

íon Pb (II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{pré}$: 5 min; Amp.: 50 mV; v : 5, 10, 15, 20, 25 e 30 $mV s^{-1}$. 44

Figura 8: Estudo da amplitude de pulso para determinação de Pb (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb (II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{pré}$: 5 min; v : 20 $mV.s^{-1}$; Amp.: 25, 50, 75 e 100 mV. 45

Figura 9: (A) Voltamogramas característicos do branco, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II). $E_i = -0,65V$; $E_f = -0,2V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb (II): $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: 50 μL ($3,33 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica. 47

Figura 10: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II). $E_i = -0,58V$; $E_f = -0,3V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb (II): $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: 50 μL ($3,33 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica. 48

Figura 11: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina + 500 μL de NaOH 0,1 $mol L^{-1}$, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II). $E_i = -0,46 V$; $E_f = -0,3V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb (II): $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: 50, 100, 150, 200 μL ($3,33 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica. 50

Figura 12: (A): Resposta voltamétrica para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica (sem

adição de Cd(II), Pb (II) e Cu (II)) utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol), $t_{\text{pré}}$: 5 min., E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV s^{-1} . **(B)**: Mesmas condições de **A** e com $[\text{Pb (II)}]=[\text{Cu (II)}]= 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

64

Figura 13: **(A)**: Resposta voltamétrica para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica (sem adição de Cd(II), Pb (II) e Cu (II)) utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol), $t_{\text{pré}}$: 5 min., E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV s^{-1} . **(B)**: Mesmas condições de **A** e com $[\text{Pb (II)}]=[\text{Cu (II)}]= 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

65

Figura 14: Estudo do potencial de deposição para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{pré}}$: 5 min. E_{dep} : -600, -700, -800, -900, -1000 e -1100 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV.s^{-1} .

67

Figura 15: Estudo da velocidade de varredura para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min. Amp: 50 mV, v : 20 mV s^{-1} . E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 5 min., Amp.: 50 mV, v : 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV s^{-1} .

68

Figura 16: Estudo da amplitude de pulso para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8}$

mol L⁻¹, E_{dep}: -700 mV. t_{pré}: 6 min., v: 20 mV.s⁻¹, Amp.: 25, 50, 75 e 100 mV. 69

Figura 17: Estudo do tempo de pré-concentração para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO₃ 1,0 x 10⁻² mol.L⁻¹ + propan-1-ol) + 9,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹, E_{dep}: -700 mV. t_{pré}: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min. Amp: 50 mV, v: 20 mV s⁻¹. 71

Figura 18: (A) Voltamogramas característicos do branco, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). E_i = -0,65V; E_f = +0,1V; v = 20mV s⁻¹; t_{pré} = 300s. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): 1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; alíquotas de adição padrão: 30 μL (3,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Pb); (B) Curva Analítica. 76

Figura 19: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). E_i = -0,60V; E_f = +0.1V; v = 20mV s⁻¹; t_{pré} = 300s. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; alíquotas de adição padrão: 30 μL (3,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Pb (II) e Cu (II)); (B) Curva Analítica. 78

Figura 20: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). E_i = -0,60V; E_f = +0.1V; v = 20mV s⁻¹; t_{pré} = 300s. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹; alíquotas de adição padrão: 30 μL (3,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Pb (II) e Cu (II)); (B) Curva Analítica. 79

LISTA DE TABELAS

	P
Tabela 1: Principais diferenças entre microemulsões e emulsões	7
Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos para determinação de Pb (II) por voltametria de redissolução anódica.	46
Tabela 3: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Gasolina para o Metal Pb (II).	52
Tabela 4: Concentrações de Pb (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Gasolina.	53
Tabela 5: Resultados Obtidos na Determinação Voltamétrica de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina.	54
Tabela 6: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) em Amostra de Microemulsão de Gasolina.	55
Tabela 7: Influência da composição do meio reacional na corrente (I_{pa}) e no potencial (E_{pico}) para análise de Pb (II) e Cu (II) por VRAPD para Microemulsão de Gasolina.	72
Tabela 8: Influência da composição do meio reacional na corrente (I_{pa}) e no potencial (E_{pico}) para análise de Pb (II) e Cu (II) por VRAPD para Microemulsão de Biodiesel.	73
Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) por voltametria de redissolução anódica em mistura eletrolítica (branco).	74
Tabela 10: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Gasolina para os Metais Pb (II) e Cu (II).	81
Tabela 11: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Biodiesel para os Metais Pb (II) e Cu (II).	81
Tabela 12: Concentrações de Pb (II) e Cu (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes	

Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Gasolina.	83
Tabela 13: Concentrações de Pb (II) e Cu (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Biodiesel.	83
Tabela 14: Resultados Obtidos na Determinação Voltamétrica de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e de Biodiesel.	85
Tabela 15: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) e Cu (II) em Amostra de Microemulsão de Gasolina.	86
Tabela 16: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) e Cu (II) em Amostra de Microemulsão de Biodiesel.	87
Tabela 17: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras Comerciais de Gasolina	88
Tabela 18: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras de Biodiesel de Projetos Inter-Laboratorial	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível
ARP - Análise de Redissolução Potenciométrica
EAA - espectrometria de absorção atômica
EFM - Eletrodo de Filme De Mercúrio
EGM - Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio
GCE - Eletrodo de Carbono Vítreo
GFAAS – Espectrometria de absorção atômica com Forno de Garfite
ME – Microemulsão
MTBE metil-terc-butil-eter
VR - Voltametria de Redissolução
VRA - Voltametria de Redissolução Anódica
VRAPD - Voltametria de Redissolução Anódica De Pulso Diferencial
VROQ - Voltametria de Redissolução Onda Quadrada

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Petróleo

Petróleo (do latim *petroleum*, *petrus*, pedra e *oleum*, óleo, "óleo da pedra", ou de qualquer substância oleosa), no sentido de óleo bruto, é uma substância oleosa, homogênea inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom - castanho (MINADEO, 2002). Suas características variam de acordo com o campo e sua origem. Pode também ser definido como uma mistura de ocorrência natural e que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos .

A alta proporção de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição. A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreendem alcanos de cadeia normal, ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (nafteno-aromático) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos de alto peso molecular, compreendendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim precipitam com n-hexano.

O petróleo e seus derivados são responsáveis pelo fornecimento de energia para o mundo moderno. Além de serem usados como matéria-prima em uma grande variedade de substâncias químicas e polímeros (SYCHRA *et al.*, 1981).

O petróleo brasileiro é considerado pesado e, portanto, de 25% a 40% do resíduo passa por craqueamento e 3% do petróleo não é

aproveitado por não existir técnica ambiental e economicamente viável. Para este percentual não processado contém geralmente, um alto conteúdo de metais (SALAZAR *et al.*, 2004; SAITOH *et al.*, 2001; ROLDAN *et al.*, 2004).

A presença de metais como, cobre, chumbo, cádmio, vanádio, níquel, ferro, cobalto, entre outros são encontrados em produtos de petróleo, incluindo a gasolina (STEVEN *et al.*, 1997). Em grandes concentrações esses metais podem afetar o processo e o sistema econômico do combustível, devido à formação de precipitados.

As emissões veiculares e a presença de elementos tóxicos em combustíveis (contaminação de metais pesados) aparecem como grandes causadores da poluição ambiental e têm despertado grandes preocupações em relação à saúde humana (STEVEN *et al.*, 1997).

A determinação desses elementos em produtos de petróleo, especialmente nas frações oriundas de destilação atmosférica, é, portanto, um assunto de grande interesse. Tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também do ponto de vista científico, pois estimula o desenvolvimento de pesquisas visando, a possível separação dos metais, como também o conhecimento do seu conteúdo.

1.2 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído de mistura complexa de hidrocarbonetos (normalmente 4 a 12 átomos de carbono), e em menor quantidade por produtos oxigenados, compostos de enxofre, de nitrogênio e compostos metálicos em baixas concentrações. É classificada como carburante por possuir elevada volatilidade, a qual apresenta-se na forma de um líquido inflamável e de odor característico. No Brasil, encontram-se no comércio, atualmente, vários tipos de gasolina (SILVA, 2004):

- Gasolina pura (ou gasolina tipo A) – este tipo de gasolina é restrito à produção das refinarias de petróleo e entregue, diretamente, às

companhias distribuidoras, constituindo-se basicamente, de uma mistura de naftas.

- Gasolina tipo B – esta gasolina é obtida pela adição do composto metil-terc-butil-eter (MTBE) à gasolina tipo A.
- Gasolina tipo C – este produto é encontrado no mercado para comercialização nos postos revendedores e é utilizado em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Ela é preparada pelas companhias distribuidoras pela adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo A. Neste tipo de gasolina, o teor de AEAC é regulamentado pelo governo, através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.
- Gasolina Premium – além de aditivos, esse tipo de combustível contém maior octanagem. A gasolina Premium foi especialmente desenvolvida para usuários de carros com motores de última geração e de alta taxa de compressão, com sistemas inteligentes de injeção e ignição, projetados para ter um índice de octano acima dos padrões regulares. Ela permite aos motores de última geração atingirem todo o seu potencial, com maior economia e proteção.
- Gasolina verde – é preparada para apresentar alta octanagem e alto índice de desempenho, além de outras características especiais. Este combustível é produzido para uso exclusivo em aeronaves que possuem motor de ignição por centelha.
- Gasolina Padrão – é um tipo de gasolina produzida especialmente para uso na indústria automobilística, nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamentos e hidrocarbonetos (emissões evaporativas) dos veículos por ela produzidos.

Além do álcool etílico, as companhias distribuidoras costumam adicionar à gasolina tipo A, aditivos que conferem à gasolina algumas características adicionais (dispersantes, detergentes e anticorrosivas). Neste caso, a gasolina tipo C (gasolina que contém álcool) passa a ser chamada de gasolina aditivada. Em países como França, Alemanha e

Estados Unidos (Estado da Califórnia), por exemplo, o uso de gasolina aditivada é obrigatório, devido a preocupações ambientais, uma vez que o combustível aditivado reduz o nível de emissões de poluentes (SILVA, 2004).

A gasolina aditivada é preparada pelas próprias companhias distribuidoras, que a recebem sem aditivos. Sendo que cada empresa desenvolve sua fórmula de aditivo, composto basicamente por um detergente (cuja função é promover a limpeza do tanque, em todo o sistema de alimentação e até nas válvulas de admissão do motor), um dispersante (o qual conduz os resíduos para a câmara de combustão, evitando entupimentos) e por um aditivo anticorrosivo (que possui um componente inibidor de corrosão, protegendo todo o sistema contra a corrosão) (SILVA, 2004).

Em resumo, a gasolina aditivada promove economia de combustível, limpeza do motor, melhor desempenho, maior proteção contra corrosão e redução na emissão de poluentes.

1.3 Biodiesel

Um novo produto, que tem recentemente merecido bastante atenção, é o chamado biodiesel, que é um combustível alternativo produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais.

Segundo a Lei nº 11.097/2005, o biodiesel pode ser classificado como qualquer “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro corresponde ao “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”, conforme o Regulamento Técnico nº 4/2004, anexo a Resolução nº 42/2004 da ANP. Essa mistura de ésteres é resultante da

transesterificação de triglicerídeos, que compõem o óleo, com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol.

A utilização do biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais.

Em termos ambientais o biodiesel é altamente competitivo frente a alternativas para redução de poluição, pois não gera aumento nas emissões, visto que as oleaginosas absorvem o CO₂ enquanto crescem.

Como vantagens econômicas têm-se o surgimento de um novo mercado, a possibilidade da redução das importações de petróleo e diesel refinado, maior base tributária, agregação de valores as matérias primas (oleaginosas, cana de açúcar), entre outros.

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois gera postos de trabalho, especialmente no setor primário.

Como desvantagens, podemos mencionar problemas na injeção do combustível ocasionada pela maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral.

1.4 Microemulsões

O termo microemulsão foi introduzido na década de 40 por Hoar e Schulman para definir um sistema fluido e translúcido obtido pela titulação até o ponto de clarificação de uma emulsão simples com um álcool de cadeia média como o hexanol ou o pentanol (HOAR e SCHULMAN, 1943). No ponto de clarificação não foi necessária agitação e uma dispersão transparente foi formada espontaneamente. Estes pesquisadores observaram através de microscopias eletrônicas, que as dispersões transparentes formadas eram constituídas de microglóbulos de óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), cercadas por um filme interfacial misto de emulsionante e co-emulsionante (álcool). O tamanho dos glóbulos variava de 100 a 600 nm, significativamente menores que os da emulsão simples inicial, justificando seu aspecto transparente e o

termo microemulsão (Figura 1). Danielsson e Lindman (1981) descreve que as microemulsões são soluções líquidas, opticamente isotrópicas e termodinamicamente estáveis, compostas de água, óleo e tensoativo e esta definição tem sido a mais aceita (DANIELSSON e LINDIMAN, 1981).

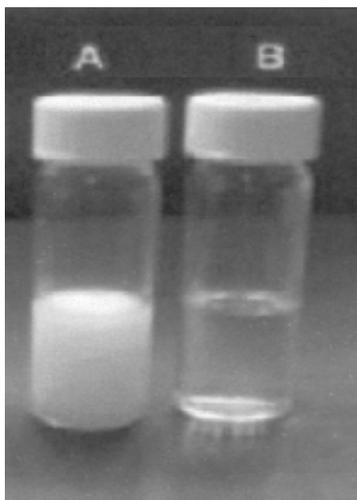


Figura 1 - Fotografia mostrando o aspecto de uma emulsão simples do tipo O/A (A) em comparação com uma microemulsão simples O/A (B).

Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, formadas por duas fases líquidas, nas quais uma geralmente consiste de uma solução aquosa contendo uma mistura de surfactantes e eletrólitos e a outra, uma fase orgânica. Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente constante de milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfactantes na interface entre os dois líquidos. Em função da natureza do sistema as gotículas têm distribuição de tamanho entre 100 a 1000 Å (OLIVEIRA *et al.*, 2004; FORMARIZ *et al.*, 2005; MENDONÇA *et al.*, 2003), gerando conseqüentemente uma grande área interfacial. Apesar da denominação "micro", o sistema envolve gotículas com tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente. Por essa razão, outras denominações, como "submicroemulsão" e

“nanoemulsão” têm sido utilizadas para designar esse sistema (BENITA,1998).

As características fazem das MEs sistemas químicos adequados do ponto de vista analítico. No caso das emulsões, o sistema formado possui estabilidade limitada resultando em separação dos componentes imiscíveis. Porém a homogeneidade desses sistemas pode eventualmente ser mantida por meios mecânicos (agitação dos componentes). As emulsões, na maioria das vezes também são opacas ou de transparência limitada e não necessariamente opticamente isotrópicas. Na Tabela 1 podemos ver as principais diferenças entre MEs e emulsões. (MIGUEL, 2008)

Tabela 1: Principais diferenças entre microemulsões e emulsões

EMULSÃO	MI CROEMULSÃO
Instáveis, com separação de fases	Termodinamicamente estáveis
Gotículas de tamanho relativamente grande (1-10 μm)	Agregados pequenos (da ordem de poucas dezenas de nanômetros)
Sistemas relativamente estáveis	Sistemas altamente dinâmicos
Área interfacial moderadamente grande	Grande área interfacial
Pouca quantidade de tensoativo é necessária	Grande quantidade de tensoativo é necessária

1.4.1 Estrutura

Microemulsões são sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Dentre estas podem se destacar dois tipos: as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua (Figura 2-a); e as microemulsões água em óleo (A/O) ou

microemulsão reversa que consiste de domínios aquosos (denominados micela reversa) dispersos em uma fase óleo contínuo (Figura 2-b) (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

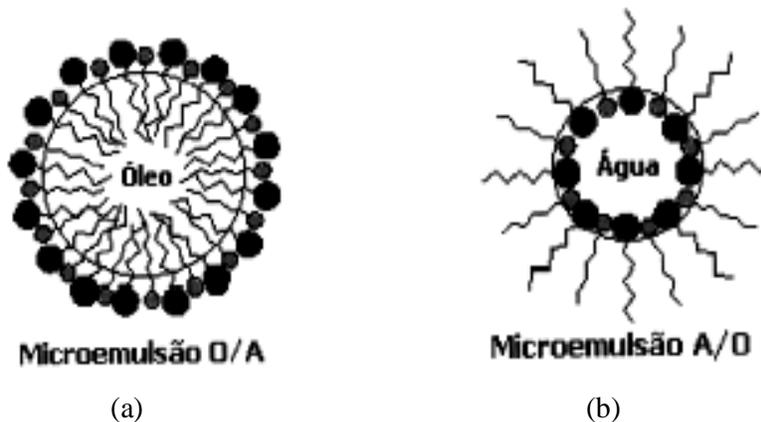


Figura 2: Tipos de microemulsão: (a) microemulsão óleo em água – O/A e (b) microemulsão água em óleo – A/O.

1.4.2 Aplicações

Desde a sua descoberta, as microemulsões vêm se destacando em pesquisas, devido à sua importância científica e tecnológica. As indústrias, bem como pesquisas, vêm estudando o seu uso e a sua aplicação de inúmeras formas, pois estas apresentam características muito importantes como: tensão superficial muito baixa, grande área superficial, estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar substâncias inicialmente imiscíveis (PAUL e MOULIK, 2001).

As principais aplicações das microemulsões exploram o fato de conterem um alto teor de surfactantes, fato este, utilizado na recuperação de petróleo. Neste caso as microemulsões são injetadas no reservatório com o objetivo de liberar surfactantes para as interfaces entre petróleo e rochas reduzindo a tensão interfacial e promovendo assim um melhor deslocamento do petróleo para a superfície (PAUL e MOULIK, 2001).

1.4.3 O uso de Microemulsões na determinação de metais

Até pouco tempo atrás, o uso de microemulsões para determinações analíticas em combustíveis, era realizado apenas pela técnica espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (SOUZA *et al.*, 2008). Entretanto, muito recentemente, as técnicas eletroanalíticas mais especificamente as técnicas de pré-concentração, têm sido também estudadas, cujos resultados são bastante promissores (CARDOSO *et al.*, 2007; MIGUEL, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2004; MUÑOZ, 2006;). Estes primeiros estudos mostram a determinação de chumbo e cobre em microemulsões de gasolina (CARDOSO *et al.*, 2007) e chumbo em querosene e óleo lubrificante em meio microemulsionado (MIGUEL, 2008), usando eletrodo de filme de bismuto por voltametria de redissolução (VR) no modo onda quadrada. Entretanto, os resultados mostram que o eletrodo apresenta limitações quanto ao tipo de analito.

Apesar do sucesso do eletrodo de bismuto, o uso do eletrodo de filme de mercúrio continua sendo muito grande, principalmente, devido a maior aplicabilidade, melhor resolução e simplicidade do seu uso. Por outro lado, uma das principais justificativas do uso do eletrodo de bismuto é a substituição do material do filme, devido à toxicidade do mercúrio. Entretanto, os eletrodos de mercúrio são, de longe, os mais adequados analiticamente em todos os aspectos. Além disso, a pequena quantidade de mercúrio usada nos filmes e o fato do preparo do eletrodo ser através da solução de sal de mercúrio tornam este eletrodo bem menos tóxico, potencialmente, do que o eletrodo de gota de mercúrio. Vários trabalhos e procedimentos continuam sendo avaliados para diferentes metais e muitos tipos de matrizes usando o eletrodo de filme de mercúrio (BOGUSŁAW, 2006; ROBERT *et al.*, 2008; ROBERT *et al.*, 2008; MALGORZATA, *et al.*, 2008).

Nestes procedimentos, os metais são pré-concentrados em uma etapa que antecede a determinação voltamétrica e muitas vezes os resultados têm sido comparados com os obtidos pela técnica espectrometria de absorção atômica (EAA) com bons níveis de

corroboração. Apesar do grande número de trabalhos com aplicações do uso de eletrodos de filme de mercúrio para a determinação de metais, a aplicação deste eletrodo para determinação de metais em combustíveis automotivos ainda não foi verificado.

Em combustíveis, a presença de metais normalmente ocorre em baixas concentrações, dessa forma, é necessário o uso de técnicas com grande sensibilidade para estas determinações (SOUSA *et al.*, 2008). Apesar da importância dos métodos eletroanalíticos para determinação quantitativa de metais, principalmente utilizando técnicas de redissolução anódica e adsortiva, existe ainda um número relativamente pequeno de trabalhos sobre quantificação destes metais em combustíveis derivados de petróleo (OLIVEIRA *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2004; BERGAMINI *et al.*, 2006).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidas técnicas voltamétricas devido ao baixo custo, alta sensibilidade e considerável seletividade, principalmente com uso de agentes complexantes na superfície do eletrodo de trabalho. Por outro lado, o fato de não ter sido encontrado na literatura consultada trabalhos envolvendo determinação de metais em microemulsão utilizando eletrodos de filme de mercúrio, motivou o presente estudo.

1.5 Metais Traços em Combustíveis

A expressão “metais pesados”, mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida. Devido à concentração, outras denominações têm sido consideradas como mais adequadas, tais como, “metais-traço,” elementos-traço, “microelementos”, entre outros. Metal pesado tem sido conceituado como o grupo de elementos que ocorre em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 1g cm^{-3} (SILVA, 2004; ADRIANO, 1986).

As fontes mais comuns de metais traços no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleos, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos

urbanos e industriais. Cerca de 95% Hg, 90% Cd, 33% Pb e 27% Zn são perdidos na forma de gases e particulados quando queimados (SILVA, 2004).

As substâncias tóxicas aumentam diariamente no ambiente, devido às atividades humanas poluentes. A difusão rápida dos metais traços como contaminantes ambientais, continua sendo um dos principais motivos da especial atenção para o desenvolvimento de metodologias para determinação destes elementos, a níveis de traço e subtraço (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Muitos metais, como cobre, chumbo, cádmio, vanádio, níquel, alumínio, ferro, cobalto, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes da indústria de petróleo, inclusive os biocombustíveis e a gasolina. Em grandes concentrações, estes metais podem afetar o processo e o sistema econômico do combustível. A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também por ser uma das fontes mais comuns de metais traços no ambiente. Por outro lado, a reatividade desses elementos está também ligada à qualidade dos combustíveis. Adicionalmente, a presença de metais traços em combustíveis é normalmente indesejável, pelo fato deles estarem, provavelmente, relacionados com a decomposição e o pouco desempenho do combustível, levando à corrosão do motor e formação de precipitados (SILVA, 2004).

O conhecimento dos teores destes metais também é um aspecto relevante nos estudos que envolvem a qualidade e a estabilidade do biodiesel (KNOTHE e DUNN, 2003; KNOTHE, 2007), como também na padronização e a garantia de qualidade são fatores chave para a introdução e comercialização deste biocombustível (PRANKL, 2000; PRANKL *et al.*, 2004).

Muitos metais traços presentes nos produtos resultantes da incineração de resíduos urbanos têm efeitos bem definidos sobre a saúde, o que tem sido demonstrado em muitos estudos envolvendo exposição de

populações (TAVARES e CARVALHO, 1992). Muitos destes metais são carcinogênicos, tendo ainda um vasto espectro de efeitos neurológicos, hepáticos, renais, sendo alguns deles devastadores, quer para os seres humanos como para outros seres vivos. Os elementos arsênio, cádmio, berílio e chumbo são carcinogênicos; o arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e vanádio são neurotóxicos; enquanto outros apresentam toxidez aguda para a vida aquática (zinco, cobre e mercúrio) (LOCATELLI e TORSI, 2001; CANTANHEDE e FERREIRA, 1989).

Devido aos vários aspectos que justificam a relevância de estudos sobre metodologias para metais pesados, a química analítica tem um papel fundamental na busca contínua de procedimentos adequados às diferentes matrizes. Os combustíveis são amplamente conhecidos como fontes de metais pesados, natural ou provenientes de aditivos. A otimização de metodologias voltadas para esse tipo particular de matriz é um assunto relevante e de interesse atual, no Brasil e em todo o mundo.

No presente trabalho, dois metais (Cu (II) e Pb (II)) são estudados, utilizando procedimentos eletroanalíticos para suas determinações, em nível de traços em gasolina e biodiesel.

1.5.1 Cobre

O cobre é um elemento essencial para o organismo, mas é também tóxico em concentrações elevadas. Entretanto, a intoxicação por cobre é muito rara. Estudos já mostraram que consumir cobre em uma quantidade adequada ($50\mu\text{g Kg}^{-1}$ dia) durante a gravidez é importante para o bom desenvolvimento cerebral do bebê (PORTAMAN, 1970). A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão, além da chamada "doença de Wilson" que é causada pelo acúmulo de cobre nos tecidos (SILVA, 2004).

As atividades humanas responsáveis pela introdução de cobre na água são: corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas,

algicidas, fungicidas usados na preservação da madeira e indústria de mineração e fundição.

1.5.2 Chumbo

O chumbo, como outros metais traços, produz envenenamento enzimático. Interfere nas reações químicas essenciais nos organismos vivos. Dentre os metais, o chumbo é um dos contaminantes ambientais mais comuns em consequência do seu largo emprego industrial. Destacam-se, entre outras, a indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica. O chumbo possui efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função fisiológica já identificada no organismo (MOREIRA *et. al.*, 2002). Este metal, afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, causando danos crônicos, tais como hematológicos e neurológicos, em níveis antes considerados seguros (TSALEV e ZAPRIANOV, 1985). O chumbo é um metal cumulativo, sendo uma de suas principais vias de absorção o trato gastrointestinal, onde é absorvido, em média, 10% do chumbo ingerido (ATSDR, 1999). A absorção do chumbo é influenciada pelas variações individuais fisiológicas e patológicas, entre outras. A deficiência de nutrientes como cálcio, ferro, fósforo e proteínas aumentam a absorção do chumbo (ATSDR, 1999; ATSDR, 1992; SAYRAN e ZENZ, 1994).

1.6 Métodos Eletroanalíticos

A eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando ele está tomando parte de uma célula eletroquímica (BARD e FAULKNER, 1980). As técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e uma abundância de informações como: estequiometria, velocidade de transferência de carga interfacial e de massa, entre outras, que caracterizam e descrevem eletroquimicamente determinados sistemas.

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado. Ocorre em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho, feita durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica. Esta possui três eletrodos, sendo um deles um eletrodo de trabalho, um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência) e o eletrodo auxiliar. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (CHRISTIAN e GARY, 1986).

1.6.1 Voltametria de Redissolução Anódica - VRA

Métodos de redissolução, particularmente métodos de redissolução anódica estão cada vez mais difundidos como alternativas para técnicas espectroscópicas na determinação de metais, devido à capacidade de avaliar concentrações em nível traço usando uma instrumentação relativamente mais barata. Um ponto atraente é que, em princípio, os métodos de redissolução permitem o estudo da especiação do metal completa ou parcial, dependendo da complexidade do sistema (SANNA *et al.*, 2000).

Um procedimento eletroanalítico freqüentemente usado para a determinação de metais em nível traço é a voltametria de redissolução anódica. O limite de detecção (LD) atingido pela técnica está na faixa de ppb para vários metais (OLIVEIRA, 2004). A grande sensibilidade da técnica está relacionada à sua etapa de pré-concentração, em que as espécies metálicas são acumuladas na superfície do eletrodo de trabalho (PALCHETTI *et al.*, 2005). A pré-concentração ocorre pela redução dos íons metálicos ao seu estado elementar. Nesta etapa, aplicam-se

potenciais bastante redutores para tornar possível o rompimento de ligações entre a espécie de interesse e possíveis agentes quelantes. Em seguida a espécie, pré-concentrada é redissolvida para a solução pela aplicação de uma varredura anódica de potencial, onde as espécies pré-concentradas são oxidadas. A corrente elétrica é o sinal analítico utilizado para se quantificar a espécie de interesse, conforme mostra a Figura 3 (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

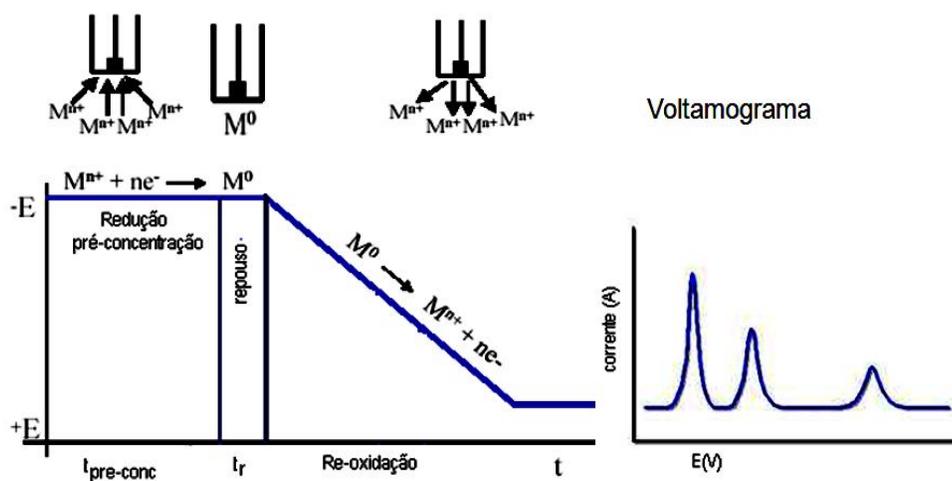
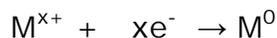
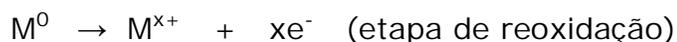


Figura 3: Voltamograma característico das etapas de redissolução.

Neste processo de acumulação as espécies metálicas são reduzidas na superfície de eletrodos de trabalho pela aplicação de um potencial de redução em um intervalo de tempo pré-estabelecido.



Na varredura de potencial subsequente, na região correspondente à oxidação, a corrente anódica resultante apresenta relação linear com a concentração do metal em uma faixa ampla de análise (OLIVEIRA *et al.*, 2004).



A voltametria de redissolução anódica é uma técnica bastante sensível para muitos metais e oferece análise de baixo custo de multielementos (LOCATELLI *et al.*, 2000), entre os quais podemos

destacar os metais zinco, cádmio, chumbo e cobre. Porém, durante os últimos 20 anos a voltametria de redissolução anódica tem sido a técnica mais usada em análise de traços de metais em água potável. Para os íons metálicos Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) é comum o uso da técnica voltametria de redissolução anódica pulso diferencial (VRAPD), utilizando um eletrodo de filme de mercúrio (EFM) como eletrodo de trabalho (OLIVEIRA *et al.*, 2004; OTHMAN, 2003).

A sensibilidade requerida nas técnicas VR é atribuída à etapa de pré-concentração. De modo geral, os íons presentes na amostra são eletroquimicamente extraídos da mesma pelo eletrodo de mercúrio (como um filme metálico em um eletrodo sólido ou como um sal na superfície do eletrodo). O potencial de deposição pode ser ajustado para que ocorram transferências de elétrons tão rapidamente quantos eles são transportados para a superfície do eletrodo, por isso é necessário que a solução seja agitada. A seleção correta dos potenciais de deposição pode ser feita com base nos voltamogramas os quais podem ser obtidos para íons metálicos de interesse em solução (RAMOS, 2002).

Alguns métodos de redissolução sejam por voltametria de redissolução anódica (VRA), voltametria de redissolução onda quadrada (VROQ) ou poteciometria (análise de redissolução potenciométrica - ARP) são mostrados na literatura para determinação de metais em microemulsão de combustível (CARDOSO *et al.*, 2007).

Para o presente trabalho foi realizado um estudo e comparativo entre a técnica voltametria de redissolução utilizando o modo Varredura linear (VL) e o modo diferencial de pulso (DP). O modo diferencial de pulso apresentou-se muito mais adequado nos testes preliminares que o modo varredura linear, sendo utilizado para a determinação de metais em microemulsões de combustíveis.

1.6.1.1 Eletrodo de filme de mercúrio - EFM

Um dos eletrodos de trabalho mais utilizados nas análises envolvendo métodos voltamétricos é o eletrodo de gota pendente de

mercúrio (EGM). Este eletrodo apresenta vantagens tais como superfície renovável e reproduzível, alto sobrepotencial para evolução de hidrogênio e habilidade para dissolver muitos metais. Sua ampla utilização pode ser explicada por uma seqüência de propriedades físico-químicas favoráveis, dentre as quais podem ser citadas, a uniformidade da área da gota; a área geométrica igual à área superficial; facilidade na renovação da gota de mercúrio; um maior intervalo de potencial de redução; maior estabilidade das espécies reduzidas na superfície da gota, formando amálgamas com o mercúrio, dentre outras. Entretanto, algumas desvantagens do EGM podem ser citadas, como a toxicidade deste metal para o ser humano; uma baixa relação área superficial/volume; instabilidade da gota em relação ao fluxo de solução e a pequenas variações de temperatura. Tais desvantagens têm impulsionado o desenvolvimento de eletrodos alternativos ao gotejador de mercúrio, para análises voltamétricas (SERAFIM, 2008).

O uso de mercúrio metálico para detectar íons de metais pesados tóxicos é um assunto bastante discutido devido a sua alta toxicidade, estabilidade e volatilidade (SHERIGARA *et al.*, 2007).

Nas últimas cinco décadas, vários trabalhos sugeriram a substituição de mercúrio por outros materiais tais como, ouro, platina, irídio, diferentes modificações de carbono e outros. Mas nenhum deles mostrou comportamento mais favorável analiticamente, como o eletrodo de mercúrio (ZHU *et al.*, 2007). No entanto, o eletrodo de filme de mercúrio (EFM) vem sendo bastante utilizado em análises voltamétricas nos últimos anos como uma forma alternativa e menos tóxica para substituir o eletrodo de gota pendente (EGM).

O eletrodo filme de mercúrio consiste em uma camada muito fina de mercúrio eletrodepositado em um eletrodo sólido convencional, como ouro, platina, grafite ou carbono vítreo. Este tipo de eletrodo oferece algumas vantagens em relação ao EGM como uma elevada relação área superficial/volume, propiciando uma maior concentração de metal no amálgama durante a etapa de deposição, levando a uma elevada

sensibilidade. Adicionalmente, este tipo de eletrodo pode sofrer agitação vigorosa ou ser acoplado a sistemas em fluxo, ampliando sua aplicabilidade em análises de traços.

A aplicação de EFM *in situ* ou *ex situ* produzidos em carbono vítreo para quantificar traços de metais pesados utilizando voltametria de redissolução anódica são bastante difundidos, seja para análise de solo, água, combustíveis ou análise de sulfito em alimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2004; SHERIGARA *et al.*, 2007; OTHMAN, 2003; MONTERROSO *et al.*, 2004; DINÇKAYA *et al.*, 2007; BOGUSŁAW, 2006; ROBERT *et al.*, 2008; MALGORZATA *et al.*, 2008).

O procedimento usual para a preparação do EFM ocorre através da redução da espécie Hg(II) para Hg em um substrato condutor. Neste trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como substrato, este é preferido devido a sua inércia química e baixa porosidade.

Os EFMs são geralmente usados somente para voltametria de redissolução anódica, pois potenciais mais positivos promovem a dissolução do filme. Estes eletrodos são úteis quando uma sensibilidade maior é desejada. A alta sensibilidade é explicada porque somente uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de um amálgama muito concentrado durante a etapa de deposição (RAMOS, 2002).

1.7 Contribuição do Presente Estudo

As metodologias mais utilizadas para determinação de metais em diversos tipos de matrizes envolvem técnicas eletroanalíticas, principalmente a voltametria nos seus diferentes modos, onde as técnicas de pré-concentração (Voltametria de Redissolução) (AHMAD *et al.*, 1991; CECCON *et al.*, 1999; GUINON *et al.*, 1988; TAKAYA, 2000; OLIVEIRA e OKUMURA, 2002; POURNAGHI-AZAR e ANSARY-FARD, 1998) destacam-se por serem mais sensíveis e, também, como alternativa às técnicas espectroscópicas. Porém, a determinação de metais em nível de traços em

combustíveis por metodologias eletroanalíticas é bastante escassa na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2002), principalmente, devido a necessidade de tratamento da amostra, para proporcionar um meio iônico adequado (SOUSA *et al.*, 2008). Por outro lado, o pré-tratamento de amostras, também pode causar contaminação dos brancos, mesmo com o uso de reagentes ultrapuros.

A necessidade do meio com um significativo teor iônico estimulou a idéia do uso de microemulsões, que é um meio avaliado satisfatoriamente para a realização de medidas eletroquímicas. Especialmente em combustíveis, devido à dificuldade da sua análise direta, por causa da sua volatilidade, baixa viscosidade, corrosividade e imiscibilidade com a água.

Esse trabalho visa utilizar uma microemulsão como alternativa para determinação de metais em combustíveis sem tratamento da amostra (CARDOSO *et al.*, 2007). A presença de metais em combustíveis, normalmente ocorre em baixas concentrações, sendo necessário o uso de técnicas com grande sensibilidade para estas determinações (MARTINIANO *et al.*, 2007).

Neste trabalho foi utilizado um procedimento de preparo do EFM conhecido na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Este procedimento é aplicado para métodos onde os metais zinco, cádmio, chumbo e cobre são determinados simultaneamente em álcool combustível (OLIVEIRA *et al.*, 2004), e aplicado também para determinação de compostos de enxofre em amostras de gasolina (SERAFIM e STRADIOTTO, 2008).

1.8 Determinação de metais em microemulsões de combustíveis

Poucos trabalhos são encontrados na literatura para determinação de metais em amostras de microemulsão de combustíveis, mesmo considerando as diferentes metodologias (voltametria e

espectrometria de absorção atômica). Neste item, apresenta-se uma revisão da literatura sobre o assunto.

SOUSA *et al.*, 2008 desenvolveram um estudo usando planejamento experimental para otimizar uma metodologia para determinação direta de cobre em gasolina por espectrometria de absorção atômica utilizando forno de grafite. As variáveis estudadas foram: temperatura de pirólise, temperatura de atomização e volume da amostra. Uma superfície de resposta foi construída apresentando condições ótimas para temperatura de pirólise em 800° C, temperatura de atomização de 2500° C e volume de amostra de 30 µL. As concentrações de cobre encontradas na gasolina foram do intervalo de 3, 65 a 16,21 µg L⁻¹ com limite de detecção em torno de 0,65 µg L⁻¹ e de quantificação de 1,9 µg L⁻¹. As análises foram comparadas com uma metodologia aplicada em microemulsão de gasolina.

CARDOSO *et al.*, 2007, propuseram um método voltamétrico para a determinação de Cu(II) e Pb(II) em gasolina, usando uma solução de três componentes (gasolina : propan-1-ol : água, 25:60:15 v/v/v). HNO₃ foi adicionado à solução para atuar como eletrólito suporte e permitir o uso de padrões inorgânicos para calibração, já que normalmente, nessa matriz, as espécies desses analitos estão presentes na forma metalo-orgânica. Uma varredura anódica foi utilizada para a determinação seqüencial de Cu(II) e Pb(II). Na primeira varredura, a corrente relativa ao Cu(II) foi medida a +104 mV usando eletrodo de carbono vítreo (GCE) e, em uma segunda corrida, medindo o Pb(II) em - 470 mV usando um filme de bismuto depositado na superfície do GCE. O método permitiu um limite de quantificação de 1.7×10^{-9} mol L⁻¹ de Cu e 1.4×10^{-10} mol L⁻¹ de Pb que emprega um tempo de acumulação de 1500s. Testes de recuperação dos analitos usando soluções de três-componentes preparadas com amostras de gasolina comerciais proporcionaram recuperações de Cu e Pb de $97 \pm 8\%$ a $102 \pm 5\%$.

AUCÉLIO *et al.*, 2004, desenvolveram um método baseado em espectrometria de absorção atômica para a determinação de vanádio em

diesel e frações de asfalteno. Para evitar perdas do analito do metal em nível de traços, na gama de $\mu\text{g L}^{-1}$ presente em amostras de soluções orgânicas, e diesel, o sistema foi estabilizado com o uso de microemulsões misturando a amostra com propan-1-ol e solução de ácido nítrico. A fração sólida de asfaltenos é separada e dissolvida em diclorometano antes de misturá-la com o propan-1-ol e solução de ácido nítrico. Atomização bem como o modificador foi usada. Para diesel, poderiam ser usadas soluções analíticas aquosas para calibração. Para asfalteno, foi executada calibração com soluções analíticas preparadas com diclorometano + propan-1-ol + meio de ácido nítrico, comparadas com solução de padrão inorgânica. Medidas lineares na faixa de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ foram observadas, bem como um limite de detecção de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para diesel e asfalteno, respectivamente, com bons níveis de recuperação.

BRANDÃO *et al.*, 2006, propuseram um procedimento para a determinação de As em diesel, gasolina e nafta em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ por GFAAS. Estabilização da amostra foi alcançada pela formação de uma solução de três componentes preparada pela mistura apropriada de volumes da amostra, propan-1-ol e solução aquosa de ácido nítrico. Esta mistura resultou em um estado médio de uma fase, indefinidamente estável. Não foram observadas mudanças nos sinais do analito em vários dias de análise das amostras, provando habilidade na estabilização a longo prazo. O uso do modificador convencional (Pd) e permanente (Ir) foi investigado e o modo convencional foi preferido. Deste modo, a calibração usando soluções analíticas aquosas era possível, desde que fosse observada mesma sensibilidade na microemulsão investigada usando HNO_3 0,2% v/v. Coeficientes de correlação maiores que 0.999 e uma massa característica de As de 22 pg L^{-1} foram observadas. Recuperações das amostras ($n=4$) de $98 \pm 4\%$, $99 \pm 3\%$ e $103 \pm 5\%$, e limites de detecção nas amostras originais de 1.8, 1.2 e $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ para diesel, gasolina e nafta, respectivamente foram obtidos. A validação foi efetuada pela análise de um jogo de amostras comerciais através de procedimentos

comparativos independentes. Nenhuma diferença significativa foi detectada (Teste de Student, $p < 0.05$).

WEI e DU em 1998, desenvolveram um novo método para a determinação espectrofotométrica de naftenato de níquel em uma microemulsão de gasolina. PAN reage com níquel (II) formando um complexo vermelho com composição 1:2 (metal - ligante) níquel(II)-PAN e absorção máxima de 568 nm. Podem ser determinados naftenato de níquel em gasolina com PAN em uma microemulsão, com pH 3,0 ~ 10,0 com uma absorvidade molar de $4,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A lei de Beer foi obedecida até 0.8 mg L^{-1} de níquel(II) no sistema de microemulsão. A interferência de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pode ser eliminada, adicionado 0,5 mL de uma mistura de agente mascarante. O método é rápido, simples e altamente seletivo.

PIERRE *et al.*, 2002, propuseram a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina usando vaporizador eletrotérmico para introdução da amostra em plasma acoplado a espectrômetro de massa. As amostras foram preparadas em duplicatas e diluídas com soluções surfatantes (Triton X – 100) após tratamento com ácido nítrico. Em forma de emulsão, as amostras foram pré-concentradas em tubo de grafite e para calibração foi usado um padrão aquoso em emulsão purificada de gasolina. Seis amostras de diferentes regiões (Estados) foram analisadas e as concentrações encontradas foram em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo os limites de detecção encontrados de 0,22; 0,02; 0,38 e 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, Mn, Ni e Sn, respectivamente.

CAMPOS *et al.*, 2002, descreveram um procedimento para a determinação de Cu, Fe, Pb, e Ni em gasolina por espectrofotometria de absorção atômica com atomizador eletrotérmico usando solução com três componentes. A amostra foi inicialmente estabilizada com três componentes em solução: água, gasolina e n-propanol. Para determinação de Pb e Fe, paládio e nitrato de magnésio mostraram-se eficientes como modificadores, diferentemente do caso de Cu e Ni que foram analisados sem a presença de modificadores. Concentrações em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$

desses metais foram determinados com limites de detecção de 0,4; 3,0; 0,8 ; 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre, ferro, níquel e chumbo, respectivamente.

CARDARELLI *et al.*, 2004, desenvolveram um método simples e rápido para determinação de chumbo em gasolina em forma de emulsão por espectrofotometria de absorção atômica em chama (FAAS). A emulsão (água-óleo) foi estabilizada com solvente orgânico propan-2-ol ou com uma mistura de etanol e um agente surfatante. Segundo os autores a emulsão preparada com propanol-2 obteve melhor sensibilidade. O teor de chumbo encontrado foi na faixa de 430 a 496 mg L^{-1} e o limite de detecção para este metal foi de 0,07 mg L^{-1} . Os resultados obtidos apresentaram boa reprodutibilidade e a precisão do método foi considerada satisfatória.

MIGUEL em 2008 desenvolveu um método para determinar chumbo em querosene e óleo lubrificante em meio microemulsionado com propan-1-ol e butan – 1 – ol, respectivamente utilizando voltametria de redissolução anódica com varredura de onda quadrada usando filme de bismuto. Amostras certificadas foram usadas para os testes de recuperação com valores recuperados de 98 e 100% respectivamente. Os resultados foram confirmados por análises das mesmas amostras por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

1.9 Determinação de Metais Utilizando Eletrodo de Filme de Mercúrio

A eficiência na especiação de metais pesados, utilizando eletrodos modificados por filme de mercúrio, tem sido um fator estimulante para aplicação destes eletrodos em metodologias eletroanalíticas para a determinação destes metais. Algumas destas aplicações são apresentadas a seguir.

BOND *et al.*, 1997 realizaram pesquisas sobre a eletrodeposição de filmes de mercúrio em eletrodos de grafite originários de refis de lapiseiras de 0,5 mm de diâmetro, sendo investigada a aplicabilidade destes sensores para chumbo e cádmio, obtendo-se limites de detecção

na ordem de ng mL^{-1} . Os resultados obtidos para estes eletrodos foram comparados aos resultados obtidos utilizando-se carbono vítreo, apresentando alta qualidade na eficiência destes novos sensores, com a vantagem do baixo custo dos substratos de grafite.

SCHIAVON em 1991 estudou a determinação de cobre e chumbo em eletrodos de carbono vítreo, modificados por filmes de mercúrio, utilizando uma membrana de troca iônica acoplada à superfície do eletrodo. As membranas estudadas neste trabalho foram do tipo catiônica (Nafion 117) e aniônica (Tosflex IE SA48), sendo estas previamente imersas em solução de eletrólito suporte HClO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, visando uma pré-concentração deste eletrólito na membrana. Após esta etapa, estes dispositivos foram empregados na determinação de chumbo e cobre em matrizes livres de água por voltametria de redissolução anódica utilizando-se a modalidade de pulso diferencial. Os melhores resultados foram obtidos usando-se a membrana do tipo aniônica Tosflex, uma vez que a membrana catiônica apresentou efeitos de memória associados ao bloqueio dos íons metálicos, devido aos processos de troca iônica que ocorrem durante a etapa de redissolução. Para esta nova metodologia foram obtidos limites de detecção nos valores de $3,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ para os íons cobre e $3,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ para os íons chumbo.

CARAPUÇA *et al.*, 2004, realizaram a determinação simultânea de cobre e chumbo em água do mar, utilizando um eletrodo de filme de mercúrio, pela técnica voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Após a otimização da melhor concentração de tiocianato para o depósito do filme de mercúrio, os autores encontraram limites de detecção nos valores de $1,5 \times 10^{-8}$ e $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para chumbo e cobre, respectivamente, em amostras de água do mar certificada.

MALEKI *et al.*, 2007, utilizou eletrodo filme de mercúrio para a determinação de atrazina em amostras de terra. Neste trabalho, os autores depositaram o filme de mercúrio na presença de tiocianato, utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsortiva no intervalo

de 0,50 a 60,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ o que resultou em um limite de detecção de 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$.

OLIVEIRA *et al.*, 2004, realizaram a determinação simultânea dos metais zinco, cobre, chumbo e cádmio em etanol combustível, utilizando eletrodo de filme de mercúrio pela técnica de redissolução anódica. Neste trabalho, os autores depositaram o filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo, em meio de cloreto de lítio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ obtendo limites de detecção da ordem de $4,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $1,9 \times 10^{-8}$, $1,40 \times 10^{-8}$ e $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para zinco, cádmio, chumbo e cobre, respectivamente, sendo estes valores cerca de 100 vezes menores do que os obtidos pela técnica espectrofotométrica.

Embora sejam amplas as aplicações com filme de mercúrio reportadas na literatura, não foram encontrados trabalhos relacionados à quantificação de metais em microemulsões de combustíveis. Este foi um dos principais aspectos que motivaram a realização do presente trabalho.

Capítulo 2

Objetivos

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de microemulsões para determinação de metais em combustíveis (gasolina e biodiesel) pela técnica Voltametria de Redissolução Anódica.

2.2 Objetivos Especificos

- Definir, com base na otimização de procedimentos experimentais, microemulsões adequadas para o presente estudo, testando diversos tipos de combustíveis;
- Otimizar as condições experimentais para obtenção de resposta eletroquímica satisfatória para a determinação de metais em microemulsões modelo;
- Avaliar, estatisticamente, os resultados quanto a precisão, exatidão, limite de detecção e faixa de concentração;
- Aplicar o procedimento otimizado em amostras reais, utilizando microemulsões, e quantificando os metais pesados em amostras de gasolina e biodiesel.

Capítulo 3

***Determinação de Pb (II) em
Microemulsão de Gasolina***

Capítulo 3 – Determinação de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina

3.1 Determinação de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina

Muitos metais, como chumbo, cobre, manganês, bário, ferro, níquel, cádmio, entre outros, são encontrados em derivados de petróleo, incluindo a gasolina, que é uma matriz em estudo neste trabalho. Em grandes concentrações, estes metais podem afetar o processo e o sistema econômico do combustível. A determinação desses elementos é, portanto, um assunto de grande interesse, tanto pela relevância ambiental por considerar as emissões veiculares, como também por ser uma das fontes mais comuns de metais pesados no ambiente.

Na gasolina, os elementos metálicos estão presentes em baixas concentrações, requerendo técnicas sensíveis e, muitas vezes, procedimentos de pré-concentração para determinação dos mesmos.

Dentre os contaminantes ambientais mais comuns, o chumbo se destaca, devido a sua ampla utilização industrial, onde podemos destacar a indústria petrolífera, extrativa, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica, possuindo efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função já identificada no organismo (MOREIRA *et al.*, 2002).

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios

3.2.1.1 Experimentos Voltamétricos

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico BAS, modelo CV-50W interfaceado a um computador para registro dos dados.

A técnica utilizada para determinação do metal Pb foi a VRAPD.

Alguns parâmetros usuais referentes à técnica como amplitude de pulso e velocidade de varredura foram ajustados mediante estudos

prévios assim estabelecidos: amplitude de pulso (Amp) 50 mV e velocidade de varredura (v) de 20 mV s⁻¹.

3.2.1.2 pH - metro

As medidas de pH das soluções de trabalho foram realizadas em um pH-metro digital DIGIMED modelo BMPH-PV, equipado com eletrodo combinado de vidro.

3.2.1.3 Rotatório

A agitação foi realizada empregando um eletrodo rotatório da BAS Rotating Disk Electrode, RDE-I.

3.2.1.4 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células de vidro pirex. O EFM foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina e Ag/AgCl como eletrodo auxiliar e referência respectivamente.

A temperatura durante os experimentos eletroquímicos, foi de 25 ± 1 °C.

3.2.1.4.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de carbono vítreo apresenta propriedades de adsorver compostos orgânicos em sua superfície, além de ser um substrato inerte, possibilitando o estudo de processos eletródicos isolados do composto orgânico adsorvido, permitindo também a aplicação analítica, como eletrodo quimicamente modificado.

A modificação da superfície do eletrodo foi realizada de acordo com os procedimentos descritos posteriormente, apresentando uma boa adsorção do filme de mercúrio na sua superfície.

3.2.1.5 Banho Ultra-som

Um banho ultra-som UltraCleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz foi utilizado para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho.

3.2.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados foram de pureza analítica P.A. e a água utilizada no preparo de solução e na limpeza dos materiais de laboratório utilizada foi destilada e posteriormente purificada em um sistema *NANOPURE* modelo 04741 (BARNSTEAD).

3.2.2.1 Soluções Padrão de Metais

As soluções padrão do metal Pb, com concentração de 1000 mg.L⁻¹, de procedência Merck, foram utilizadas como solução estoque. As demais soluções padrões foram preparadas a partir de diluições destas soluções estoque.

3.2.2.2 Solução de Hidróxido de Sódio

A solução de hidróxido de sódio foi preparada na concentração de 0,1 mol L⁻¹, em propan-1-ol. Esta solução foi usada para ajustar o pH da microemulsão usada na determinação do metal, para que a mesma se tornasse mais estável.

3.2.2.3 Solução de Cloreto de Lítio

A solução de cloreto de lítio $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foi preparada pesando-se 0,042 g do reagente e dissolvendo-o em água ultra-purificada para o preparo de 100 mL de solução. Esta solução foi utilizada no preparo do EFM.

3.2.2.4 Solução Padrão de Mercúrio

No preparo do EFM foi utilizado uma solução padrão de Hg(NO₃)₂ com concentração em íons mercúrio de 1000 mg.L⁻¹.

3.2.2.5 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções (retirada do O₂) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio (WHITE MARTINS- supraseco) durante 20 minutos.

3.3 Procedimentos e Medidas Experimentais

3.3.1 Limpeza do Material e Vidrarias

Todo o material utilizado nas medidas eletroquímicas, com exceção do eletrodo de trabalho, foi lavado com ácido nítrico (P.A. Merck) 10% e a seguir enxaguado com água purificada. Para as medidas voltamétricas, a célula foi mantida em solução de ácido nítrico por um período de pelo menos 24 horas antes do uso.

3.3.2 Aquisição e Armazenamento das Amostras de Gasolina

A amostra de gasolina foi fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da UFMA (LAPQAP), da Universidade Federal do Maranhão e estocadas na geladeira.

Para a etapa de armazenamento foi utilizado ácido P.A, uma vez que esse tipo de ácido é bem mais econômico que o ácido supra-puro.

3.3.3 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo

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

3.3.4 Preparação do EFM

Antes de se aplicar um procedimento de preparo do EFM descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2004), outros procedimentos foram testados utilizando diferentes eletrólitos suportes para a deposição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo. No entanto os resultados não foram satisfatórios para determinação de metais em microemulsão de gasolina.

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 60 μL de solução padrão de Hg (II) 1000 mg.L^{-1} diluída a um volume final de 15 mL com uma solução de LiCl $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, resultando em uma solução de concentração final de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em íons Hg (II). Após esta etapa a solução foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio molecular e em seguida um potencial de deposição de -900 mV foi aplicado ao sistema por 20 minutos, utilizando eletrodo rotatório segundo procedimento otimizado anteriormente, com uma sensibilidade de $100 \mu\text{A}$. Em seguida, o eletrodo foi deixado em $+100 \text{ mV}$ durante 5 minutos para que possíveis impurezas metálicas contidas no eletrodo de filme de mercúrio (EFM) pudessem ser difundidas para a solução. Após formação do filme, o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água deionizada e imediatamente usado em outra célula contendo uma solução padrão, ou amostra.

A cada análise, o EFM tem que ser preparado.

3.3.5 Preparo da Microemulsão de Gasolina

Uma mistura de três componentes (gasolina: propan-1-ol: ácido nítrico) foi utilizada para o preparo da microemulsão de gasolina de acordo com literatura (CARDOSO, *et al.*, 2007) para ser avaliada por voltametria. Para o preparo da microemulsão foram utilizados como reagentes: ácido nítrico (PA e suprapuro), propan-1-ol e gasolina. A microemulsão foi preparada misturando-se 5,0 mL de gasolina com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado, deixando-se sob agitação máxima por cinco minutos. Em seguida, adiciona-se 12 mL de propan-1-ol, sob

agitação leve; após alguns minutos, adiciona-se 2 mL de água ultra-pura de forma lenta e sob agitação leve e constante (CARDOSO, *et al*, 2007).

3.3.6 Otimização das Condições Experimentais

Antes de se proceder a determinação do íon metálico Pb (II) vários parâmetros foram otimizados, a fim de se obter condições ideais para o EFM, em termos de sensibilidade. Para isto, um parâmetro foi variado por vez, enquanto os demais foram fixados. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico. Com isso, os seguintes parâmetros foram escolhidos e otimizados: tempo de pré-concentração (t_{pre}), potencial de deposição (E_{dep}), velocidade de varredura (v), amplitude (Amp), estabilidade e composição da microemulsão.

Para otimização dos parâmetros mencionados, utilizou-se o seguinte procedimento: em uma célula eletroquímica foram adicionados 15 mL da mistura dos três componentes sem a gasolina, preparada pela adição de 1 mL de ácido nítrico concentrado com 12 mL de propan-1-ol e 2 mL de água deionizada. Esta mistura foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos e em seguida procederam-se as medidas eletroquímicas.

3.3.7 Análises Físico-químicas dos Parâmetros de Qualidade da Gasolina Comercial

A amostra de gasolina comercial coletada foi submetida às análises dos parâmetros físico-químicos, antes de serem submetidas às análises pela técnica voltametria de redissolução anódica.

As análises de controle de qualidade das amostras de combustíveis foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da UFMA (LAPQAP). Os resultados obtidos encontraram-se dentro dos padrões esperados, conforme normas estabelecidas pela ANP e são apresentados nos Anexos 1 e 2.

3.3.8 Análises Voltamétricas de Pb(II) em Amostras de Gasolina Comercial

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, a amostra foi utilizada para o preparo de microemulsões e submetidas às medidas voltamétricas, conforme procedimento apresentado a seguir:

- Numa célula eletroquímica adiciona-se 15 mL da solução de LiCl com 60 μL de solução padrão de Hg (II) para a formação do EFM.
- Em outra célula eletroquímica adiciona-se 15 mL de microemulsão, preparada conforme procedimento. Após várias análises foi observado que a microemulsão não tinha uma estabilidade adequada devido seu pH ser muito ácido ($\text{pH} = 0,9$). Sabendo-se que o meio adequado para determinação de metais é na faixa de pH aproximadamente 4,0, passou-se a adicionar 500 μL de uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} . Neste procedimento, primeiramente, a solução foi deaerada por 5 minutos. Após isto, foi aplicado um potencial de deposição de -700 mV ao EFM sob agitação mecânica convencional durante 6 minutos para que os íons Pb (II) pudessem ser pré-concentrados. Em seguida a amostra ficou em repouso por 10 segundos e finalmente, foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para obtenção dos voltamogramas. Foram feitas as seguintes adições de padrão de Pb(II): 50, 100, 150, 200 μL de solução estoque do metal igual a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} . As concentrações dos íons metálicos Pb(II) na célula foram 3,33, 6,66, $9,99 \times 10^{-8}$ e $1,33 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} .

3.3.9 Validação dos Métodos Eletroanalíticos

A validação dos procedimentos analíticos propostos nesta pesquisa foi feita com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão (coeficiente de variação com base no desvio padrão, repetitividade, precisão intermediária, reprodutibilidade), limite de detecção, limite de quantificação, exatidão (recuperação). A validação de novos procedimentos é considerada de grande importância

para avaliar o desempenho analítico porque garante, com base em resultados experimentais, a confiabilidade dos resultados (RIBANI *et al.*, 2004) para possíveis aplicações analíticas.

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do novo método proposto. Diversos critérios de validação de um método são discutidos na literatura, dentre os quais, destaca-se alguns, conforme apresentados a seguir (LEITE, 1996).

3.3.9.1. Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um determinado intervalo. É recomendado que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. O critério mínimo aceitável de correlação deve ser de aproximadamente 0,99 para elementos - traço (RIBANI *et al.*, 2004).

3.3.9.2. Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (LEITE, 1996).

3.3.9.3. Precisão do Método

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003).

A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (s), que utiliza um número significativo de medições. Entretanto, na validação de

métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto (s)

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

(Equação 1)

onde \bar{X} é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), x_i é o valor individual de uma medição e n é o número de medições.

Outra expressão da precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais.

$$RSD \text{ ou } CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

(Equação 2)

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 25%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas (MENDHAM *et al.*, 2000).

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade (INMETRO, 2003).

3.3.9.3.1 Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade. São elas: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo.

Neste trabalho o estudo de repetitividade foi realizado pela leitura voltamétrica em triplicata de uma microemulsão de gasolina e em seguida, a microemulsão contendo concentrações de Pb (II) (3,33, 6,66, $9,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹), onde cada leitura foi realizada em triplicata, para o estudo da repetitividade ser feito através do CV.

3.3.9.3.2. *Precisão intermediária*

Este parâmetro indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados (INMETRO, 2003). Entretanto para o estudo de precisão intermediária foram realizadas análises em dias diferentes, onde eram preparadas três diferentes microemulsões de uma mesma amostra de gasolina comercial foram preparadas e analisadas para a detecção de íons metálicos Pb (II) pela técnica voltametria de redissolução anódica.

3.3.9.3.3. *Reprodutibilidade*

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas (mudança de operador, laboratório, equipamentos, etc). Neste trabalho não foi possível realizar o estudo de reprodutibilidade, devido a não disponibilidade de outros laboratórios e outros aparelhos para realização das análises.

3.3.9.4. Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor

concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança (SKOOG *et al.*,2002).

Para determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de três voltamogramas de brancos, para um tempo de pré-concentração de 5 minutos, e a relação (SKOOG *et al.*,2002).

$$LD = \frac{3 \times S}{b}$$

(Equação 3)

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

3.3.9.5 Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade determinada (MILLER e MILER, 1993).

O limite de quantificação também foi determinado pela curva analítica do branco de Pb (II), obtido através da equação abaixo:

$$LQ = \frac{10 \times S}{b}$$

(Equação 4)

Onde S é o desvio padrão das concentrações obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular da curva analítica.

3.3.9.6. Exatidão

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à

amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (LEITE, 1996).

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da seletividade do mesmo, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações, baixa, média e alta, com três réplicas cada. A exatidão que é expressa pelos ensaios de recuperação é a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente, conforme a Equação 4:

$$Exatidão = \frac{C_{ME} \times 100}{C_T}$$

(Equação 5)

Para o estudo de recuperação de chumbo em amostras de microemulsão de gasolina, as mesmas foram fortificadas com diferentes quantidades de concentrações de Pb (II), ao nível de 10^{-8} mol L⁻¹.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo voltamétrico da microemulsão de gasolina teve como principal objetivo caracterizar e avaliar, analiticamente, a determinação de metais em combustível sem tratamento prévio da amostra.

A Voltametria de Redissolução (VR) tem sido bastante usada para análise de traços de metais com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas. Essa técnica é vantajosa para aplicações em amostras de águas e outras matrizes, como combustíveis (OLIVEIRA *et al.*, 2004), devido a sua alta sensibilidade, adequabilidade a estes tipos de amostras, determinação simultânea, capacidade de especiação e baixo custo (OTHMAN, 2003).

De acordo com a literatura, observa-se que a melhor condição de trabalho para a VR é quando se utiliza o modo pulso diferencial, pois

apresenta melhor sensibilidade e resolução de pico. Assim, a referida técnica foi utilizada durante a realização deste trabalho, usando um EFM como eletrodo de trabalho.

Eletrodos sólidos com a superfície modificada com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono (carbono vítreo polido é preferido por sua inércia química e baixa porosidade). Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não é uniforme, pois não é controlada, acarretando, desta forma, problemas com a reprodutibilidade da formação do filme.

3.4.1 Estudos Preliminares: Determinação Pb (II)

Antes de ser realizado o estudo de otimização dos parâmetros experimentais, para se obter as melhores condições experimentais, realizou-se o estudo da viabilidade para determinação de Pb (II) na microemulsão utilizando EFM. A literatura mostra diversas aplicações do EFM em diferentes matrizes (OLIVEIRA *et al.*, 2004; SERAFIM e STRADIOTTO, 2008; OTHMAN, 2003; CARDARELLI *et al.*, 2004), entretanto somente uma aplicação foi encontrada sobre a determinação de metais em microemulsão de combustíveis (CARDOSO *et al.*, 2004). Conforme mencionado, o objetivo do presente trabalho é avaliar as melhores condições que propiciem alta sensibilidade para determinação de metais em combustíveis sem o tratamento prévio da amostra.

A Figura 4 mostra voltamogramas do EFM imerso em uma célula eletroquímica contendo 15 mL de microemulsão de gasolina (A) e após a adição de Pb (II) igual a $6,66 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (B).

Os voltamogramas foram obtidos aplicando um potencial de deposição de -900 mV por 10 minutos, varrendo-se o potencial de -1200 mV até 100 mV.

Conforme se pode observar a adição de $6,66 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II) proporcionou um crescimento das correntes de picos anódicas em -452 mV referente ao íon metálico Pb (II).

Este resultado indica satisfatoriamente a viabilidade do procedimento analítico para a determinação voltamétrica de Pb (II) em microemulsão de gasolina, devido, principalmente, a boa resolução e sensibilidade do pico voltamétrico observado. Um estudo de otimização das condições experimentais foi realizado a partir destes resultados.

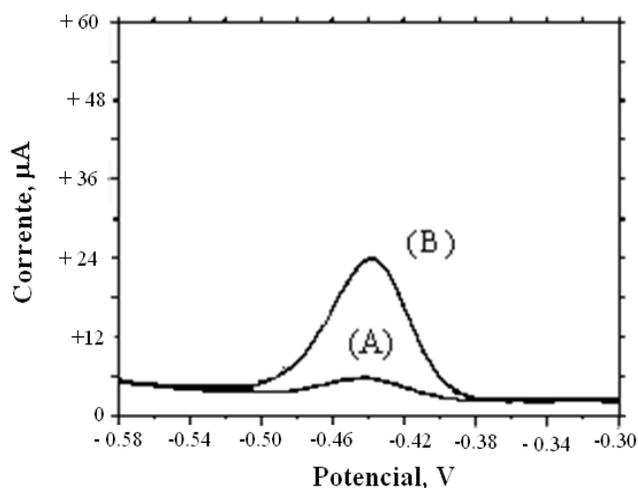


Figura 4: **A:** Resposta voltamétrica para determinação Pb (II) em microemulsão de gasolina [sem adição Pb (II)] utilizando VRAPD. Condições: $t_{\text{pré}}$: 10 min., E_{dep} : -900 mV, Amp: 50 mV, v : 20 mV s^{-1} . **B:** Mesmas condições de **A** e com $[\text{Pb(II)}] 6,660 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.2 Otimização das Condições Experimentais

Vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo quando se utiliza VR. Aqueles considerados os mais importantes foram analisados e otimizados visando obter as melhores condições para a determinação do íon metálico Pb (II), utilizando EFM e não eletrodo de filme de bismuto (CARDOSO *et al.*, 2004).

3.4.2.1 Potencial de deposição.

O íon Pb (II) é reduzido na superfície do eletrodo de trabalho através da aplicação de um potencial de redução durante um tempo de pré-concentração pré-estabelecido, através do qual obtem-se uma corrente de pico anódica, linearmente dependente da concentração do metal em solução (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Para avaliar o melhor potencial de deposição foi necessário estudar a influência do potencial de deposição na faixa de -600 a -1100 mV, avaliando-se as correntes de pico anódica para o analito. Esse estudo foi realizado com uma concentração de Pb (II) igual a $9,99 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em uma mistura contendo propan-1-ol, ácido nítrico e água ultra-pura (nas mesmas proporções do preparo da microemulsão com a amostra de gasolina). A essa mistura ou eletrólito suporte, denominou-se de branco, pois a mesma contém todos os componentes menos a amostra. Os resultados da otimização do potencial de deposição, neste meio, são apresentados na Figura 5.

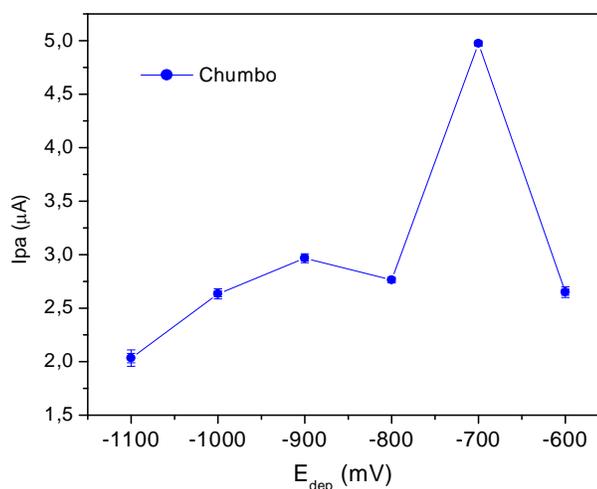


Figura 5: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico para a determinação de Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb(II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; $t_{\text{pré}}$: 10 min; E_{dep} (mV): -600; -700, -800, -900, -1000 e -1100; Amp: 50 mV, v: 20 mV s^{-1} .

Com base nestes resultados, observou-se que a corrente de pico exibe uma dependência do potencial de deposição, apresentando uma maior sensibilidade (maior intensidade de corrente) para Pb (II) em um potencial de deposição igual a -700 mV quando aplicado ao sistema. Sendo assim, este potencial foi escolhido como melhor potencial de deposição para a determinação do metal.

3.4.2.2 Estudo do tempo de pré-concentração

A Química Analítica tem como objetivo análises químicas rápidas. Devido a isso, o tempo de pré-concentração é um parâmetro importante quando se trabalha com análise de metais em nível traço, utilizando VR, pois o tempo está diretamente relacionado com a sensibilidade do sensor. É necessário utilizar um tempo de pré-concentração que promova uma acumulação do metal na superfície do eletrodo para proporcionar uma boa sensibilidade para os metais em baixas concentrações e ao mesmo tempo, seja adequado o suficiente para não saturar o eletrodo rapidamente. Isto proporciona uma faixa de trabalho sensível e ao mesmo tempo mais ampla.

Quando se usa o eletrodo de filme de mercúrio, o parâmetro tempo de pré-concentração é mais crítico, porque uma mesma concentração do analito em solução proporciona maior concentração deste no amálgama, quando comparado com o eletrodo de gota pendente de mercúrio. No EFM, a saturação do eletrodo é mais rápida.

A Figura 6 apresenta a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração de Pb (II) $9,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, usando o EFM. Com base nesta figura, observa-se que um tempo de 6 minutos, apesar maior sensibilidade, proporciona saturação do eletrodo. Isto é particularmente crítico para valores de concentração superiores ao usado, porque diminui a faixa linear. Um valor ideal, dependendo da faixa de concentração da curva analítica (sinal da amostra e após as adições padrão), e segundo os resultados observados, seria

entre os tempos de 6 e 4 minutos. Com base nisso, um tempo de 5 minutos foi escolhido, porque oferece uma maior janela de concentração para a curva analítica, impedindo, assim, a saturação do eletrodo. No entanto, para menores valores de concentração, tempos maiores poderão ser usados.

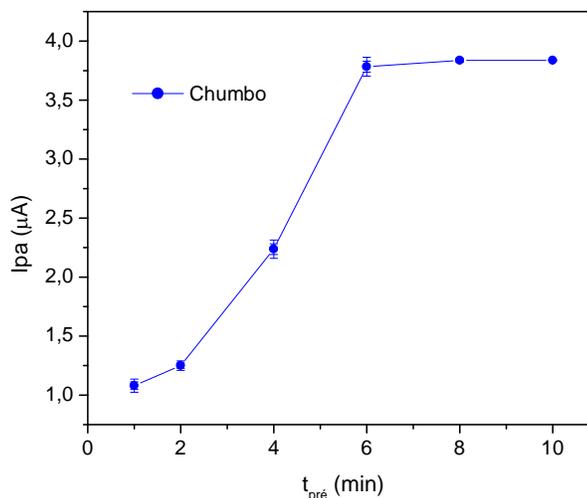


Figura 6: Estudo do tempo de pré-concentração para determinação de Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb(II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{\text{pré}}$: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min; Amp: 50 mV; v : 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.2.3 Velocidade de varredura e amplitude de pulso

Para se saber a melhor velocidade de varredura e amplitude de pulso é necessária se levar em consideração a sensibilidade e a resolução do sistema. A influência da velocidade de varredura e da amplitude de pulso na corrente de pico anódica do sistema foi estudado a partir de uma concentração de Pb (II) igual a $9,99 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em uma mistura de propan-1-ol, ácido nítrico e água ultra-pura (nas mesmas proporções do preparo da microemulsão não utilizando a amostra de gasolina). Para a

Martiniano, Lorena de Carvalho

avaliação do estudo da velocidade de varredura foram analisados os seguintes valores: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV s^{-1} . Os resultados encontrados são apresentados na Figura 7.

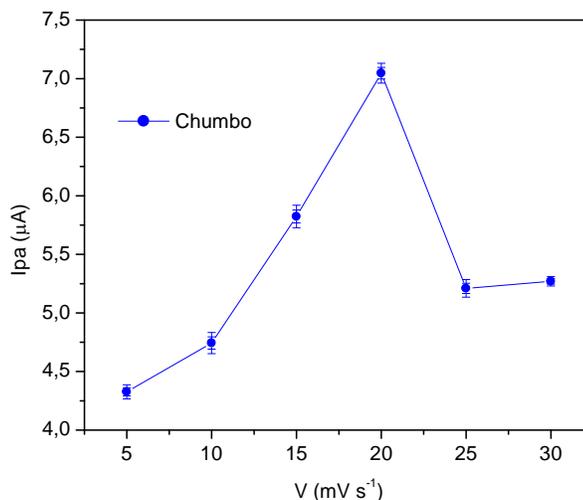


Figura 7: Estudo da velocidade de varredura para determinação de Pb (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb(II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{\text{pré}}$: 5 min; Amp.: 50 mV; v : 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV s^{-1} .

De acordo com a Figura 7, pode-se destacar que a velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} é a mais apropriada, pois apresenta melhor sensibilidade. A partir dos experimentos realizados observou-se que este valor de velocidade também proporciona boa resolução dos picos.

Um dos parâmetros utilizados para se aumentar a sensibilidade do meio é a amplitude. Foram analisados os seguintes valores de amplitude de pulso: 25, 50, 75 e 100 mV. A Figura 8 apresenta os resultados da influência da amplitude de pulso em relação à corrente de pico anódica.

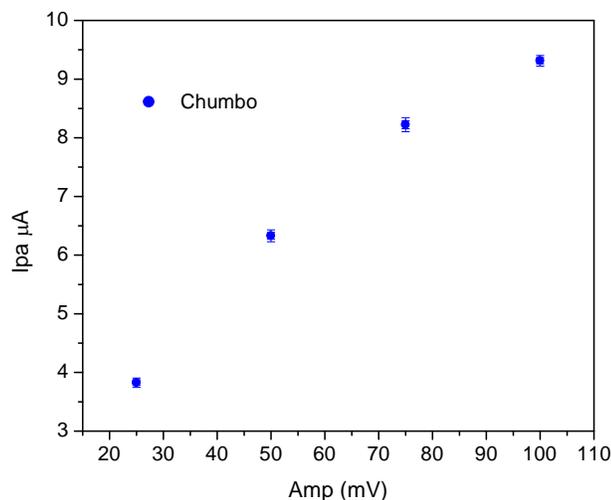


Figura 8: Estudo da amplitude de pulso para determinação de Pb(II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica do íon Pb(II) em solução eletrolítica (branco) utilizando VRAPD. Eletrólito suporte (v/v/v): propan-1-ol, ácido nítrico + água ultrapurificada; E_{dep} : -700 mV; $t_{pré}$: 5 min; v : 20 $mV \cdot s^{-1}$; Amp.: 25, 50, 75 e 100 mV.

Observa-se que quando a amplitude de pulso é aumentada, ocorre um aumento praticamente linear da corrente de pico. No entanto, um aumento de amplitude de pulso muitas vezes produz uma diminuição na resolução dos picos. Com base nos resultados, observou-se uma melhor resolução dos picos utilizando um valor de amplitude de 50 $mV \cdot s^{-1}$, desta forma, escolheu-se este valor como o mais apropriado.

Após o estudo de otimização dos principais parâmetros, obteve-se as melhores condições para a determinação do íon metálico Pb (II) em solução eletrolítica (branco) pela técnica VRA, de acordo com os dados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos para determinação de Pb (II) por voltametria de redissolução anódica.

<i>Parâmetros</i>	<i>Especificações</i>
Tempo de Deaeração	20 minutos
Tempo de Pré-concentração	300s
Tempo de Equilíbrio	10 s
Potencial Inicial	-650 mV
Potencial Final	-200 mV
Potencial de deposição	-700 mV
Velocidade de Varredura	20 mV s ⁻¹
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Diferencial de pulso
Amplitude de Pulso	50 mV

3.4.3 Curva Analítica para Pb (II)

A obtenção da curva analítica depende da otimização dos parâmetros anteriormente estudados e discutidos. Após a otimização das condições voltamétricas, as mesmas foram aplicadas em solução eletrolítica (mistura de propan-1-ol, ácido nítrico e água ultra-pura, nas mesmas proporções do preparo da microemulsão, não utilizando a amostra de gasolina).

Após a varredura, observou-se um pico de corrente próximo ao potencial - 450 mV na solução, que o branco, correspondendo à área do metal chumbo.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica do branco eram do metal chumbo, adicionou-se sucessivas alíquotas de 50 µL de solução padrão de Pb (II) na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, proporcionando um aumento linear da altura da corrente de pico na faixa de concentração de $3,33 \times 10^{-8}$ a $1,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Todas as leituras voltamétricas foram realizadas em triplicata, onde era efetuada a média e plotada na curva de calibração. Observou-se que os resultados

Martiniano, Lorena de Carvalho

acima dessa concentração proporcionam o desvio da linearidade provocada pela diminuição da corrente de pico do metal em estudo, indicando assim, uma saturação do EFM.

A Figura 9 mostra os voltamogramas (A) característicos do metal Pb(II) no branco, onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb(II), o pico aumentava e a curva analítica (B) correspondente relacionada à média da triplicata da leitura de cada ponto.

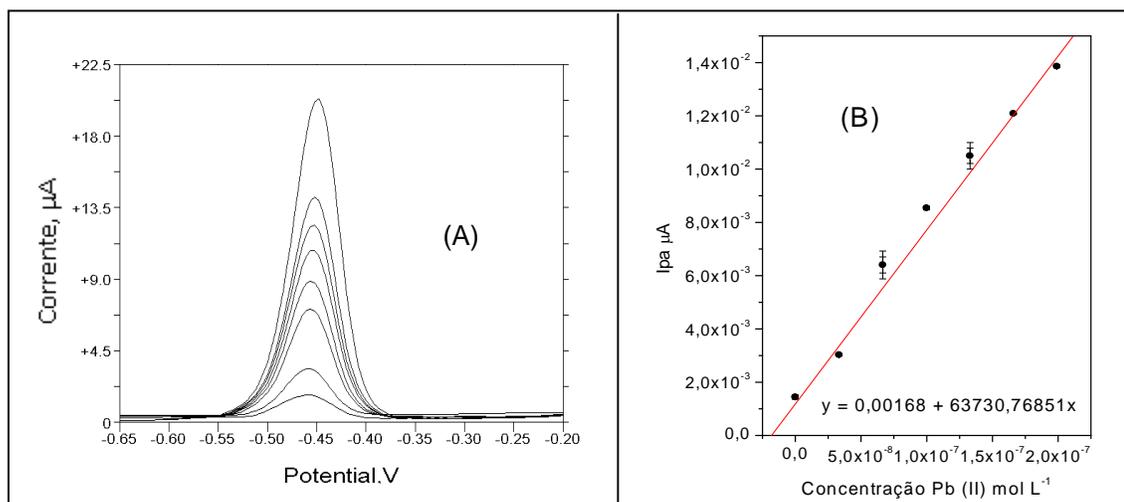


Figura 9: (A) Voltamogramas característicos do branco, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II). $E_i = -0,65V$; $E_f = -0,2V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb(II): $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: $50 \mu L$ ($3,33 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta linear da curva analítica (Figura 9), na faixa de concentração de $3,3 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ a $2,0 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ de Pb (II), com a reta passando muito próximo da origem. A regressão linear da curva analítica (Figura 9), representada pela equação: $y = 1,68 \times 10^{-3} + 63730,76 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,9923, cuja concentração de Pb (II) é de $2,6 \times 10^{-8} mol L^{-1}$. A partir dos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de se determinar Pb (II) em microemulsão de gasolina.

3.4.4 Análises Voltamétricas de Pb (II) em Amostras de Microemulsão de Gasolina Comercial

Após a otimização do procedimento, foi realizada a análise voltamétrica utilizando todos os parâmetros otimizados anteriormente em uma microemulsão preparada com uma amostra de gasolina comercial.

Após a varredura, observou-se um pico de corrente no potencial - 436 mV na microemulsão de gasolina, correspondendo à área do metal chumbo.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica das microemulsões eram do metal chumbo, adicionou-se alíquotas de 50 μL de solução padrão de Pb (II) na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Concentração final na célula de $3,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 10 mostra os voltamogramas (A) característicos do metal Pb(II) na microemulsão de gasolina, onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb(II) o pico aumentava e a curva analítica (B) correspondente.

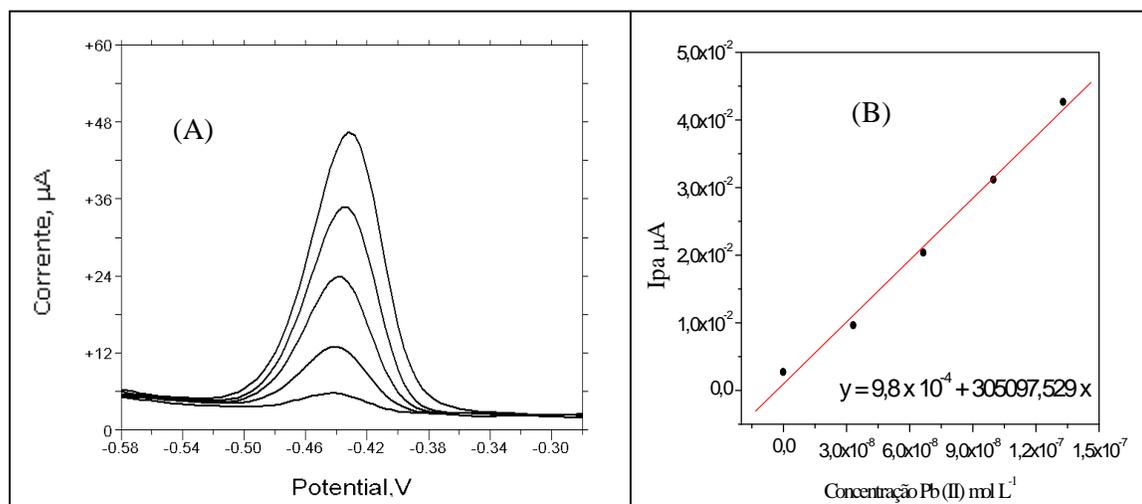


Figura 10: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II). $E_i = -0,58\text{V}$; $E_f = -0,3\text{V}$; $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $t_{\text{pré}} = 300\text{s}$. Solução estoque de Pb(II): $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; alíquotas de adição padrão: $50 \mu\text{L}$ ($3,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta linear da curva analítica (Figura 10), na faixa de concentração de $3,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II), com a reta passando muito próximo da origem. A regressão linear da curva analítica (Figura 10), representada pela equação: $y = 9,8 \times 10^{-4} + 305097,529 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,9965, cuja concentração de Pb (II) é de $3,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Após a realização desses experimentos, várias análises para a avaliação estatística dos resultados para a determinação de chumbo em microemulsões foram efetuadas, e observou-se que os resultados não apresentavam uma boa reprodutibilidade, não sendo possível ser realizada a análise estatística.

Tendo em vista que a determinação de metais em microemulsão é feita em um meio muito ácido e sem tratamento prévio, tentou-se tornar essa microemulsão um meio mais estável, adicionando-se 500 μL de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em propanol. Para isso, foram realizados vários experimentos de otimização até se conseguir um meio adequado e reprodutível para a determinação de metais.

Com essa modificação no experimento de análise foi observada uma melhora na resolução dos picos voltamétricos.

Sendo assim, foram realizados experimentos, onde a cada dia uma microemulsão de gasolina era preparada, em seguida, o filme de mercúrio era depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, conforme procedimento descrito anteriormente. Posteriormente, era adicionada à microemulsão 500 μL de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em propan-1-ol, em seguida era realizada, a leitura voltamétrica, com varredura anódica da amostra, com os seguintes parâmetros: $E_i = -650 \text{ mV}$; $E_f = -200 \text{ V}$; Sensibilidade = $100 \mu\text{A/V}$, velocidade = 20 mV s^{-1} , tempo de pré-concentração = 300s; tempo de repouso = 10 s, utilizando um potencial de depósito = -700mV .

Após a varredura, observou-se um pico de corrente no potencial - 412 mV na microemulsão de gasolina, correspondendo à área do metal chumbo. Para se certificar que os picos encontrados na leitura

voltamétrica das microemulsões eram do metal chumbo, adicionou-se alíquotas de 50 μL de solução padrão de Pb (II) na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Concentração final na célula de $3,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 11 mostra os voltamogramas (A) característicos do metal Pb (II) na microemulsão, onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb(II), o pico aumentava. A curva analítica correspondente é apresentada na Figura 11 (B).

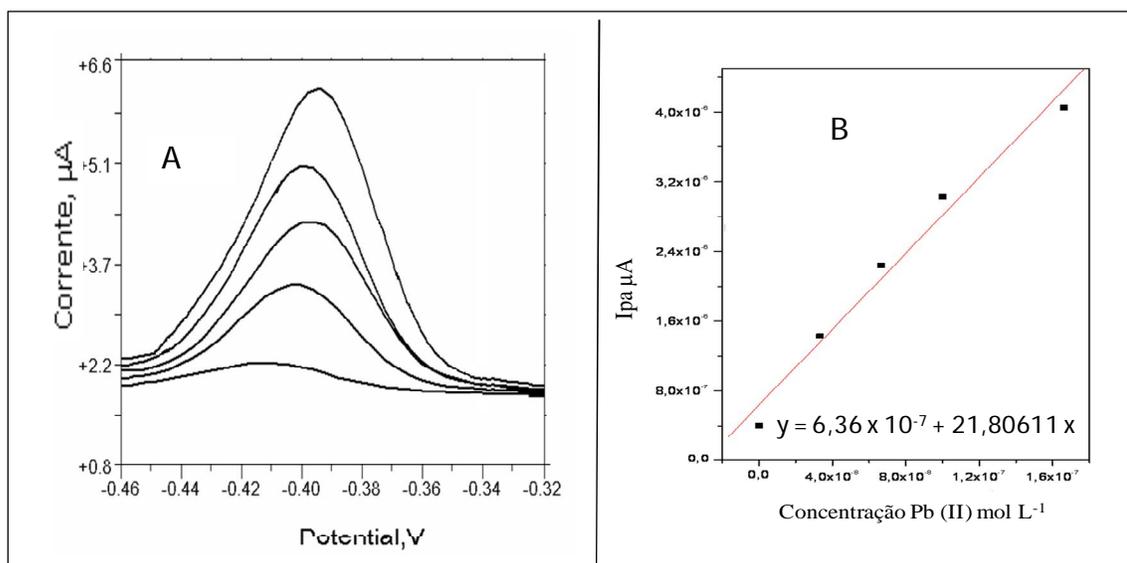


Figura 11: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina + 500 μL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb(II). $E_i = -0,46 \text{ V}$; $E_f = -0,3\text{V}$; $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $t_{\text{pré}} = 300\text{s}$. Solução estoque de Pb(II): $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; alíquotas de adição padrão: 50, 100, 150, 200 μL ($3,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta linear da curva analítica (Figura 11), na faixa de concentração de $3,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II), com a reta passando muito próximo da origem. A regressão linear da curva analítica (Figura 11), representada pela equação: $y = 6,36$

$x \cdot 10^{-7} + 21,80611 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,9982, cuja concentração de Pb (II) é de $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.5 Validação dos Métodos Eletroanalíticos

A validação do método proposto foi realizada através dos cálculos estatísticos dos resultados obtidos nos testes de repetitividade, precisão intermediária, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, conforme descrito anteriormente.

3.4.5.1 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre resultados analíticos de ensaios independentes obtidos para uma mesma amostra (BACCAN *et al.*, 2001). É geralmente medida através do desvio padrão, desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.

A precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade das leituras voltamétricas e precisão intermediária do meio (microemulsões de uma amostra de gasolina comercial preparadas em dias diferentes).

O teste da repetitividade das leituras voltamétricas foi realizado com base em uma varredura voltamétrica de uma microemulsão com sucessivas adições do Pb(II), sendo cada leitura realizada em triplicata, para obtenção da média. Em seguida, a curva analítica foi plotada com base nestes resultados. A Tabela 3 apresenta todos os resultados obtidos no teste de repetitividade.

Tabela 3: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Gasolina para o Metal Pb (II)

Adições de Padrão (mol L⁻¹)	ME sem Pb(II)	ME + 3,3x10⁻⁸ Pb(II)	ME + 6,6x10⁻⁸ Pb(II)	ME + 1,0x10⁻⁷ Pb(II)
<i>Ip</i>₁(A)	4,02 x 10 ⁻⁷	1,43 x 10 ⁻⁶	2,24x 10 ⁻⁶	3,03 x 10 ⁻⁶
<i>Ip</i>₂(A)	4,05 x 10 ⁻⁷	1,46 x 10 ⁻⁶	2,21x 10 ⁻⁶	3,01 x 10 ⁻⁶
<i>Ip</i>₃(A)	4,07 x 10 ⁻⁷	1,43 x 10 ⁻⁶	2,26 x 10 ⁻⁶	3,02 x 10 ⁻⁶
\bar{x}	4,06 x 10 ⁻⁷	1,44 x 10 ⁻⁶	2,23x 10 ⁻⁶	3,02 x 10 ⁻⁶
S	9,4 x 10 ⁻⁹	1,73 x 10 ⁻⁸	2,64x 10 ⁻⁸	1,0 x 10 ⁻⁸
CV	2,22%	1,2%	1,18%	0,33%
$\bar{X} \pm tsn^{-1/2}$ (95%)	$\bar{x} \pm 2,24 \times 10^{-8}$	$\bar{x} \pm 4,3 \times 10^{-8}$	$\bar{x} \pm 6,56 \times 10^{-8}$	$\bar{x} \pm 2,48 \times 10^{-8}$

Os dados apresentaram uma boa precisão, baseada na repetitividade das leituras voltamétricas, cujos valores de CV variaram de 0,33% a 2,22%, sendo satisfatórios do ponto de vista analítico, pois, estes valores são menores que 25% que é um erro considerado aceitável tratando-se de análise de traços (MENDHAM *et al.*, 2000).

Para os testes de precisão intermediária foram realizados novos experimentos, onde a cada dia era preparada uma nova microemulsão, adicionada NaOH em propanol, preparado um novo filme de mercúrio e em seguida, realizadas as leituras voltamétricas com as suas respectivas curvas analíticas.

Com base nos experimentos foram realizados os cálculos estatísticos para a precisão intermediária das análises das medidas voltamétricas realizadas em microemulsões preparadas em dias diferentes e analisadas com filmes de mercúrio preparados também em dias diferentes.

A Tabela 4 mostra os valores das concentrações de Pb (II) obtidos em três diferentes microemulsões preparadas da mesma amostra de gasolina e avaliadas em dias diferentes.

Tabela 4: Concentrações de Pb (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Gasolina.

<i>Microemulsão de Gasolina</i>	<i>Concentração de Pb (II)</i>
ME 1	$2,91 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
ME 2	$3,34 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
ME 3	$4,78 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
\bar{X}	$3,67 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
S	$9,79 \times 10^{-9}$
CV	26,6%
$\bar{X} \pm t_{sn}^{-1/2} (95\%)$	$\bar{X} \pm 7,7 \times 10^{-9}$

Os dados apresentaram uma precisão intermediária que pode ser considerada aceitável, mesmo obtendo valores de CV de 26,6%, levando-se em consideração que cada análise é realizada com um novo depósito de filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo e que essa deposição do filme nunca ocorre de forma uniforme e idêntica, sem contar que a análise de gasolina é realizada sem nenhum tratamento prévio da amostra.

3.5.5.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Após a realização dos procedimentos necessários para o estudo de precisão, foram realizados em seguida, o estudo para determinação do limite de detecção e limite de quantificação, conforme descritos anteriormente.

Dessa forma, obteve-se um limite de detecção de $2,9 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e um valor de limite de quantificação de $9,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para Pb (II).

A Tabela 5 apresenta os parâmetros avaliados, estatisticamente, com base nos experimentos realizados para determinação de Pb (II) em microemulsão de gasolina utilizando voltametria de redissolução anódica.

Tabela 5: Resultados Obtidos na Determinação Voltamétrica de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina.

PARÂMETROS AVALIADOS	
Potencial para Pb (II)	~ -440 mV
Faixa Linear de Concentração	$3,3 \times 10^{-8}$ a $1,3 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
LD	$2,9 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹ .
LQ	$9,7 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹
R	0,9984
R ²	0,9921
Teor médio de Pb (II) em microemulsão de gasolina	$3,67 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹
CV para determinação de Pb (II) em microemulsão de gasolina	26,6%

3.4.5.3 Exatidão

A exatidão pode ser calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (LEITE, 1996; BACCAN *et.al.*, 2001).

A integridade do processo de detecção foi examinada para avaliar a recuperação de Pb (II), em amostras de gasolinas comerciais adquiridas no comércio local. Para o estudo de recuperação de chumbo

em amostras de microemulsão de gasolina, as mesmas foram fortificadas com diferentes quantidades de concentrações de Pb (II), no nível de 10^{-8} mol L⁻¹, durante as análises da técnica de voltametria de redissolução anódica, conforme resultados apresentados na Tabela 6. Neste estudo, quantidades de Pb (II) foram adicionados em uma amostra de microemulsão de gasolina, cuja concentração de Pb (II) original, foi previamente determinada.

Tabela 6: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) em Amostra de Microemulsão de Gasolina.

Valor Adicionado (mol L ⁻¹)	Valor Recuperado (mol L ⁻¹)	Percentagem Recuperada (%)
$3,00 \times 10^{-8}$	$3,04 \times 10^{-8}$	101,33
$6,00 \times 10^{-8}$	$6,36 \times 10^{-8}$	106,00
$9,00 \times 10^{-8}$	$9,56 \times 10^{-8}$	106,22
$1,20 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-7}$	110,00
$1,50 \times 10^{-7}$	$1,64 \times 10^{-7}$	109,33

A percentagem de recuperação encontrada variou de 101,33 a 109,33%. Estes resultados corroboraram os encontrados anteriormente, de que o procedimento é bastante adequado, sensível, exato e preciso para o nível de concentração e a matriz, avaliados.

Capítulo 4

***Determinação Simultânea de
Pb (II) e Cu(II) em
Microemulsão de Gasolina e
Biodiesel***

Martiniano, Lorena de Carvalho

Capítulo 4 – Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e Biodiesel.

4.1 Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e Biodiesel.

A gasolina passou a ser uma matriz de grande interesse nos últimos tempos, devido às emissões veiculares e a presença de metais pesados em combustíveis aparecerem como grandes causadores da poluição ambiental o que têm despertado grandes preocupações em relação à saúde e ao meio ambiente.

Há algumas décadas, as indústrias vêm atuando no sentido de reduzir as emissões de gases pelos veículos, visando atender as crescentes exigências ambientais e eliminar metais - traço em combustíveis, pelo fato deles estarem relacionados com a decomposição e o baixo desempenho do combustível.

Devido a todas essas preocupações, um dos grandes desafios enfrentados pelo mundo, é assegurar acesso a fontes de energias amplas, acessíveis, limpas e sustentáveis.

Neste contexto, muitos países têm aumentado seu interesse por combustíveis alternativos obtidos a partir de fontes renováveis, como é o caso do biodiesel que é uma fonte de energia renovável.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Equipamentos, Materiais e Acessórios

Os equipamentos, materiais e acessórios utilizados nos procedimentos para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsões de gasolina e biodiesel foram os mesmos apresentados no item 3.2.1 do capítulo anterior.

4.2.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados foram de pureza analítica P.A. e água utilizada no preparo de solução e na limpeza dos materiais de laboratório utilizada foi destilada e posteriormente purificada em um sistema *NANOPURE* modelo 04741 (BARNSTEAD).

4.2.2.1 Soluções Padrão de Metais

As soluções padrão dos metais Pb (II) e Cu (II), com concentração de 1000 mg.L^{-1} , de procedência Merck, foram utilizadas como solução estoque. As demais soluções padrões foram preparadas a partir de diluições destas soluções estoque, preparadas, pipetando-se $31,84\mu\text{L}$ de Cu (II) (1000 mg L^{-1}) e $103,72\mu\text{L}$ de Pb (II) (1000 mg L^{-1}), transferindo-se para um balão de 50mL e aferindo-se com água ultrapurificada. A concentração final da solução padrão dos metais era de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.2.2 Solução de Ácido Nítrico

A solução de ácido nítrico supra-puro foi preparada na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em água ultra-purificada. Esta solução foi usada para o preparo das microemulsões de gasolina e biodiesel.

4.2.2.3 Solução Padrão de Mercúrio

No preparo do EFM foi utilizado uma solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentração em íons mercúrio de 1000 mg.L^{-1} .

4.2.2.4 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções (retirada do O_2) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio (procedência WHITE MARTINS) durante 10 minutos.

4.3 Procedimentos e Medidas Experimentais

4.3.1 Limpeza do Material e Vidrarias

Todo o processo de limpeza do material e vidrarias para o procedimento foram os mesmos apresentados no item 3.3.1 do capítulo anterior.

4.3.2 Aquisição e Armazenamento das Amostras de Gasolina e Biodiesel

As amostras de gasolina e biodiesel foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), da Universidade Federal do Maranhão.

4.3.3 Pré-tratamento da Superfície do Eletrodo de Carbono Vítreo

O pré – tratamento da superfície do eletrodo para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsões de gasolina e biodiesel foram os mesmos apresentados no item 3.3.3 do capítulo anterior.

4.3.4 Preparação do EFM

Após vários testes com o procedimento de preparo do EFM descrito na literatura (OLIVEIRA, *et al*, 2004), surgiu-se a idéia de se testar o preparo do EFM de forma *in-situ*, uma vez que, de acordo com um trabalho da literatura (GONÇALVES, 2008), era possível a determinação simultânea de Cd(II), Pb (II) e Cu (II) em meio acidificado com ácido nítrico e esse por sua vez era o meio utilizado nas microemulsões.

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada adicionando 60 μL de solução padrão de Hg(II) 1000 mg.L^{-1} diluída a um volume final de 10 mL com uma solução eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol), resultando em uma solução de

Martiniano, Lorena de Carvalho

concentração final de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em íons Hg(II). Após esta etapa a solução foi deaerada com nitrogênio durante 10 minutos para remoção do oxigênio molecular e em seguida um potencial de deposição de -900 mV foi aplicado ao sistema por 10 minutos, utilizando eletrodo rotatório segundo procedimento otimizado anteriormente, com uma sensibilidade de $100 \mu\text{A}$. Em seguida, o eletrodo foi deixado em $+100 \text{ mV}$ durante 5 minutos para que possíveis impurezas metálicas contidas no eletrodo de filme de mercúrio (EFM) pudessem ser difundidas para a solução. Após formação do filme, o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água deionizada e imediatamente usado em outra célula contendo uma solução padrão, ou amostra.

A cada análise, o EFM tem que ser preparado.

4.3.5 Preparo da Microemulsão de Gasolina

Para o preparo da microemulsão foi utilizado como reagentes: solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (PA e suprapuro), propan-1-ol e gasolina. A microemulsão foi preparada misturando-se 6,0 mL de solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com 3,0 mL de gasolina, deixando-se sob agitação máxima por cinco minutos. Em seguida, adiciona-se 10,5 mL de propan-1-ol, sob agitação leve; após alguns minutos (SOUZA, *et al*, 2008).

4.3.6. Preparo da Microemulsão de Biodiesel

De acordo com o preparo da microemulsão de gasolina, tentou-se otimizar um procedimento para a microemulsão de biodiesel. Uma mistura de três componentes (biodiesel: propan-1-ol : ácido nítrico) foi utilizada para o preparo da microemulsão de biodiesel após vários testes de proporcionalidade dos volumes dos três componentes, para ser avaliada por voltametria. Para o preparo da microemulsão foi utilizado como reagentes: solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (PA e suprapuro), propan-1-ol e biodiesel. A microemulsão foi preparada misturando-se 4,0 mL de solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com

Martiniano, Lorena de Carvalho

1,5 mL de biodiesel, deixando-se sob agitação máxima por cinco minutos. Em seguida, adiciona-se 8,0 mL de propan-1-ol, sob agitação leve; após alguns minutos.

4.3.7 Otimização das Condições Experimentais

Antes de se proceder a determinação simultânea dos íons metálico Pb (II) e Cu (II) vários parâmetros foram otimizados, a fim de se obter condições ideais para o EFM, em termos de sensibilidade. Para isto, um parâmetro foi variado por vez, enquanto os demais foram fixados. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico. Com isso, os seguintes parâmetros foram escolhidos e otimizados: tempo de pré-concentração ($t_{\text{pré}}$), potencial de deposição (E_{dep}), velocidade de varredura (v), amplitude (Amp.), estabilidade, composição da microemulsão e quantidade de microemulsão adicionada.

Para otimização dos parâmetros mencionados, utilizou-se o seguinte procedimento: em uma célula eletroquímica foram adicionados 10 mL da mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e propan-1-ol), preparada pela adição de 6,0 mL de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com 10,5 mL de propan-1-ol. Esta mistura foi deaerada com nitrogênio durante 10 minutos e em seguida procederam-se as medidas eletroquímicas.

4.3.8 Análises Físico-químicas dos Parâmetros de Qualidade da Gasolina e Biodiesel

As amostras de gasolina comercial coletada foram submetida às análises dos parâmetros físico-químicos, antes de serem submetidas às análises pela técnica voltametria de redissolução anódica.

As análises de controle de qualidade das amostras de combustíveis foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da UFMA (LAPQAP). Os resultados obtidos encontraram-se dentro dos padrões esperados, conforme normas estabelecidas pela ANP e são apresentados nos Anexos 1 e 2.

As amostras de Biodiesel estão passando por um processo interlaboratorial de análise.

4.3.9 Análises Voltamétricas de Pb (II) e Cu (II) em Amostras Gasolina e Biodiesel.

Após a otimização das condições experimentais e parâmetros operacionais do equipamento, a amostra foi utilizada para o preparo de microemulsões e submetidas às medidas voltamétricas, conforme procedimento apresentado a seguir:

- Numa célula eletroquímica adiciona-se 8,0 mL de mistura eletrolítica para a determinação em microemulsão de gasolina com 60 μL de solução padrão de Hg (II) para a formação do EFM. Para a determinação em microemulsão de biodiesel eram utilizados 9,0 mL de mistura eletrolítica para o preparo do filme. Essas quantidades de volume foram otimizadas após várias análises.

- Após a formação do filme, adicionava-se à célula 2,0 mL de microemulsão de gasolina, preparada anteriormente, conforme procedimento. Em seguida, aplicava-se um potencial de deposição de -700 mV ao EFM sob agitação mecânica convencional durante 5 minutos para que os íons Pb (II) e Cu (II) pudessem ser pré-concentrados. Em seguida a amostra ficou em repouso por 15 segundos e finalmente, foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para obtenção dos voltamogramas. Foram feitas as seguintes adições de padrão de Pb (II) e Cu (II): 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 μL de solução estoque dos metais igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações dos íons metálicos Pb (II) e Cu (II) na célula foram 3,0; 6,0; $9,0 \times 10^{-8}$, 1,2; 1,5; 1,8; $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Para a determinação simultânea em microemulsão de biodiesel, foi utilizado o mesmo procedimento, tendo como única diferença o volume de microemulsão adicionado à mistura eletrolítica que foi de apenas 1,0 mL.

4.3.10 Validação dos Métodos Eletroanalíticos

A validação do procedimento, quanto a determinação simultânea dos metais Pb (II) e Cu (II) em microemulsões de gasolina e biodiesel, foi realizada com base nos mesmos parâmetros e procedimentos estatísticos apresentados no item 3.5 do capítulo anterior.

4.4 Resultados e Discussão

Dentre as técnicas eletroquímicas a Voltametria de Redissolução (VR) tem sido usada para análise de traços de metais com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas. Essa técnica oferece vantagens nas aplicações em amostras de águas e outras matrizes, devido a sua alta sensibilidade, adequabilidade a estes tipos de amostras, determinação simultânea, capacidade de especificação e baixo custo (OTHMAN, 2003).

Com base em resultados apresentados na literatura, observa-se que as melhores condições quando se trabalha com VR são encontradas quando se utiliza o modo pulso diferencial, pois apresentam melhor sensibilidade e resolução de pico. Desta forma, a referida técnica foi utilizada durante a realização deste trabalho e um EFM foi utilizado como eletrodo de trabalho.

Eletrodos sólidos com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono (carbono vítreo polido é preferido por sua inércia química e baixa porosidade). Uma grande desvantagem desse tipo de eletrodo é que a distribuição do mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não pode ser precisamente controlada, acarretando, desta forma, problemas com a reprodutibilidade da formação do filme.

4.4.1 Estudos Preliminares: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II)

Antes dos estudos de otimização, visando obter melhores condições experimentais, realizou-se o estudo da viabilidade para determinação simultânea dos metais utilizando EFM para microemulsões de gasolina e biodiesel. A literatura mostra diversas aplicações do EFM em diferentes matrizes (OLIVEIRA *et al.*, 2004; PALCHETTI *et al.*, 2005; LOCATELLI e TORSI, 2000; SHERIGARA *et al.*, 2007; GONÇALVEZ, 2008), entretanto poucas aplicações foram encontradas sobre a determinação de metais em combustíveis (GONÇALVEZ, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2004). Conforme mencionado, o objetivo do presente estudo é avaliar condições que propiciem melhor sensibilidade.

A Figura 12 mostra voltamogramas do EFM imerso em uma célula eletroquímica contendo 8,0 mL de mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol), 60 μL de Hg (II) e 2,0 mL de microemulsão de gasolina, cujo procedimento de preparo foi comentado anteriormente (A) e após a adição de Pb (II) e Cu (II) igual a $6,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (B).

Os voltamogramas foram obtidos aplicando um potencial de deposição de -900 mV por 10 minutos, varrendo-se o potencial de -1200 mV até 100 mV.

Conforme se pode observar a adição de $6,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II) proporcionou um crescimento das correntes de picos anódicas em -410 mV referente ao íon metálico Pb (II) e em -135 mV referente ao íon metálico Cu (II).

Este resultado indica satisfatoriamente a viabilidade do procedimento analítico para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de gasolina, devido, principalmente, a boa resolução e sensibilidade do pico voltamétrico observado. Um estudo de otimização das condições experimentais foi realizado a partir destes resultados.

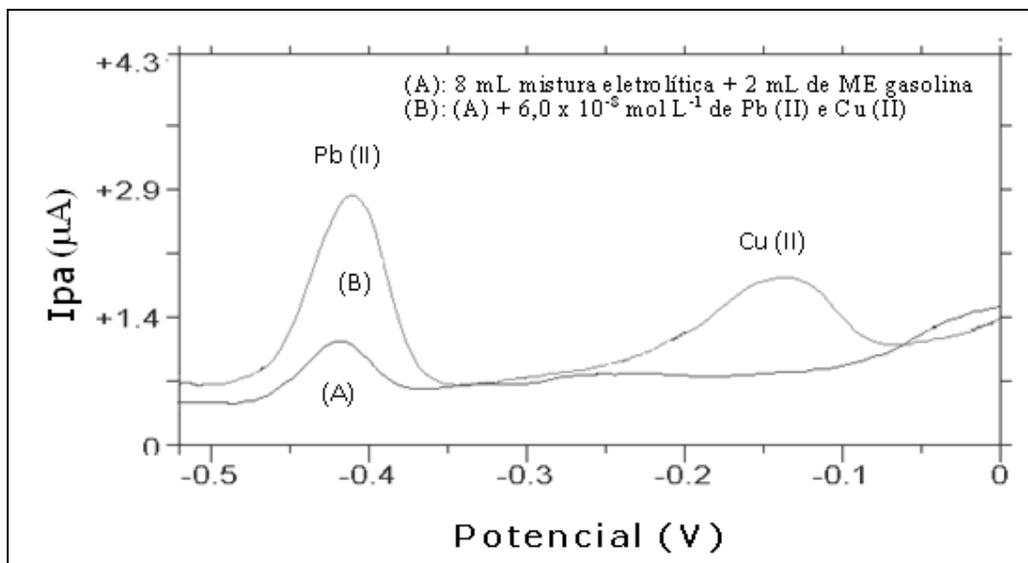


Figura 12: (A): Resposta voltamétrica para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica [sem adição de Pb (II) e Cu (II)] utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} + propan-1-ol), $t_{\text{pré}}$: 5 min., E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v: 20 mV s^{-1} . (B): Mesmas condições de A e com $[\text{Pb (II)}]=[\text{Cu (II)}]= 6,0 \times 10^{-8}$ mol.L^{-1} .

O mesmo procedimento foi realizado para a microemulsão de biodiesel, de acordo com a Figura 13, que mostra voltamogramas do EFM imerso em uma célula eletroquímica contendo 9,0 mL de mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + propan-1-ol), 60 μL de Hg e 1,0 mL de microemulsão de biodiesel, cujo procedimento de preparo foi comentado anteriormente (A) e após a adição de Pb (II) e Cu (II) igual a $6,0 \times 10^{-8}$ mol.L^{-1} (B).

Os voltamogramas foram obtidos aplicando um potencial de deposição de -900 mV por 10 minutos, varrendo-se o potencial de -1200 mV até 100 mV.

Conforme se pode observar a adição de $6,0 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} de Pb (II) e Cu (II) proporcionou um crescimento das correntes de picos

anódicas em -394 mV referente ao íon metálico Pb (II) e em -15 mV referente ao íon metálico Cu (II).

Este resultado indica satisfatoriamente a viabilidade do procedimento analítico para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de biodiesel, devido, principalmente, a boa resolução e sensibilidade do pico voltamétrico observado. Um estudo de otimização das condições experimentais foi realizado a partir destes resultados.

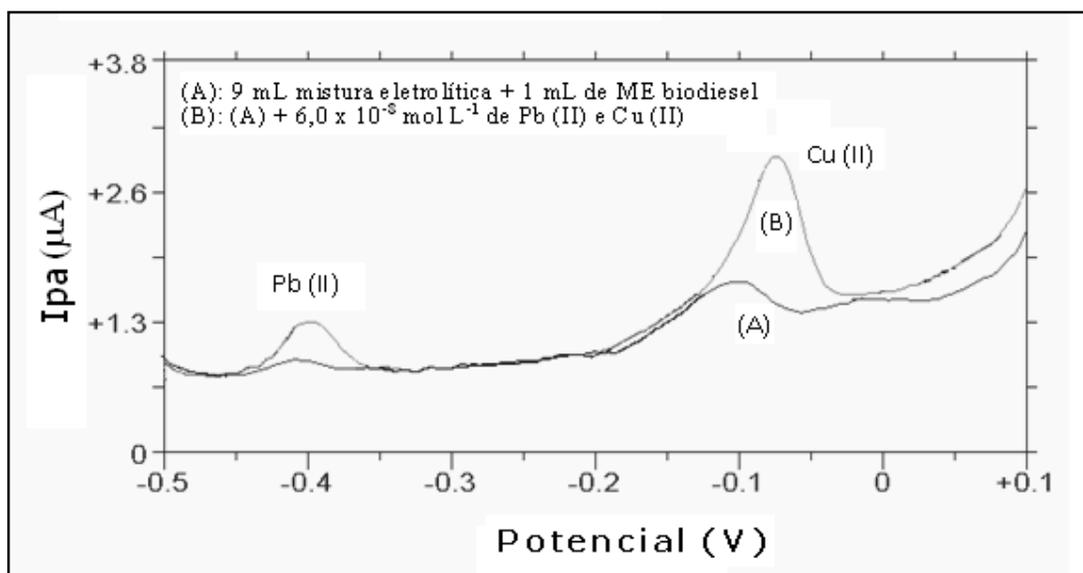


Figura 13: (A): Resposta voltamétrica para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica [sem adição de Pb (II) e Cu (II)] utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} + propan-1-ol), $t_{\text{pré}}$: 5 min., E_{dep} : -800 mV. Amp: 50 mV, v: 20 mV s^{-1} . (B): Mesmas condições de A e com $[\text{Pb (II)}]=[\text{Cu (II)}]= 6,0 \times 10^{-8}$ mol.L^{-1} .

4.4.2 Otimização das Condições Experimentais

Sabe-se que vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo. Foram estudados aqueles considerados os mais importantes e realizado um estudo de otimização na mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} + propan-1-ol) visando obter as melhores condições

para a determinação simultânea dos íons metálicos Pb (II) e Cu (II) utilizando o preparo do EFM *in situ*.

Uma vez que a mesma mistura eletrolítica foi utilizada na determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de gasolina e biodiesel, o estudo de otimização foi realizado em 10,0 mL da mesma, com 60µL de Hg para o preparo do filme, descrito anteriormente. Em seguida, era adicionado $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II) e realizado o estudo de otimização, variando-se um parâmetro e fixando-se o restante.

4.4.2.1 Potencial de deposição.

Os íons Pb (II) e Cu (II) pré-concentrados são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho através da aplicação de um potencial de redução por um intervalo de tempo pré-estabelecido, sendo determinados anodicamente, obtendo-se uma corrente de pico anódica que é linearmente dependente da concentração dos metais em solução (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Como Pb (II) e Cu (II) apresentam potenciais de deposição diferentes, foi necessário avaliar o melhor potencial para a determinação simultânea dos dois metais, desta forma, foram estudados potenciais na faixa de -600 a -1100 mV avaliando-se as correntes de pico anódica para cada íon metálico. A influência do potencial de deposição na corrente de pico anódica foi avaliada a partir de uma concentração de Pb (II) e Cu (II) igual a $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em uma mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.

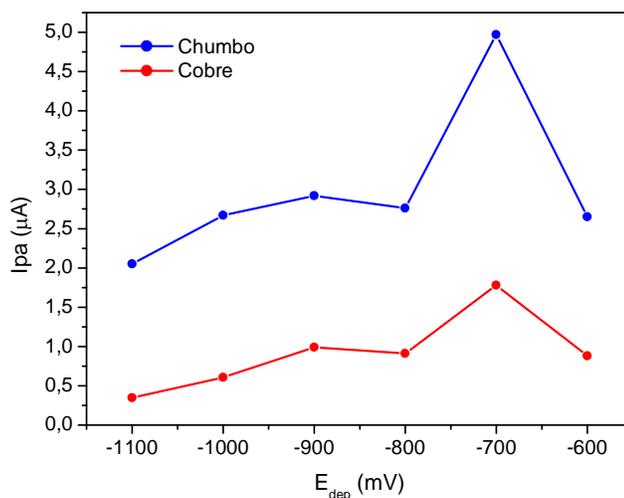


Figura 14 - Estudo do potencial de deposição para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{pré}$: 5 min. E_{dep} : -600, -700, -800, -900, -1000 e -1100 mV. Amp: 50 mV, v : 20 mV.s^{-1} .

Observou-se que a corrente de pico exibe uma dependência com o potencial de deposição. Foi observado também que uma maior sensibilidade (maior intensidade de corrente) para Pb (II) e Cu (II) é obtida quando um potencial de deposição igual a -700 mV é aplicado ao sistema. Desta forma, este potencial foi escolhido como melhor potencial de deposição para determinação simultânea dos dois metais.

4.4.2.2 Velocidade de varredura e amplitude de pulso

Para se escolher a velocidade de varredura e a amplitude de pulso é necessário levar em consideração a sensibilidade e a resolução. A influência da velocidade de varredura e da amplitude de pulso na corrente de pico anódica foi avaliada a partir de uma concentração de Pb (II) e Cu (II) igual a $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times$

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol). Para estudo da velocidade de varredura os seguintes valores foram testados: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV s^{-1} . Os resultados obtidos são mostrados na Figura 15.

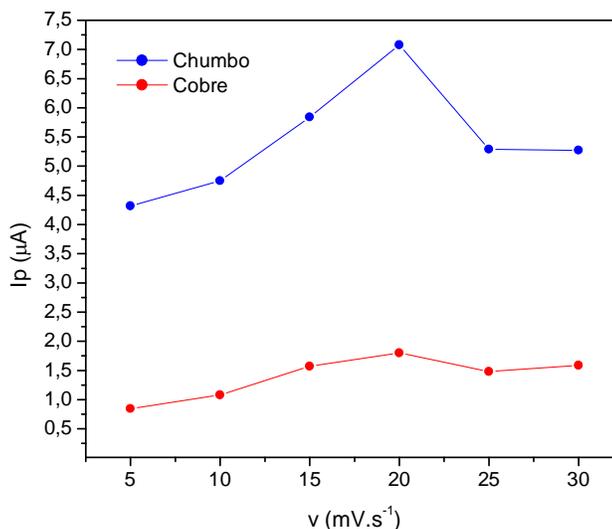


Figura 15 - Estudo da velocidade de varredura para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min. Amp: 50 mV, v: 20 mV s^{-1} . E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 5 min., Amp.: 50 mV, v: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mV s^{-1} .

Como mostra a Figura 15, quando se utiliza uma velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} melhor sensibilidade é obtida para os dois metais em estudo. A partir dos experimentos realizados observou-se que este valor de velocidade também proporciona boa resolução dos picos.

A amplitude é um dos parâmetros usados que pode ser variada para se aumentar a sensibilidade. Para estudo da amplitude de pulso os seguintes valores foram testados: 25, 50, 75 e 100 mV. A Figura 16 mostra a influência da amplitude de pulso na corrente de pico anódica.

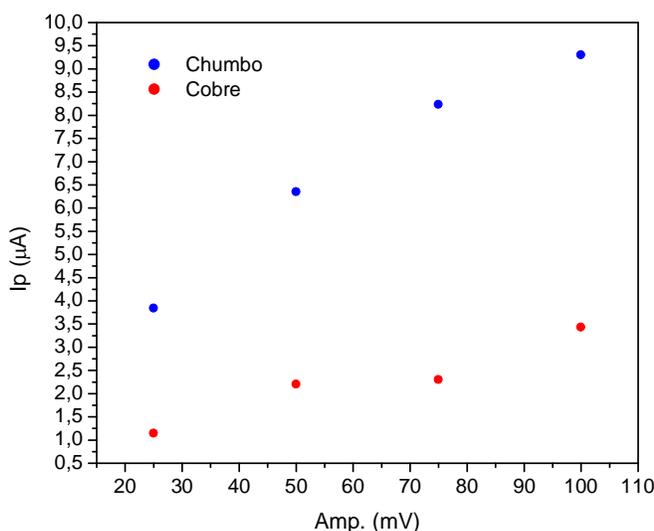


Figura 16 - Estudo da amplitude de pulso para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 6 min., v : 20 mV.s^{-1} , Amp.: 25, 50, 75 e 100 mV.

Como podemos observar quando a amplitude é aumentada, a corrente de pico aumenta de modo praticamente linear. Entretanto, um aumento de amplitude de pulso também produz uma diminuição na resolução dos picos. A partir dos resultados obtidos, observou-se melhor resolução dos picos quando um valor de amplitude de 50 mV s^{-1} é usado, desta foram, escolheu-se este valor como mais apropriado.

4.4.2.3 Tempo de Pré-Concentração

A Figura 17 apresenta a influência do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico, para uma concentração de Pb (II) e Cu (II) de $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Com base na Figura 17, o tempo de 6

minutos apresenta a maior sensibilidade, estando ainda como último ponto em que a corrente apresenta dependência sobre o tempo. Entretanto, este valor pode levar à saturação mais rápida do eletrodo. Isto é particularmente crítico para valores de concentração superiores ao usado para construir este gráfico. Um valor ideal, dependendo da faixa de concentração da curva analítica (sinal da amostra e após as adições padrão), seria um ponto intermediário, como por exemplo, um tempo de 4 minutos, porque oferece uma maior janela de concentração para a curva analítica, impedindo, assim, a saturação do eletrodo. No entanto, para menores valores de concentração, o tempo de concentração de 5 minutos é ideal porque apresenta maior sensibilidade. Desta forma, este tempo foi escolhido como ótimo.

Como pode ser observado, ambos os parâmetros, tempo de pré-concentração e concentração do analito, influenciam diretamente na sensibilidade e saturação da superfície do eletrodo, principalmente, quando se usa eletrodo de filme de mercúrio. Portanto, a otimização destes parâmetros deve fazer um balanço destes parâmetros, para que seus efeitos sejam minimizados ou compensados, em prol de uma melhor eficiência analítica.

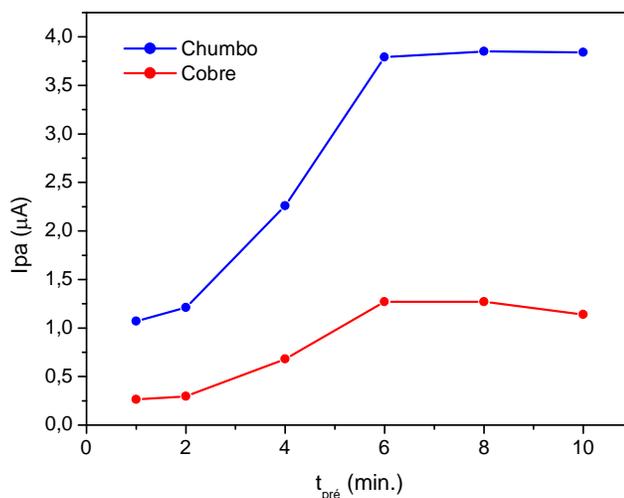


Figura 17 - Estudo do tempo de pré-concentração para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II). Dados obtidos a partir da resposta voltamétrica para os íons Pb (II) e Cu (II) em mistura eletrolítica utilizando VRAPD. Condições: mistura eletrolítica (solução HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ + propan-1-ol) + $9,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, E_{dep} : -700 mV. $t_{\text{pré}}$: 1; 2; 4; 6; 8 e 10 min. Amp: 50 mV, v : 20 mV s^{-1} .

4.4.2.4 Composição do Meio Reacional

A influência da composição do meio reacional, quanto à quantidade de microemulsão de gasolina e biodiesel que será adicionada à mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) será necessária.

4.4.2.4.1 Composição do Meio Reacional para Microemulsão de Gasolina

Para escolher a melhor composição do meio reacional para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II), foram avaliadas diferentes proporções de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) / ME gasolina. Para isto, foi utilizado uma concentração

dos íons metálicos de $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e os voltamogramas obtidos para Pb (II) e Cu (II) para as diferentes composições foram analisadas em termos de corrente de pico anódica (I_{pa}) para cada espécie metálica como mostra a Tabela 7, onde fixou-se os parâmetros otimizados anteriormente.

Tabela 7: Influência da composição do meio reacional na corrente (I_{pa}) e no potencial (E_{pico}) para análise de Pb (II) e Cu (II) por VRAPD para Microemulsão de Gasolina.

Proporções (mL) Mistura Eletrolítica / ME de gasolina	Pb (II)		Cu (II)	
	I_p (μA)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl	I_p (μA)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl
9,5mL/0,5mL	$4,17 \times 10^{-7}$	-412	----	----
9mL/1mL	$1,32 \times 10^{-7}$	-420	$2,35 \times 10^{-8}$	-88
8,5mL/1,5mL	$3,13 \times 10^{-7}$	-408	$2,04 \times 10^{-7}$	-104
8mL/2mL	$7,88 \times 10^{-6}$	-424	$2,57 \times 10^{-6}$	-76
7mL/3mL	$4,2 \times 10^{-7}$	-412	$1,96 \times 10^{-7}$	-216
6mL/4mL	$1,38 \times 10^{-7}$	-404	$3,04 \times 10^{-7}$	-168
5mL /5mL	$2,65 \times 10^{-7}$	-396	$9,57 \times 10^{-8}$	-232
4mL/ 6mL	$7,07 \times 10^{-7}$	-380	$1,85 \times 10^{-7}$	-172

Com base nos resultados obtidos, podemos observar que a maior corrente de pico para os metais Pb (II) e Cu (II) foi para o meio reacional contendo 8,0 mL de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol) e 2,0 mL de microemulsão (ME) de gasolina, sendo esse valor utilizado nos procedimentos de validação para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de gasolina.

4.4.2.4.2 Composição do Meio Reacional para Microemulsão de Biodiesel

Para escolher a melhor composição do meio reacional para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II), foram avaliadas diferentes proporções de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol) / ME biodiesel. Para isto, foi utilizado uma concentração dos íons metálicos de $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e os voltamogramas obtidos para Pb (II) e Cu (II) para as diferentes composições foram analisadas em termos de corrente de pico anódica (I_{pa}) para cada espécie metálica como mostra a Tabela 8, onde fixou-se os parâmetros otimizados anteriormente.

Tabela 8: Influência da composição do meio reacional na corrente (I_{pa}) e no potencial (E_{pico}) para análise de Pb (II) e Cu (II) por VRAPD para Microemulsão de Biodiesel.

Proporções(mL) Mistura Eletrolítica / ME de biodiesel	Pb (II)		Cu (II)	
	I_p (μA)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl	I_p (μA)	E_p (mV) vs. Ag/AgCl
9,5mL/0,5mL	$3,46 \times 10^{-7}$	-412	$8,45 \times 10^{-7}$	-56
9mL/1mL	$1,19 \times 10^{-6}$	-400	$2,52 \times 10^{-6}$	-104
8,5mL/1,5mL	$5,45 \times 10^{-7}$	-408	$1,35 \times 10^{-6}$	-90
8mL/2mL	----	----	$3,54 \times 10^{-7}$	-96
7mL/3mL	----	----	$2,89 \times 10^{-7}$	86
6mL/4mL	----	----	$9,34 \times 10^{-8}$	-79
5mL /5mL	----	----	----	----
4mL/ 6mL	----	----	----	----

Com base nos resultados obtidos, podemos observar que a maior corrente de pico para os metais Pb (II) e Cu (II) foi para o meio reacional

contendo 9,0 mL de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) e 1,0 mL de microemulsão (ME) de gasolina, sendo esse valor utilizado nos procedimentos de validação para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de biodiesel.

Após o estudo de otimização dos principais parâmetros, obteve-se as melhores condições para a determinação do íon metálico Pb (II) em mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) que também pode ser considerada como branco, pela técnica VRA, de acordo com os dados mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos para determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) por voltametria de redissolução anódica em mistura eletrolítica (branco).

<i>Parâmetros</i>	<i>Especificações</i>
Tempo de Deaeração	10 minutos
Tempo de Pré-concentração	300s
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	-650 mV
Potencial Final	+100 mV
Potencial de deposição	-700 mV
Velocidade de Varredura	20 mV s ⁻¹
Direção da Varredura	Anódica
Modo de Varredura	Diferencial de pulso
Amplitude de Pulso	50 mV
Meio reacional para determinação em ME de gasolina	8,0 mL de mistura eletrolítica / 2,0 mL de ME gasolina
Meio reacional para determinação em ME de biodiesel	9,0 mL de mistura eletrolítica / 1,0 mL de ME biodiesel

4.4.3 Curva Analítica para Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II)

A obtenção da curva analítica depende da otimização dos parâmetros anteriormente estudados e discutidos. Após a otimização das condições voltamétricas, as mesmas foram aplicadas em mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol).

Após a varredura, observou-se um pico de corrente no potencial - 420 mV característico para o metal Pb (II) e um pico em -76mV característico para o metal Cu (II) na mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + propan-1-ol) que seria o branco.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica do branco eram do metal Pb (II) e Cu (II), adicionou-se sucessivas alíquotas de 30 μL de solução padrão de Pb (II) e Cu (II) na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, proporcionando um aumento linear da altura da corrente de pico na faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-8}$ a $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, todas as leituras voltamétricas foram realizadas em triplicata, onde era efetuada a média e plotada na curva de calibração.

Observou-se que os resultados acima dessa concentração proporcionam o desvio da linearidade provocada pela diminuição da corrente de pico do metal em estudo, indicando assim, uma saturação do EFM.

A Figura 18 mostra os voltamogramas (A) característicos do metal Pb (II) e Cu (II) no branco (mistura eletrolítica), onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb (II) e Cu (II), o pico aumentava proporcionalmente e a curva analítica (B) correspondente relacionada à média da triplicata da leitura de cada ponto.

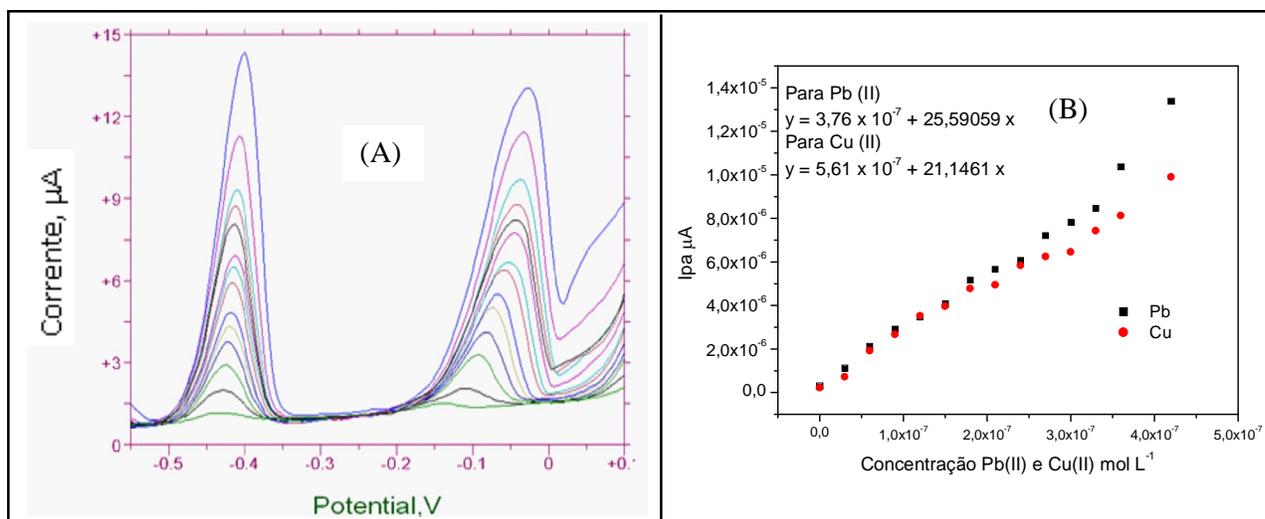


Figura 18: (A) Voltamogramas característicos do branco, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). $E_i = -0,65V$; $E_f = +0,1V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: $30 \mu L$ ($3,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta linear da curva analítica (Figura 18), na faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ a $3,0 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II), com a reta passando muito próximo da origem. A regressão linear da curva analítica (Figura 18), representada pela equação: $y = 3,76 \times 10^{-7} + 25,59059 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,99472 e um desvio padrão de $3,19 \times 10^{-7}$ para Pb (II). Para Cu (II) a regressão linear é representada pela equação $y = 5,61 \times 10^{-7} + 21,1461 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,99563 e um desvio padrão de $3,02 \times 10^{-7}$.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de se determinar Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de gasolina e biodiesel.

4.4.4 Determinação Voltamétrica Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras de Microemulsão de Gasolina Comercial de Biodiesel

Após a otimização do procedimento, foi realizada a análise voltamétrica utilizando todos os parâmetros otimizados anteriormente em uma microemulsão preparada com uma amostra de gasolina comercial.

Após a varredura, observou-se dois picos de corrente no potencial - 416 mV e em -128 mV na microemulsão de gasolina, correspondendo à área do metal Pb (II) e Cu (II), respectivamente.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica das microemulsões eram dos metais Pb (II) e Cu (II), adicionou-se alíquotas de 30 μL de solução padrão de Pb (II) e Cu (II) na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Concentração final na célula de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 19 mostra os voltamogramas (A) característicos dos metais Pb (II) e Cu (II) na microemulsão de gasolina, onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb (II) e Cu (II) o pico aumentava proporcionalmente e a curva analítica (B) correspondente.

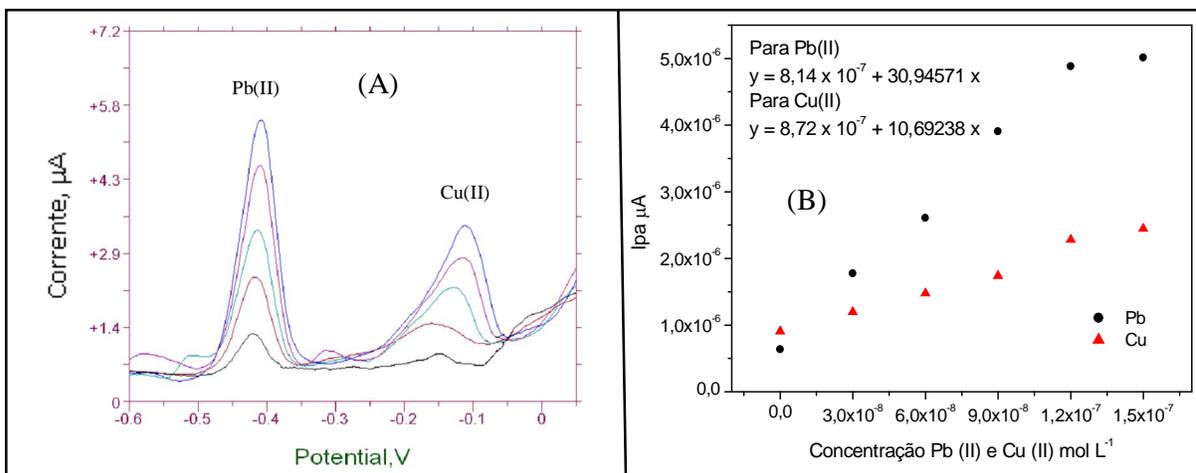


Figura 19: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de gasolina, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). $E_i = -0,60V$; $E_f = +0.1V$; $v = 20mV s^{-1}$; $t_{pré} = 300s$. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): $1,0 \times 10^{-5} mol L^{-1}$; alíquotas de adição padrão: $30 \mu L$ ($3,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II)); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta linear da curva analítica (Figura 19), na faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ a $2,1 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II), com a reta passando muito próximo da origem. A regressão linear da curva analítica (Figura 18), representada pela equação: $y = 8,14 \times 10^{-7} + 30,94571 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,98535 para Pb (II). Para Cu (II) a regressão linear é representada pela equação $y = 8,72 \times 10^{-7} + 10,69238 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,99231.

Com base nos resultados obtidos, foi possível se determinar a concentração de Pb (II) e Cu (II) na amostra de microemulsão de gasolina. As concentrações foram $8,54 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ para Pb (II) e de $26,3 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ para Cu (II).

Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento para a amostra de microemulsão de biodiesel, onde após a varredura, observou-se dois picos de corrente no potencial - 408 mV e em -76 mV na microemulsão de

Martiniano, Lorena de Carvalho

biodiesel, correspondendo à área do metal Pb (II) e Cu (II), respectivamente.

Para se certificar que os picos encontrados na leitura voltamétrica das microemulsões eram dos metais Pb (II) e Cu (II), adicionou-se alíquotas de 30 μL de solução padrão de Pb (II) e Cu (II) na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Concentração final na célula de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 20 mostra os voltamogramas (A) característicos dos metais Pb (II) e Cu (II) na microemulsão de biodiesel, onde observou-se que à medida que se adicionava alíquotas de Pb (II) e Cu (II) o pico aumentava proporcionalmente e a curva analítica (B) correspondente.

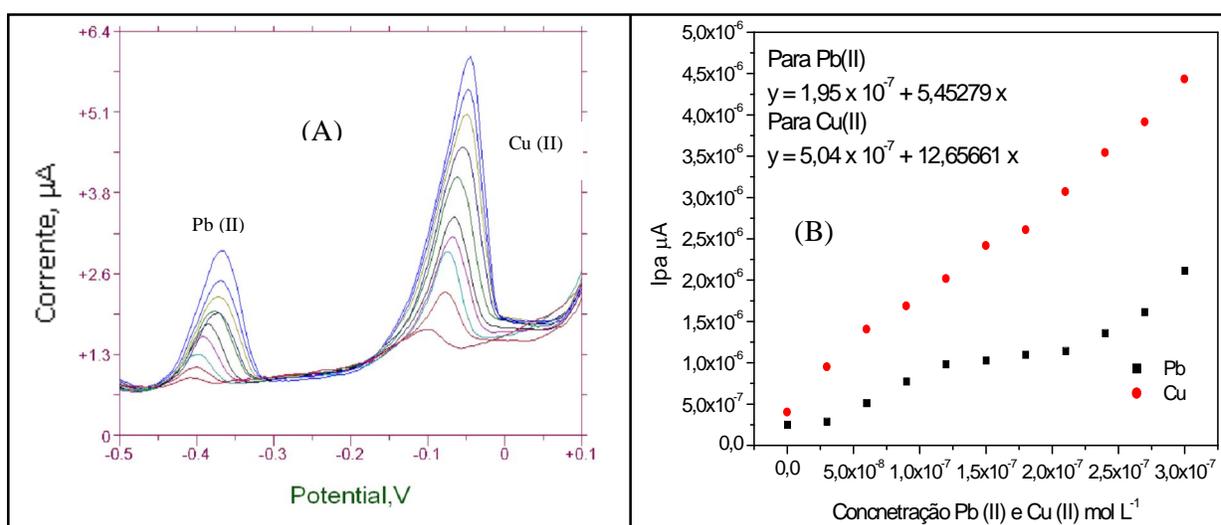


Figura 20: (A) Voltamogramas característicos da microemulsão de biodiesel, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, referente à determinação de Pb (II) e Cu (II). $E_i = -0,50\text{V}$; $E_f = +0.1\text{V}$; $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $t_{\text{pré}} = 300\text{s}$. Solução estoque de Pb (II) e Cu (II): $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; alíquotas de adição padrão: 30 μL ($3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II) e Cu (II)); (B) Curva Analítica.

Observa-se uma boa resposta da curva analítica (Figura 20), na faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para os

Martiniano, Lorena de Carvalho

metais Pb (II) e Cu (II), com a reta passando muito próximo da origem. Os demais pontos não apresentam uma boa linearidade devido ao deslocamento do pico. A regressão linear da curva analítica (Figura 19), representada pela equação: $y = 1,95 \times 10^{-7} + 5,45279 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,97033 para Pb (II). Para Cu (II) a regressão linear é representada pela equação $y = 5,04 \times 10^{-7} + 12,65661 x$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,99797.

Após a realização desses experimentos, várias análises para a avaliação estatística dos resultados e validação do método proposto foram realizadas para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsões de gasolina, e observou-se que os resultados apresentavam uma boa sensibilidade.

4.4.4.1 Validação dos Métodos Eletroanalíticos para Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em amostras de Microemulsão de Gasolina e de Biodiesel

A validação do método proposto foi realizada através dos cálculos estatísticos dos resultados obtidos nos testes de repetitividade, precisão intermediária, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, conforme descrito anteriormente.

4.4.4.1.1 Precisão

A precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade das leituras voltamétricas e precisão intermediária do meio (microemulsões de uma amostra de gasolina comercial preparadas em dias diferentes).

O teste da repetitividade das leituras voltamétricas foi realizado com base em uma varredura voltamétrica de uma microemulsão de gasolina e de biodiesel com sucessivas adições de Pb (II) e Cu (II), sendo cada leitura realizada em triplicata, para obtenção da média. Em seguida, a curva analítica foi plotada com base nestes resultados. As Tabelas 10 e

Martiniano, Lorena de Carvalho

11 apresentam todos os resultados obtidos no teste de repetitividade para microemulsão de gasolina e de biodiesel, respectivamente.

Tabela 10: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Gasolina para os Metais Pb (II) e Cu (II).

Adições Padrão (mol L ⁻¹)	ME sem		ME+ 3,0x10 ⁻⁸		ME + 6,0x10 ⁻⁸		ME +9,0x10 ⁻⁸	
	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)
<i>Ip</i> ₁ (A)	6,2x10 ⁻⁷	7,4x10 ⁻⁸	1,7x10 ⁻⁶	4,6x10 ⁻⁷	2,2x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	2,8x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁶
<i>Ip</i> ₂ (A)	6,2x10 ⁻⁷	7,4x10 ⁻⁸	1,6x10 ⁻⁶	4,7x10 ⁻⁷	2,2x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	2,9x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁶
<i>Ip</i> ₃ (A)	6,3x10 ⁻⁷	7,4x10 ⁻⁸	1,7x10 ⁻⁶	4,7x10 ⁻⁷	2,2x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁶	2,8x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁶
\bar{x}	6,2x10 ⁻⁷	7,4x10 ⁻⁸	1,7x10 ⁻⁶	4,7x10 ⁻⁷	2,2x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	2,8x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁶
S	5,0x10 ⁻⁹	3,1x10 ⁻¹⁰	4,2x10 ⁻⁸	3,0x10 ⁻⁹	3,8x10 ⁻⁸	3,5x10 ⁻⁸	3,6x10 ⁻⁸	3,0x10 ⁻⁸
CV	0,8%	0,4%	2,6%	0,6%	1,7%	2,2%	1,3%	1,6%
$\bar{x} \pm tsn^{1/2}$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$
(95%)	1,2x10 ⁻⁸	7,6x10 ⁻¹⁰	1,0x10 ⁻⁷	7,0x10 ⁻⁹	9,4x10 ⁻⁸	8,6x10 ⁻⁸	8,9x10 ⁻⁸	7,4x10 ⁻⁸

Tabela 11: Medidas de Corrente no Estudo da Repetitividade da Microemulsão de Biodiesel para os Metais Pb (II) e Cu (II).

Adições Padrão (mol L ⁻¹)	ME sem		ME+ 3,0x10 ⁻⁸		ME + 6,0x10 ⁻⁸		ME +9,0x10 ⁻⁸	
	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)
<i>Ip</i> ₁ (A)	9,0x10 ⁻⁷	4,0x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁶	9,4x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁶
<i>Ip</i> ₂ (A)	9,0x10 ⁻⁷	4,1x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁶	9,5x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁶
<i>Ip</i> ₃ (A)	9,1x10 ⁻⁷	4,1x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁶	9,5x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁶
\bar{x}	9,05x10 ⁻⁷	4,05x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁶	9,5x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	1,74x10 ⁻⁶
S	2,0x10 ⁻⁹	4,0x10 ⁻⁹	3,0x10 ⁻⁸	5,0x10 ⁻⁹	2,0x10 ⁻⁸	5,0x10 ⁻⁸	3,5x10 ⁻⁸	5,5x10 ⁻⁸
CV	0,2%	1,1%	2,7%	0,5%	1,6%	3,4%	2,2%	3,2%
$\bar{x} \pm tsn^{1/2}$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$	$\bar{x} \pm$
(95%)	4,0x10 ⁻⁹	9,0x10 ⁻⁹	7,4x10 ⁻⁷	1,2x10 ⁻⁸	4,9x10 ⁻⁸	1,2x10 ⁻⁷	8,6x10 ⁻⁸	1,4x10 ⁻⁷

Os dados apresentaram uma boa precisão, baseada na repetitividade das leituras voltamétricas, cujos valores de CV variaram de 0,4% a 2,6% para microemulsão de gasolina e de 0,2% a 3,4% para microemulsão de biodiesel, sendo satisfatórios do ponto de vista analítico, pois, estes valores foram menores que 25% que é um erro considerado aceitável tratando-se de análise de traços (MENDHAM *et al.*, 2000).

Para os testes de precisão intermediária foram realizados novos experimentos, onde a cada dia era preparada uma nova microemulsão de gasolina e biodiesel, preparado um novo filme de mercúrio e em seguida, realizadas as leituras voltamétricas com as suas respectivas curvas analíticas.

Com base nos experimentos foram realizados os cálculos estatísticos para a precisão intermediária das análises das medidas voltamétricas realizadas em microemulsões preparadas em dias diferentes e analisadas com filmes de mercúrio preparados também em dias diferentes.

As Tabelas 12 e 13 mostram os valores das concentrações de Pb (II) e Cu (II) obtidos em três diferentes microemulsões preparadas da mesma amostra de gasolina e biodiesel e avaliadas em dias diferentes, respectivamente.

Tabela 12: Concentrações de Pb (II) e Cu (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Gasolina.

Microemulsão de Gasolina	Concentração de Pb (II)	Concentração de Cu (II)
ME 1	$5,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$7,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
ME 2	$4,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$5,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
ME 3	$4,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$7,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
\bar{x}	$4,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$7,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
S	$8,2 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$
CV	16,46%	15,74%
$\bar{x} \pm tsn^{-1/2} (95\%)$	$\bar{x} \pm 2,0 \times 10^{-7}$	$\bar{x} \pm 2,8 \times 10^{-7}$

Tabela 13: Concentrações de Pb (II) e Cu (II) encontradas no Estudo da Precisão Intermediária de Três Diferentes Microemulsões Preparadas a Partir da Mesma Amostra de Biodiesel.

Microemulsão de Biodiesel	Concentração de Pb (II)	Concentração de Cu (II)
ME 1	$1,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
ME 2	$1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
ME 3	$1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
\bar{x}	$1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
S	$2,7 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$
CV	19,4%	17,9%
$\bar{x} \pm tsn^{-1/2} (95\%)$	$\bar{x} \pm 6,7 \times 10^{-7}$	$\bar{x} \pm 6,5 \times 10^{-7}$

Os dados apresentaram uma precisão intermediária considerada aceitável (MENDHAM *et al.*, 2000), pois obteve-se valores de CV de 16,46% para Pb (II) e de 15,74% para Cu (II) utilizando microemulsão de

gasolina, e valores de *CV* de 19,4% para Pb (II) e de 17,9% para Cu (II) utilizando microemulsão de biodiesel sem contar que os resultados se mostram bastante satisfatórios, uma vez que a determinação se dá de forma simultânea e levando-se em consideração que cada análise é realizada com um novo depósito de filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo e que essa deposição do filme nunca ocorre de forma uniforme e idêntica, sem contar que a análise de gasolina é realizada sem nenhum tratamento prévio da amostra.

4.4.4.1.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Após a realização dos procedimentos necessários para o estudo de precisão, foram realizados em seguida, o estudo para determinação do limite de detecção e limite de quantificação, conforme descritos anteriormente.

Dessa forma, obteve-se para Pb (II), um limite de detecção de $3,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e um valor de limite de quantificação de $1,24 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e para Cu (II) um limite de detecção de $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e um valor de limite de quantificação de $1,43 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros avaliados, estatisticamente, com base nos experimentos realizados para determinação de Pb (II) e Cu (II) em microemulsão de gasolina e biodiesel utilizando voltametria de redissolução anódica.

Tabela 14: Resultados Obtidos na Determinação Voltamétrica de Pb (II) e Cu (II) em Microemulsão de Gasolina e de Biodiesel.

PARÂMETROS AVALIADOS			
Para Pb (II)		Para Cu (II)	
Potencial para Pb (II)	~ -440 mV	Potencial para Cu (II)	~ - 76mV
Faixa Linear de Concentração	3×10^{-8} a $2,1 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	Faixa Linear de Concentração	3×10^{-8} a $2,1 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
LD	$3,7 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹	LD	$4,2 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹
LQ	$1,24 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	LQ	$1,43 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
R	0,9947	R	0,9956
R ²	0,9895	R ²	0,9912
Teor médio de Pb (II) em microemulsão de gasolina*	$4,98 \times 10^{-7} \pm 2,03 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	Teor médio de Cu (II) em microemulsão de gasolina	$7,15 \times 10^{-7} \pm 2,78 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
Teor médio de Pb (II) em microemulsão de biodiesel*	$1,39 \times 10^{-6} \pm 6,68 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹	Teor médio de Cu (II) em microemulsão de biodiesel	$1,45 \times 10^{-6} \pm 6,46 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
CV para determinação de Pb (II) em microemulsão de gasolina	16,46%	CV para determinação de Cu (II) em microemulsão de gasolina	15,74%
CV para determinação de Pb (II) em microemulsão de biodiesel	19,39%	CV para determinação de Cu (II) em microemulsão de biodiesel	17,99%

* Para um nível de confiança de 95%

4.4.4.1.3 Exatidão

A integridade do processo de detecção foi examinada para avaliar a recuperação de Pb (II) e Cu (II), em amostras de gasolinas comerciais adquiridas no comércio local e de biodiesel obtidas de um projeto interlaboratorial. Para o estudo de recuperação de Pb (II) e Cu (II) em amostras de microemulsão de gasolina e de biodiesel, as mesmas foram fortificadas com diferentes quantidades de concentrações de Pb (II) e Cu (II), no nível de 10^{-8} mol L⁻¹, durante as análises da técnica de voltametria de redissolução anódica, conforme resultados apresentados nas Tabela 15 e 16, respectivamente para amostra de gasolina e biodiesel. Nestes estudos, quantidades de Pb (II) e Cu (II) foram adicionados em uma amostra de microemulsão de gasolina e biodiesel, cuja concentração de Pb (II) e Cu (II) original, foi previamente determinada.

Tabela 15: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) e Cu (II) em Amostra de Microemulsão de Gasolina.

Valor Adicionado de Pb (II) e Cu (II) (mol L ⁻¹)	Valor Recuperado (mol L ⁻¹)		Percentagem Recuperada (%)	
	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)
3×10^{-8}	$3,1 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-8}$	103,3	96,6
6×10^{-8}	$6,6 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-8}$	109,3	104,8
9×10^{-8}	$9,3 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-8}$	103	95,3
$1,2 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	94,2	93,3
$1,5 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	110	104,6

Tabela 16: Testes de Recuperação para Determinação de Pb (II) e Cu (II) em Amostra de Microemulsão de Biodiesel.

Valor Adicionado de Pb (II) e Cu (II) (mol L ⁻¹)	Valor Recuperado (mol L ⁻¹)		Percentagem Recuperada (%)	
	Pb (II)	Cu (II)	Pb (II)	Cu (II)
3 x 10 ⁻⁸	2,8 x 10 ⁻⁸	3,1 x 10 ⁻⁸	95	104,6
6 x 10 ⁻⁸	5,5 x 10 ⁻⁸	6,2 x 10 ⁻⁸	92,5	103,6
9 x 10 ⁻⁸	8,9 x 10 ⁻⁸	9,3 x 10 ⁻⁸	99,1	102,8
1,2 x 10 ⁻⁷	1,2 x 10 ⁻⁷	1,3 x 10 ⁻⁷	97,5	109,2
1,5 x 10 ⁻⁷	1,4 x 10 ⁻⁷	1,6 x 10 ⁻⁷	94	110

A percentagem de recuperação encontrada variou de 94,2 a 110% para Pb (II) e de 93,3 a 104,8 % para Cu (II) utilizando amostra de microemulsão de gasolina. Para amostra de microemulsão de biodiesel a percentagem de recuperação encontrada variou de 92,5 a 99,1 % para Pb (II) e de 102,8 a 110 % para Cu (II). Estes resultados corroboraram os encontrados anteriormente, de que o procedimento é bastante adequado, sensível, exato e preciso para o nível de concentração e tipo de matriz, avaliados.

Após todos os experimentos realizados para se tentar validar o procedimento proposto, aplicou-se a metodologia em seis diferentes amostras de gasolinas coletadas em diversas regiões da cidade e seis diferentes amostras de biodiesel disponibilizadas pelo Projeto Inter-laboratorial do LAPQAP.

As amostras foram analisadas em triplicatas, onde em seguida, foi retirada a média das concentrações de Pb (II) e Cu (II) encontradas e calculado os CV. Os resultados são apresentados nas Tabelas 17 e 18 para amostras de gasolina e biodiesel, respectivamente.

Tabela 17: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras Comerciais de Gasolina

Amostras de Gasolina	[Pb (II)] (mol L ⁻¹)	CV	[Cu (II)] (mol L ⁻¹)	CV
Amostra 1	3,6x10 ⁻⁷	0,4%	4,2x10 ⁻⁷	0,6%
Amostra 2	1,0 x10 ⁻⁶	1,7%	9,1 x10 ⁻⁷	1,1%
Amostra 3	2,4 x10 ⁻⁶	3,4%	7,8 x10 ⁻⁷	4,6%
Amostra 4	1,0 x10 ⁻⁶	5,5%	2,6 x10 ⁻⁶	6,9%
Amostra 5	9,7 x10 ⁻⁷	2,7%	3,2 x10 ⁻⁷	2,0%
Amostra 6	4,5 x10 ⁻⁷	4,6%	2,0 x10 ⁻⁶	5,3%

Tabela 18: Determinação Simultânea de Pb (II) e Cu (II) em Amostras de Biodiesel de Projetos Inter-Laboratorial

Amostras de Biodiesel	[Pb (II)] (mol L ⁻¹)	CV	[Cu (II)] (mol L ⁻¹)	CV
Biodiesel de Soja (1)	1,6 x10 ⁻⁶	1,7%	1,7x10 ⁻⁶	2,2%
Biodiesel de Soja (2)	6,3 x10 ⁻⁷	2,9%	8,1 x10 ⁻⁷	3,2%
Biodiesel de Girassol (1)	5,1 x10 ⁻⁶	4,5%	1,3 x10 ⁻⁶	5,1%
Biodiesel de Girassol (2)	4,6 x10 ⁻⁶	5,8%	5,5 x10 ⁻⁷	7,2%
Biodiesel de Palma	4,2 x10 ⁻⁷	6,3%	4,1 x10 ⁻⁷	8,3%
Biodiesel de Sebo Bovino	1,3 x10 ⁻⁶	3,9%	8,1 x10 ⁻⁷	4,6%

Com base em todos os resultados obtidos no processo de validação do método proposto, podemos dizer que o procedimento é bastante adequado, sensível, exato e preciso para o nível de concentração e a matriz, avaliados.

Capítulo 5

Conclusão

Martiniano, Lorena de Carvalho

Capítulo 5- Conclusão

As seguintes conclusões são apresentadas, com base no estudo realizado para a determinação de metais em microemulsão de combustíveis:

- O método voltamétrico de pulso diferencial foi desenvolvido para identificar concentrações dos metais Pb (II) e Cu (II) presentes em microemulsão de combustíveis, utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio.
- Os resultados obtidos confirmam que o EFM apresenta grande potencialidade para a determinação dos íons metálico Pb (II) em microemulsões de gasolina e para a determinação simultânea dos íons Pb (II) e Cu (II) e microemulsões de gasolina e de biodiesel.
- Para a determinação de Pb (II), utilizando EFM de forma *ex-situ*, a melhor sensibilidade, neste meio, foi encontrada utilizando um potencial de deposição de -700 mV, tempo de pré-concentração de 5 minutos, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 50 mV, na presença de NaOH 3,3 x 10⁻³ mol L⁻¹ na microemulsão de gasolina;
- Mesmo com a baixa estabilidade observada do filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo (uma vez que a distribuição de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo não pode ser precisamente controlada), este apresentou boa resposta analítica para a determinação de Pb (II), nas condições avaliadas, na faixa de concentração estudada (3,3 x 10⁻⁸ a 1,9 x 10⁻⁷ mol L⁻¹), usando uma mistura de propan-1-ol + ácido nítrico concentrado + água ultrapurificada como eletrólito suporte;
- A eficiência analítica do EFM para a determinação do metal foi avaliada em microemulsão. Os resultados foram considerados satisfatórios, para as microemulsões estabilizadas com NaOH, sendo possível a determinação de Pb (II) no nível de concentração de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

- O limite de detecção obtido para Pb (II) foi de $2,9 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹;
- O limite de quantificação foi de $9,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para Pb (II);
- A eficiência analítica do EFM foi avaliada através da determinação de Pb (II) em microemulsões preparadas com amostras de gasolina comercial. O teor médio encontrado para Pb (II) foi de $3,67 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.
- Os resultados estatísticos mostraram precisão aceitável apresentando CV de 26,6%, e uma percentagem de recuperação variando de 101,3 a 109,3% sendo considerado satisfatório, levando-se em consideração que cada análise é realizada com um novo depósito de filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo e que essa deposição do filme nunca ocorre de forma uniforme e idêntica, sem contar que a análise de gasolina é realizada sem nenhum tratamento prévio da amostra.
- Para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II), utilizando EFM de forma *in-situ*, a melhor sensibilidade, neste meio, foi encontrada utilizando um potencial de deposição de -700 mV, tempo de pré-concentração de 5 minutos, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 50 mV em microemulsão de gasolina e de biodiesel, tendo como única diferença o meio reacional, pois para a determinação em microemulsão de gasolina o meio utilizado era de 8,0 mL de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) e 2,0 mL de microemulsão de gasolina e para a determinação em microemulsão de biodiesel, o meio era de 9,0 mL de mistura eletrolítica (solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol) e 1,0 mL de microemulsão de biodiesel;
- Uma melhor estabilidade foi observada para o filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono vítreo com depósito do mesmo de forma *in-situ*, este apresentou boa resposta analítica para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II), nas condições avaliadas, na faixa de concentração estudada ($3,0 \times 10^{-8}$ a $2,1 \times$

10^{-7} mol L⁻¹), usando uma mistura de solução de ácido nítrico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + propan-1-ol;

- A eficiência analítica do EFM para a determinação dos metais foi avaliada em microemulsões. Os resultados foram considerados satisfatórios, para as mesmas, sendo possível a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) no nível de concentração de 10^{-7} mol L⁻¹ para microemulsão de gasolina e de 10^{-6} mol L⁻¹ para microemulsão de biodiesel.
- O limite de detecção obtido para Pb (II) foi de $3,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e para Cu (II) de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹;
- O limite de quantificação para Pb (II) foi de $1,24 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e para Cu (II) de $1,43 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹;
- A eficiência analítica do EFM foi avaliada através da determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em microemulsões preparadas com amostras de gasolina comercial e biodiesel de soja pertencente à Programa Interlaboratorial, cujo teor médio encontrado para Pb (II) foi de $4,98 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e para Cu (II) de $7,15 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para a microemulsão de gasolina e para a microemulsão de biodiesel, o teor médio encontrado para Pb (II) foi de $1,39 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e para Cu (II) de $1,45 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.
- Os resultados estatísticos mostraram precisão aceitável apresentando CV de 16,5% para Pb (II) e de 15,7% para Cu (II) em microemulsão de gasolina e de 19,4% para Pb (II) e de 17,9% para Cu (II) em microemulsão de biodiesel, com uma percentagem de recuperação variando de 94,2 a 110% para Pb (II) e de 93,3 a 104,8% para Cu (II) utilizando amostra de microemulsão de gasolina. Para amostra de microemulsão de biodiesel a percentagem de recuperação encontrada variou de 92,5 a 99,1% para Pb (II) e de 102,8 a 110% para Cu (II).
- Esses resultados podem ser considerados satisfatórios, levando-se em consideração que cada análise é realizada com um novo depósito de filme de mercúrio na superfície do eletrodo de carbono

vítreo e que essa deposição do filme nunca ocorre de forma uniforme e idêntica, sem contar que a análise é realizada sem nenhum tratamento prévio das amostras.

- O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em seis diferentes amostras de gasolinas comerciais, cujo valores variaram no intervalo de $3,6 \times 10^{-7}$ a $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb (II) e de $3,2 \times 10^{-7}$ a $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu (II) com CV de 0,4 a 5,5% para Pb (II) e 0,6 a 6,9% para Cu (II).
- Para a determinação simultânea de Pb (II) e Cu (II) em seis diferentes amostras de biodiesel de diferentes tipos, pertencentes ao Programa Interlaboratorial, cujo valores variaram no intervalo de $4,2 \times 10^{-7}$ a $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb (II) e de $4,1 \times 10^{-7}$ a $1,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu (II) com CV de 1,7 a 6,3% para Pb (II) e 2,2 a 8,3% para Cu (II).

Referências Bibliográficas

Martiniano, Lorena de Carvalho

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, 553p, 1986.

AHMAD, N.; KHAN, L. A.; SATTAR, A. Potenciometric stripping analysis of heavy-metals in gasoline and dust particulate. J. Chem. Soc. Pakistan, v.13, p. 74-78, 1991.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Case Studies in Environmental Medicine – Lead Toxicity; US Department of Health and Human Services - Public Health Service: Georgia, USA, 1992.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Toxicological Profile for Lead. US Department of Health and Human Services - Public Health Service: Georgia, USA, 1999.

AUCÉLIO, R. Q., DOYLE, A., PIZZORNO, B. S., TRISTÃO, M. L. B., CAMPOS, R. C. Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. Microchemical Journal, 78, 21-26, 2004.

BACCAN, N.; GODINHO, O. E. E.; ANDRADE, J. C. de; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª ed, Campinas -SP, 2001.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods, New York: Wiley 1980

BENITA, S., ed.; Submicron emulsion in drug targeting and delivery, Harwood Academic: Amsterdam, 1998.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química*, v. 31, n. 2, 2006.

BOGUSŁAW, B.; Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 570 , p. 195–201, 2006.

BOND, A. M.; MAHON, P. J.; SCHIEWE, J.; VICENTE-BECKETTET, V. An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field-based stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 345, p. 67-74, 1997.

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 Bional Chem*, 385, 1562-1569, 2006.

CAMPOS, R. C., SANTOS, H.R., GRINGERG, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using threecomponent solutions. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 15-28, 2002.

CANTANHEDE, L. G.; FERREIRA, J. A. Codisposição de Resíduos Perigosos. Trabalho apresentado ao 15º Congresso Brasileiro Sanitário e Ambiental. Belém-PA, Brasil, 557-559, 1989.

CARAPUÇA, H. M.; MONTERROSO, S. C. C.; ROCHA, L. S.; DUARTE, A. C. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media. *Talanta*, v. 64, p. 566-569, 2004.

CARDARELLI, E.; CIFANI, M.; MECOZZI, M.; SECHI, G. Analytical Application of Emulsion: Determination of lead in gasoline by atomic absorption spectrophotometry. *Talanta*, vol 33, no. 3, 279-280, 2004.

CARDOSO, C. E., PACHECO, W. F., SARUBI, R., RIBEIRO, M. L. N., FARIAS, P. A. M., AUCÉLIO, R. Q. Voltammetric Determination of Copper and Lead in Gasoline Using Sample Preparation as Microemulsions, *ANALYTICAL SCIENCES*, 23, 1065, 2007.

CECCON, L.; COCO, F. L.; MONOTTI, P.; RIZZOTTI, S. Determination of lead in oil products by derivate potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, v.386, p. 41-46, 1999.

CHRISTIAN e GARY, "Analytical Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons, 1986, New York.

DANIELSSON I., LINDMAN B. The definition of microemulsion. *Colloids Surf* 1981; 3:391-5.

DINÇKAYA, E.; SEZGINTÜRK, M. K.; AKYILMAZ, E.; ERTAS, F. N.; Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. *Food Chem.* v. 101, p. 1540-1544, 2007.

FORMARIZ, T. P.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsão e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol.41, n° 03, 2005.

GOLDENSTEIN, M.; AZEVEDO, R. L. S. de. Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da "era do petróleo"? *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 23, p. 235-266, 2006.

GONÇALVES, V. R. A. Determinação simultânea de metais em álcool combustível utilizando voltametria de redissolução anódica em meio ácido., Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis, MA, 2008.

GUINON, J. L.; GRIMA, R. influence of surfactants on the gasoline-water emulsion. Polarography of lead and the determination of lead in gasoline. *Analyst*, v.113, p.613-615, 1988.

HOAR, T. P, SCHULMAN J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. *Nature* 1943;152:102-5.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *JAOCS*, Vol. 80, no. 10, 1021 – 1026, 2003.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. Review. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 669–677.

LEITE, F. Validação em análise química. Campinas: Átomo, 1996.

LOCATELLI, C.; TORSI, G. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. *J. Electroanalytical Chemistry*, 509, 80-89, 2001.

LOCATELLI, C.; TORSI, G.; Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchem. J.*, v. 65, p. 293-303, 2000.

MALEKI, N.; ABSALAN, G.; SAFAVI, A.; FARJAMI, E.; Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. *Anal. Chim. Acta.* v. 581, p. 37-41, 2007.

MALGORZATA G.; BOGUSŁAW, B.; MIECZYŚLAW K. Application of a renewable silver based mercury film electrode to the determination of Cr(VI) in soil samples. *Microchim Acta*, 2008, (<http://www.springerlink.com/content/c4u1952221520581/>)

MARTINIANO, L. C. et al., Viabilidade da determinação de Pb^{2+} em microemulsão de gasolina usando eletrodo de filme de mercúrio. Resumo do 14º Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA, João Pessoa, 2007.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Análise Química Quantitativa*. VOGEL. 6ª ed. LTC, Londres, 2000.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 4, 628-636, 2003.

MIGUEL, E. M. Determinação de chumbo em querosene e óleo lubrificante por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado. Dissertação de Mestrado, PUC – Rio de Janeiro, 2008.

MILLER, J. C.; MILER J. N; *Estatística para química analítica – 2ª ed* Addison – Wesley Ibero-americano, 1993.

MINADEO, R. *Petróleo, a maior indústria do mundo*. Rio de Janeiro: Thex Editora, 2002.

MONTERROSO, S. C. C.; CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E.J.; DUARTE, A. C.; Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. *Anal. Chim. Acta*. v. 503, p. 203-212, 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F. COUTADA. L. Influencia da geometria da plataforma na determinação de chumbo ova, vol. 25, n.3, 379-383, 2002.

MUÑOZ, R. A. A.; Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (análise por redissolução e eletroforese capilar para determinação de metais e ânions e, combustíveis e derivados de petróleo. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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, Vol.27, nº 1, 131-138, 2004.

OLIVEIRA, M. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M. de; STRADIOTTO, N. R.; Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury-film electrode. Anal. Bioanal Chem., v. 380 p. 135-140, 2004.

OLIVEIRA, M. F.; OKUMURA, L. L. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. Eclét. Quim., 2002, vol 27, no.spe, p.153-160. ISSN 0100-4670

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. Eclética Química 27 (2002).

OTHMAN, A. F.; Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. Microchem. J., v. 75, p. 119-131, 2003.

PALCHETTI, I.; LASCHI, S.; MASCINI, M.; Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals. *Anal. Chim. Acta.* v. 530, p. 61-67, 2005.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and Applications of Microemulsions. *Cuffent Sci.*, special issue 80, 8, 2001.

PIERRE, S., DIAS, T. D.; FELICIDADE, L.; POZEBON, D.; AUCELIO, 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. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, 57B, 12, 1991-2001, 2002.

PORTAMAN, J. E. Possible dangers of marine pollutions as a result of mining operation for metals ores Rome.FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and finishing, 8p, 1970.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; ANSARY-FARD, A. H. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead (II) benzoylacetate in chloroform: Application to the analysis of free-lead gasoline and gas oil samples. *Talanta* 46 (1998), 607-614.

PRANKL, H., KÖRBITZ, W., MITTELBACH, M., WÖGETTER, M., Review on Biodiesel: StandardizationWorld-Wide, Prepared by IEA Bioenergy Task 39, Subtask Biodiesel and BLT, Wieselburg,Austria, 2004.

PRANKL, H., Standardisation of Biodiesel, Final Report of Project Non technical Barriers to the Dvelopment of Liquid Biofuels in Europe, Phase IV/Topic 1, 2000.

PRASAD, S.; SINGH, A.; JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation & Recycling.* v. 50, n. 1, p. 1-39, 2007.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.; Environmental Electrochemistry - Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. EUA, Academic Press. p. 95-97, 276-290, 1997.

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

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBERT, P.; BOGUSŁAW, B.; WŁADYSŁAW, W. K. The cyclic renewable mercury film silver based electrode for determination of manganese(II) traces using anodic stripping voltammetry. Journal of Electroanalytical Chemistry, 621,(1), p. 43-48, 2008.

ROBERT, P.; BOGUSŁAW, B.; WŁADYSŁAW, W. K. The cyclic renewable mercury film silver based electrode for determination of molybdenum(VI) traces using adsorptive stripping voltammetry. Talanta, 76,(2), p. 295-300, 2008

ROLDAN, P. S.; ALCANTARA, I. L.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M.; Determination of Cooper, Iron, Nickel and Zinc in fuel kerosene by FAAS after adsorption and pre-concentration on 2-aminothiazole-modified silica gel; Ecl.Quim.; São Paulo, 29(2); 33-43, 2004.

SAINT, P.; DIAS, T.D.; 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. Spectrochimica Acta Pat B, 57, 1991-2001, 2002.

SAITOH, K.; TANJI, H. e ZHENG, Y.; ANALYTICAL SCIENCES, Practical Approach to Chemical Speciation of Petroporphyrins; vol 17, 2001, 1511-1518.

SALAZAR, E; MARQUEZ, M. I.; MARQUEZ, J.; MARQUEZ, O.; ORTIZ, P. R.; MARTINEZ, Y.; Spectroelectrochemical monitoring of metal removal from Petroporphyrins; International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting – Thessaloniki – 19 – 24 September 2004.

SANNA, G.; PILO, M.; PIU, P. C.; TAPPARO, A.; SEEBER, R.; Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. Anal. Chim. Acta, v. 415, p. 165-173, 2000.

SARYAN, L. A.; ZENZ, C. Em Occupational Medicine – Lead and its Compounds; 3 ed; USA: Mosby – Year Book. Inc, 506-541, 1994.

SCHIAVON, G. Anodic stripping voltammetry in highly resistive media by electrodes supported on ion exchange membranes. Electroanalysis, v. 3, p. 527-534, 1991.

SERAFIM, D. M.; STRADIOTTO, N. R.; Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. Fuel, 87, 1007-1013, 2008.

SERAFIM, Diana, M. Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de compostos sulfurados em gasolina. Tese Doutorado, UNESP, Araraquara, 2008.

SHERIGARA, B. S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R. J.; SATPATI, A. K.; Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. Electrochim. Acta v. 52, p. 3137-3142, 2007.

SILVA, L. M. S. Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina. Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis, MA, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, 5a ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.

SKOOG, D. A., WEST, D. M. E HOLLER, J. F., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.

SMITH, J. D.; REDMOND, J. D. Anodic stripping voltammetry applied to trace metals in seawater. Journal of Electroanalytical Chemistry, 33, Issue 1, 169-175, 1971.

SOUSA, J. K. C.; DANTAS, A. N. S.; MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. Experimental design applied to the development of a copper direct determination method in gasoline samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Fuel, 2008.

STEVEN, H. C.; MULAWA, P. A.; BALLI, J.; DONASE, C.; WEIBEL, A.; SAGIBIEL, J. C. Particulate Emission Rates from In-Use High-Emitting Vehicles Recruited in Orange Country. Environmental Science Technology, 31(12), 3045-3412, 1997.

STEVEN, H. C.; MULAWA, P. A.; BALLI, J.; DONASE, C.; WEIBEL, A.; SAGIBIEL, J. C. Particulate Emission Rates from In-Use High-Emitting Vehicles Recruited in Orange Country. Environmental Science Technology, 31(12), 3405-3412, 1997.

SYCHRA, V.; LANG, I.; SEBOR, G. Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques, Prog. Anal. At. Spectrosc. (1981) 342– 402.

TAKAYA, M.; *Industrial Health* 2000, 38, 91-94; Selective Determination Method for Vanadium (V) and Vanadium(IV) Controlling the ph of Madia for a Solid-Liquid Extraction Colum.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n. 2, 147-153, 1992.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. *Em Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*; 2 ed. USA: CRC Press, v.1, 1985.

WANG, J., "Stripping Analysis - Principles, Instrumentation and Applications", VCH Publishers, 1985, Deerfield Beach, 1985.

WEI, Q., DU, B. Rapid and selective method for the spectrophotometric determination of nickel naphthenate in gasoline in a microemulsion. *Talanta*, 45, 957-961, 1998.

ZHU, W. W.; LI, N. B.; LUO, H. Q.; Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. *Talanta*, v. 72, p. 1733-1737, 2007.

Anexo

Martiniano, Lorena de Carvalho

Anexo 1

Tabela de Parâmetros Físico-Químicos da Amostra de Gasolina Comum Tipo C Utilizada nos Experimentos de Determinação de Pb (II) em Microemulsão de Gasolina.

Parâmetros	Amostra de Gasolina
Aparência	Límpida
Cor	Laranja
Massa Específica	0,7579
Destilação início	40,1
Destilação 10%	55,5
Destilação 50%	72,9
Destilação 90%	164,9
Destilação PFE	201,5
Resíduo	1,1
Teor de AEAC	26,06
Aromáticos	14,8
Olefinas	22,3
Saturados	36,9
MON	83,7
RON	97,5
IAD	90,6
Teor de benzeno	0,44
Teor de AEAC	25,0

Anexo 2

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

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