



UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

---

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM GASOLINA POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

---

**Maria de Fátima Alves**

Diamantina  
2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

---

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM GASOLINA POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

---

**Maria de Fátima Alves**

Orientadora: Dr<sup>a</sup> Rita de Cássia Silva Luz

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Licenciatura em Química, como  
parte dos requisitos exigidos para a conclusão  
do curso.

Diamantina  
2011.

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM GASOLINA POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

**Maria de Fátima Alves**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dra. Rita de Cássia**

Trabalho de conclusão apresentada ao curso de graduação em Química – Licenciatura, como parte dos requisitos exigidos para conclusão do Curso.

APROVADA em ...../...../.....

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Flávio Santos Damos - UFVJM

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Débora Vilela Franco - UFVJM

---

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Rita de Cássia - UFVJM

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Ana, e a minha avó Tercília pelo apoio, confiança, carinho e amor incondicionais. Por todo o esforço dedicado a minha formação, minha eterna gratidão.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço

A Deus acima de tudo por me dar saúde e forças necessárias para vencer esta importante etapa da minha vida e que preparou tudo da melhor forma e permitiu que eu continuasse a minha caminhada com fé e coragem.

Aos meus pais, Antônio e Ana, pelo amor, companheirismo, apoio incondicional e paciência, força e incentivo em toda a minha vida. Nunca conseguirei agradecer a vocês o suficiente.

A prof<sup>a</sup>. Rita, pela sua orientação, pelas oportunidades e apoio quando solicitados, pela confiança, amizade, pelo exemplo profissional e conhecimentos transmitidos. Sua contribuição foi fundamental na minha formação.

As minhas irmãs e afilhada, que acompanharam minha caminhada de perto, pelo imenso apoio e carinho, conselhos e brincadeiras e por estarem presentes.

Aos meus irmãos, que acompanharam a distância, pelo apoio e força.

Ao Teles, pela paciência, ensinamentos e disposição em esclarecer dúvidas, pela contribuição imprescindível na elaboração deste trabalho.

Ao meu cunhado Jeovânio, pelos ensinamentos, incentivos e conselhos.

Aos meus amigos Cátia, Delton, Dilton e Isabel por todo o apoio, incentivo, paciência, pela convivência agradável e amor.

A todos os amigos pelos conselhos, brincadeiras e aprendizagem.

A todos os familiares pelo apoio e incentivo.

A Ana M<sup>a</sup> Dias pela ajuda fundamental e amizade eterna.

A Clotildes pelas palavras sábias e incentivadoras.

Ao grupo PET-Química pelos momentos de aprendizagem constante e pela amizade solidificada que, certamente se eternizará.

A todos que contribuíram de alguma forma, peço a Deus que os enriqueça com toda espécie de graça para que tenham sempre o necessário.

Muito obrigada!

## **EPIGRAFE**

“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)**

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM GASOLINA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) foi empregada na determinação de chumbo (Pb) em gasolina. A digestão das amostras foi feita pelo método de refluxo utilizando ácido nítrico 60% e peróxido de hidrogênio. Os programas de aquecimento foram otimizados pela obtenção de curvas de pirólise e atomização de soluções analíticas de referência. A temperatura ótima de pirólise foi de 720°C e a temperatura de atomização foi de 1800°C. Análises quantitativas foram realizadas através do método de adição de padrão. Os valores das concentrações de chumbo nas amostras A, B e C foram respectivamente 196,11, 275,57 e 358,84  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O limite de quantificação foi de 15,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de detecção variou de 4,5 a 5,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Palavras - chave:** gasolina, chumbo, digestão ácida, espectroscopia de absorção atômica.

## ABSTRAT

### DETERMINATION OF LEAD IN GASOLINE BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

The technique of atomic absorption spectrometry with graphite furnace (AAS-GF) was employed in the determination of lead (Pb) in gasoline. The digestion of samples was done by the reflux by method using nitric acid 60% and hydrogen peroxide. The heating programs was optimized for obtaining the pyrolysis and atomization curves from reference analytical solutions. The optimum pyrolysis temperature was 720°C and atomization temperature was 1800°C. Quantitative analysis was performed using the method of standard addition. The values of lead concentrations in samples A, B and C were respectively 196,107; 275,573 and 358,842  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The quantification limit was 15.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  and detection ranged from 4.5 to 5.7  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Keywords:** *gasoline, lead, acid digestion, atomic absorption spectroscopy.*



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1A:</b> Forno de Grafite.....	<b>10</b>
<b>Figura 3.1b:</b> Plataforma de L'vov. ....	<b>10</b>
<b>Figura 3.2:</b> Etapa de Secagem .....	<b>11</b>
<b>Figura 3.3:</b> Etapa de Pirólise .....	<b>12</b>
<b>Figura 3.4: Etapa de Atomização</b> .....	<b>12</b>
<b>Figura 3.5:</b> Rampa de Aquecimento.....	<b>13</b>
<b>Figura 4.1:</b> Sistema de Refluxo.....	<b>17</b>
<b>Figura 4.2a:</b> Espectrômetro de Absorção Atômica. ....	<b>18</b>
<b>Figura 4.2b:</b> Forno de Grafite.....	<b>19</b>
<b>Figura 4.2c:</b> Vista Superior do Pipetador Automático. ....	<b>19</b>
<b>Figura 5.1:</b> Curva de Absorbância em Função da Temperatura da Etapa de Pirólise para o Chumbo em Amostra de Gasolina.....	<b>24</b>
<b>Figura 5.2:</b> Curva de Absorbância em Função da Temperatura da Etapa de Atomização para o Chumbo em Amostra de Gasolina. ....	<b>25</b>
<b>Figura 5.3:</b> Curva Analítica pelo Método de Adição de Padrão da Amostra A. ....	<b>27</b>
<b>Figura 5.4:</b> Curva Analítica pelo Método de Adição de Padrão da Amostra B. ....	<b>30</b>
<b>Figura 5.5:</b> Curva Analítica pelo Método de Adição de Padrão da Amostra C. ....	<b>31</b>

**LISTA DE TABELAS**

**Tabela 4.1:** Parâmetros Instrumentais para a Determinação de Chumbo..... **20**

**Tabela 5.1:** Programa de Aquecimento do Forno de Grafite para a Determinação de chumbo em Gasolina..... **25**

**Tabela 5.2:** Valores do Limite de Detecção e Limite de Quantificação de Chumbo na Gasolina..... **26**

**Tabela 5.3a:** Valores de Absorbância e de Concentração de Chumbo encontrado para as Amostras A..... **30**

**Tabela 5.3b:** Valores de Absorbância e de Concentração de Chumbo encontrado para as Amostras B..... **30**

**Tabela 5.3c:** Valores de Absorbância e de Concentração de Chumbo encontrado para as Amostras C..... **30**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>xii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Considerações Gerais .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
2.1 Objetivo Geral .....	2
2.2 Objetivo Específico .....	2
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>3</b>
3.1 Petróleo.....	3
3.2 Combustíveis .....	4
3.3. Metais Traço: Chumbo .....	6
3.4 Técnicas Analíticas Empregadas para a Determinação de metais.....	8
3.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) ou Atomização Eletrotérmica .....	10
3.5 Preparo das Amostras .....	14
3.5.1 Decomposição por Via Úmida .....	15
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>16</b>
4.1 Reagentes e Soluções .....	16
4.2 Gás utilizado nas análises .....	16
4.3 Limpeza das vidrarias.....	16
4.4 Coleta das amostras .....	16
4.5 Digestão das Amostras e Preparo da Solução do Branco.....	16
4.6 Instrumentação Analítica.....	18
4.7 Parâmetros para as Medidas Analíticas (Temperaturas de Pirólise e Atomização) .....	20
4.8 Construção da Curva Analítica.....	20
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>22</b>
5.1 Digestão das Amostras de Gasolina .....	22
5.2 Otimização do Programa de aquecimento do Forno de Grafite .....	22
5.3 Estudos das Temperaturas de Pirólise e Atomização .....	23
5.4 Caracterização Analítica.....	26
5.4.1 Limites de Detecção e Quantificação .....	26
5.5 Quantificação de Chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG).....	27
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>32</b>

**PERSPECTIVAS FUTURAS..... 33**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 34**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações Gerais

Nas últimas décadas as necessidades energéticas têm sido supridas pelo uso de combustíveis fósseis, os quais contribuem para a poluição do ar pela emissão de diversos poluentes como as partículas totais em suspensão (PTS) e metais-traço (MARIA *et al*, 2002). Além da importância em se determinar metais tóxicos em baixas concentrações, a rapidez e abrangência destas informações são de extrema relevância para aplicação de políticas de saúde e ambientais. Como, por exemplo, os resíduos industriais, emissões veiculares e a contaminação por metais pesados (SILVA, 2007).

Alguns metais pesados ocorrem naturalmente no petróleo e, conseqüentemente em óleos e gasolina. Outros podem ser introduzidos durante o contato com equipamentos de destilação e refinação, estocagem ou transporte. Ainda, alguns metais podem ser adicionados para melhorar as características da gasolina (KUMAR & GANGADHARAN, 1999).

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

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

O chumbo é um metal que pode estar presente em várias matrizes da indústria de petróleo, inclusive a gasolina. Dentro deste contexto torna-se importante e oportuna a determinação de chumbo na gasolina, uma vez que o mesmo, quando presente em uma determinada quantidade na gasolina, pode ser prejudicial à saúde humana.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo a realização de estudos relacionados à determinação do chumbo em amostras de gasolina dos postos de combustíveis de Diamantina utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Otimizar as condições experimentais e instrumentais para a determinação de chumbo em gasolina;
- Determinar a faixa de concentração linear e os limites de detecção e quantificação;
- Quantificar a concentração de chumbo nas amostras de gasolina;

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Petróleo

O 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). Este óleo consiste, basicamente, de uma mistura de hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos e aromáticos, com certa quantidade de elementos metálicos e metalóides, principalmente na forma de compostos organometálicos ou de dispersão de colóides inorgânicos. (SOUZA, 2003).

Metais como, cobre, chumbo, cádmio, vanádio, níquel, ferro, cobalto, entre outros, são encontrados em produtos de petróleo, tal como a gasolina. 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).

Nas diversas frações de petróleo e produtos derivados, os elementos podem ser introduzidos por diversas rotas. Uma delas seria durante o processo de destilação do óleo cru, onde os compostos organometálicos mais voláteis são transferidos para as suas frações mais leves. A corrosão também pode contribuir com a introdução de elementos metálicos nos derivados do petróleo, pois durante longo tempo de estocagem ou processamento, alguns desses elementos podem ser introduzidos como contaminantes devido à corrosão de tanques e equipamentos (SYCHRA *et al.*, 1981). O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo do óleo cru pode também ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de metais na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento (NAKAMOTO, 2000; SITHOLE *et al.*, 1993).

### 3.2 Combustíveis

Combustível é o nome dado a todo e qualquer material que seja capaz de produzir energia a partir de sua modificação, química ou física. A energia armazenada em sua estrutura possibilita a estes materiais realizarem determinado trabalho no momento em que liberam sua energia (KORN *et al.*, 2007).

A energia tem papel fundamental no desenvolvimento mundial, tanto nas áreas sociais e econômicas quanto no provimento da qualidade de vida. A maior parte de energia consumida no mundo tem como origem fontes não-renováveis – os derivados do petróleo (BILEN *et al.*, 2008).

Dos diversos combustíveis automotivos, existem combustíveis fósseis como gás natural veicular (GNV), gasolina, diesel, e combustíveis renováveis como etanol, biodiesel, bio-óleo, entre outros. Estas substâncias, geralmente, liberam sua energia a partir da reação química da combustão (KORN *et al.*, 2007).

A gasolina, por sua vez, é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, com moléculas que variam 4 a 12 carbonos em sua cadeia. Estas moléculas podem ser classificadas em quatro grupos: parafinas, parafinas cíclicas, olefinas e aromáticas (TAKESHITA *et al.*, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2007). As mesmas podem ser obtidas a partir do petróleo, geralmente por meio de destilação ou por processo de craqueamento (BARROSO, 2000). O processo de craqueamento para a obtenção da gasolina pode ser realizado na presença ou não de catalizadores.

O hidrocraqueamento catalítico do petróleo (craqueamento com presença de hidrogênio) aumenta o rendimento da reação e também contribui para um menor teor de benzeno e compostos olefínicos (SACORAGUE, 2004). Para melhorar o rendimento do motor, adiciona-se algum composto para otimizar a sua octanagem (medida das propriedades antidetonantes do combustível), fazendo com que a mistura gasolina/ar não exploda antes do ponto ideal (TEIXEIRA *et al.*, 2007). Inicialmente, utilizava-se como aditivo o tetraetil chumbo, mas devido sua toxicidade seu emprego vem sendo reduzido drasticamente.

O Brasil e outros países passaram a utilizar o álcool anidro como agente antidetonante (TEIXEIRA *et al.*, 2007; SACORAGUE, 2004). Já nos Estados Unidos utilizam o metil-terc-butil-éter (MTBE) como aditivo para melhorar a octanagem da



gasolina (SACORAGUE, 2004), a qual é classificada como carburante por possuir elevada volatilidade e apresenta-se como um líquido inflamável e de odor característico. No Brasil, encontram-se no comércio, atualmente, vários tipos de gasolina (SILVA, 2004), dentre elas destacam-se as seguintes:

- 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 (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).

Devido ao grande valor econômico deste combustível torna-se comum a prática de adulteração da gasolina, principalmente nas redes varejistas. Esta adulteração pode ser realizada pela adição de diversas substâncias como: álcool, diesel, querosene, tolueno, n-hexano, nafta leve, entre outros (TAKESHITA *et al.*, 2008; SACORAGUE, 2004; SOUSA, 2005; MOREIRA *et al.*, 2003).

Este tipo de prática provoca diversos problemas ao motor, fazendo com que o seu desempenho diminua, ocorra um desgaste acelerado de peças, eleve o teor de metais, além de promover um aumento na emissão de poluentes, como CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e material particulado (TEIXEIRA *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2004).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da portaria nº 309, de 2001, estabelece as especificações da gasolina. A presença de metais pode modificar as características físico-químicas da gasolina, provocando o desgaste prematuro do sistema de injeção e peças internas do veículo e acelerando a formação de goma no sistema interno automotivo (TEIXEIRA *et al.*, 2003).

### **3.3. Metais Traço: O chumbo**

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. O 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<sup>-3</sup> (SILVA, 2004; ADRIANO, 1986).

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 & CARVALHO, 1992). Suas fontes mais comuns no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleos, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais (SILVA, 2004).

Dentre os vários metais traço destaca-se o chumbo que é um metal cinza azulado, e o mais maleável dos metais pesados. Sua produção mundial é de aproximadamente 43 milhões de toneladas por ano. Na forma metálica ele geralmente é recuperado e reciclado, mas a maior parte do Pb usado na forma de composto é perdida para o meio ambiente. Cerca de 10% da produção mundial desse metal é usada como aditivo de gasolina e se perde para a atmosfera. Globalmente, a quantidade que entra na atmosfera resultante de atividade humana chega a 450.000 t por ano, enquanto que as adições à atmosfera via processos naturais não passam de 25.000 t por ano (GARLIPP, 2006).

As principais propriedades do chumbo são: maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com o ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água (WHO, 1995).

O chumbo é encontrado na natureza em diferentes minerais, entre eles destaca-se a galena, PbS (WHO; IPCS, 1995). É um dos metais mais empregados na indústria, muito utilizado na fabricação de baterias, pigmentos, extrusão a rolo, cabos e munições (ILZSG, 2007). Este metal é uma potente neurotoxina conhecida desde a antiguidade, e o metal tóxico sobre o qual há maior quantidade de informações em humanos.

O chumbo na forma “chumbo tetraetil” começou a ser misturado à gasolina a partir de 1922. O objetivo era melhorar o comportamento dos motores, conferindo-lhes basicamente maior potência e maior economia de combustível. Já no início desta aplicação, notou-se o poder de contaminação que o chumbo poderia trazer causando acidentes, nos EUA, com as próprias pessoas que trabalhavam no preparo desta mistura (LANDRIGAN, 2002).

Este metal, como outros metais traços, produz envenenamento enzimático e 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 & ZAPRIANOV, 1985). 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 deste metal (ATSDR, 1999; SAYRAN & ZENZ, 1994).

A emissão de gases pelos automóveis é uma das principais maneiras em que o chumbo fica exposto à população, causando contaminação. Estudos mostram que foram encontrados níveis mais altos de chumbo próximo a rodovias do que em locais mais distantes (WHO, 1995).

O objetivo da adição do chumbo é aumentar a octanagem da gasolina que por si só é baixa. Octanagem reduzida implica em: maior consumo de combustível; redução da potência disponível e danos ao motor do veículo. Com o chumbo, a gasolina passar a ter maior octanagem, com isso tem melhor poder de combustão e resiste a altas pressões no interior dos cilindros, sem sofrer detonação (PETROBRAS, 2002). O chumbo é empregado, pois é a maneira mais barata de se elevar a octanagem da gasolina.

A ANP especifica parâmetros de qualidade para gasolina e óleo diesel, mas apenas estabelece um valor limite de concentração para chumbo em gasolina ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo este bem acima da faixa de concentração normalmente encontrada para este metal nas gasolinas brasileiras ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

### **3.4 Técnicas Analíticas Empregadas para a Determinação de Metais**

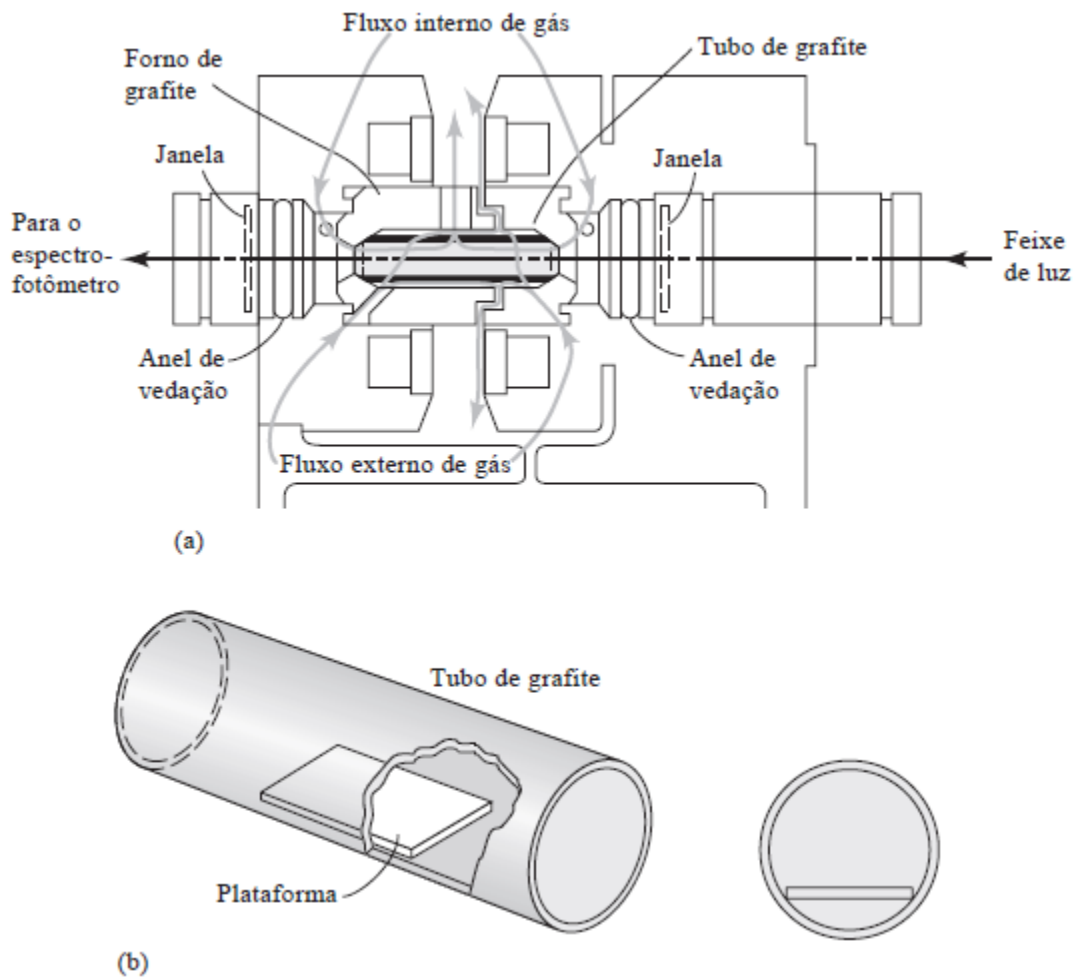
Na literatura existem diferentes técnicas analíticas empregadas para a determinação de espécies presentes no petróleo e seus derivados, dentre essas estão as eletroquímicas, merecendo destaque a análise por voltametria de redissolução anódica (DPSA) (MUNOZ *et al.*, 2005), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (KHUHAWAR; LANJWANI, 1996), a espectrometria de fluorescência atômica por

vapor frio (CVAFS) (LIANG et al., 1996), a espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) (SOUZA et al., 2004), e a espectrometria de absorção atômica (EAA) (AUCELIO et al., 2000).

A espectrometria de absorção atômica pode ser empregada na determinação quantitativa de muitos elementos (metais e semi-metais) em uma variedade de amostras alimentícias, biológicas, ambientais, geológicas, entre outras. A técnica apresenta ampla aplicação para diferentes elementos (cerca de 70), além da robustez, a AAS apresenta sensibilidade adequada para determinar traços de elementos na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou mesmo  $\text{ng L}^{-1}$  com boa exatidão e precisão (WELZ & SPERLING, 1999).

O princípio da técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. O processo de formação de átomos gasosos no estado fundamental, denominado atomização, pode ser obtido via chama, via eletrotérmica, ou por reação química específica como a geração de vapor frio de Hg. Atomizadores eletrotérmicos compreendem principalmente os tubos de grafite, filamento de tungstênio e tubos de quartzo (para a geração de hidretos).

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica que apresenta alta seletividade e relativamente poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos para cada elemento. Nesta técnica são empregadas fontes de radiação específicas produzidas com o próprio elemento a ser determinado. As fontes de radiação comumente empregadas são a lâmpada de cátodo oco (HCL) ou lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) (LOBO, 2009). Além disso, pode-se utilizar uma plataforma, denominada *plataforma de L'vov*, a qual se constitui numa pequena lâmina de grafite sólido pirolítico, com uma leve depressão no centro, presa por ranhuras na parede do tubo, que atuam como trilhos, possibilitando um maior contato entre a plataforma e a parede, sendo necessária para atrasar a atomização do analito o maior tempo possível, até que as paredes do tubo e a atmosfera gasosa alcancem o equilíbrio térmico (WELZ & SPERLING, 1999). Na figura 3.1.a encontra-se Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite e na figura 3.1.b encontra-se a plataforma de L'vov bem como sua posição no forno de grafite.



**Figura 3.1a** - Forno de grafite e **3.1b** - Plataforma de L'vov

### 3.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) ou Atomização Eletrotérmica

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ou forno de grafite é amplamente utilizada em análises de rotina em função de vários fatores: requer pequenos volumes de amostra; o atomizador age como reator químico, sendo possível análise sem prévia decomposição de certas amostras; consegue baixos LOD; tem caráter multielementar; rapidez e baixo custo operacional relativo (JACKSON, 1999; WELZ et al, 1992).

A amostra é introduzida no tubo de grafite através de um orifício no tubo, por meio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. A mesma pode ser dispensada diretamente na parede do tubo ou sobre uma plataforma de L'vov ajustada na

parte interior do tubo. Há diferentes configurações de tubos de grafite, sendo os de aquecimento transversal (THGA) ou longitudinal (HGA) os mais comuns.

Uma vez injetada no tubo de grafite, a amostra é submetida a um programa de aquecimento (BUTCHER & SNEDDON, 1998). Geralmente o programa possui quatro etapas básicas:

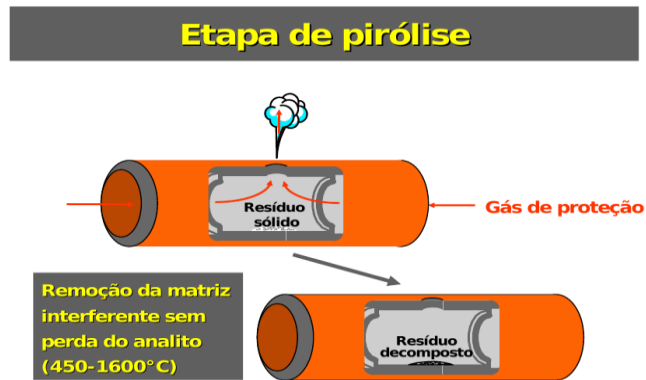
**Secagem:** Nesta etapa o solvente é evaporado lentamente da amostra de maneira controlada, para evitar respingos e perda do analito, formação de picos duplos e irregulares, que podem levar a imprecisão dos resultados (OLIVEIRA, 2005). Inicialmente, é recomendável otimizar a sequência de secagem sem o uso do sistema de extração, observando-se a condensação do vapor do solvente em um pequeno espelho ou pela web cam, dependendo do equipamento, como pode ser observado na figura 3.2. O vapor do solvente deve condensar regularmente e é importante que nenhum vapor seja observado 5-10 s antes do final da secagem (BUTCHER & SNEDDON, 1998).



Figura 3.2 – Etapa de secagem

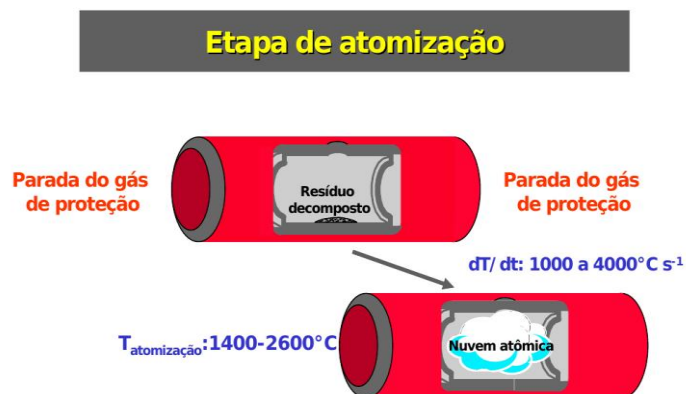
**Pirólise:** O objetivo da pirólise é remover a matriz tanto quanto possível antes da atomização, diminuindo a possibilidade de interferência e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Essa etapa é particularmente crítica na determinação de elementos voláteis, como Hg, As, Se, Cd e Pb, que podem ser parcial ou totalmente volatilizados junto com a matriz (Figura 3.3). O tempo e a temperatura de pirólise devem ser controlados de tal forma que se elimine ao máximo os componentes da matriz sem perdas do analito, ou seja, são determinados pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz. O tempo de pirólise deve ser suficientemente longo para permitir

que o sinal de fundo retome a linha base antes da atomização. É importante ressaltar que modificadores químicos costumam ser empregados para a estabilização do analito em elevadas temperaturas, tornando a matriz mais volátil para uma etapa de pirólise mais efetiva, sem perdas do sinal de absorvância integrada (BUTCHER; SNEDDON, 1998).



**Figura 3.3** – Etapa de pirólise

**Atomização:** Considerada uma das etapas mais importantes, e onde ocorre a formação de átomos gasosos no estado fundamental no interior do tubo de grafite, absorvendo parte da radiação proveniente da fonte. Em seguida, é feita a leitura e a integração da absorvância de acordo com a figura 3.4. A temperatura selecionada nessa etapa deve ser aquela que garanta a máxima atomização do analito e a formação de sinais transientes típicos e repetitivos. Uma velocidade de aquecimento rápida e uma baixa temperatura de atomização são desejáveis a fim de prolongar o tempo de vida útil do tubo (BUTCHER & SNEDDON, 1998).



**Figura 3.4** – Etapa de atomização



**Limpeza:** A limpeza é feita elevando a temperatura do atomizador até um valor alto por um curto período de tempo, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. O resfriamento é feito para garantir que a plataforma esteja à temperatura ambiente antes da introdução de uma nova amostra (HARRIS, 2001).

Para cada etapa, é utilizada uma rampa de aquecimento e um tempo de permanência como a figura 3.5. A rampa é a elevação gradual e controlada de temperatura entre duas etapas em um programa de aquecimento do forno e a permanência é o tempo em que o forno mantém determinada temperatura (WELZ & SPERLING, 1999).

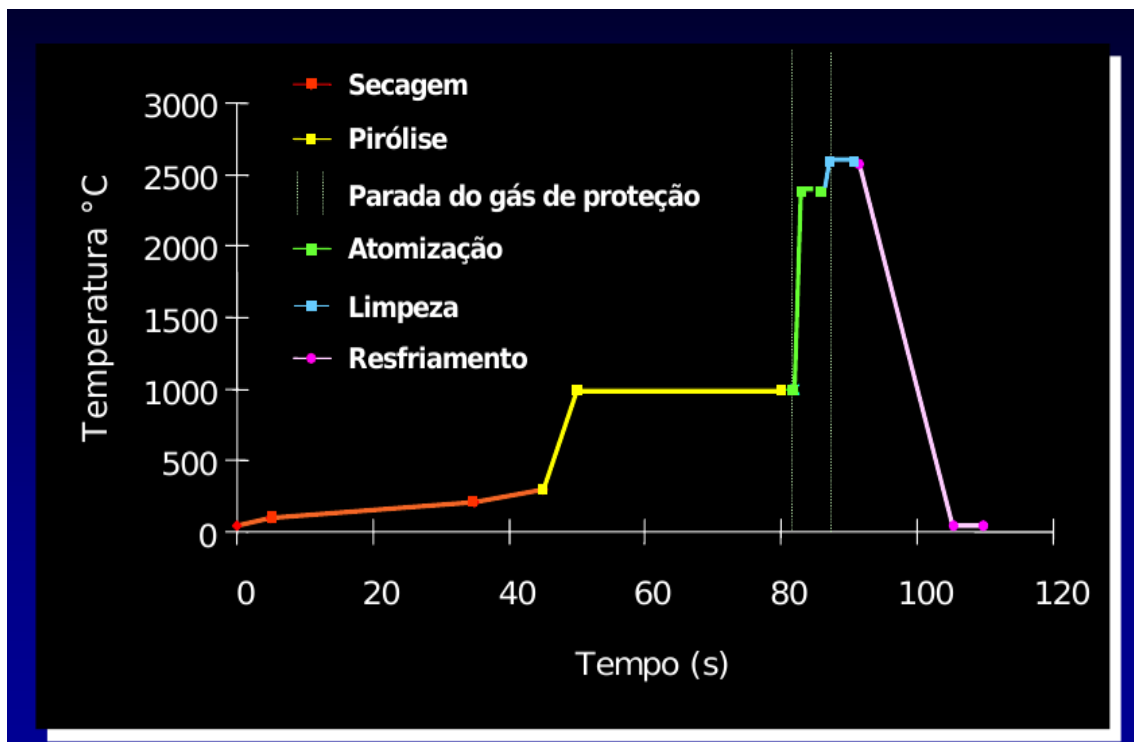


Figura 3.5 – Rampa de aquecimento

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

a intensidade da radiação transmitida é medida (LAJUNEN, 1992; WELZ; SPERLING, 1999).

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA – FG) proporciona sensibilidade muito maior do que quando se emprega a chama, pois a maior parte do analito que é introduzida no tubo de grafite é atomizada no caminho óptico, enquanto que na chama, que é um sistema dinâmico, a maior parte da amostra aspirada (95%) é descartada pelo dreno do nebulizador, e o tempo de permanência dos átomos do caminho óptico é muito menor (HARRIS, 2001).

### **3.5 Preparo das Amostras**

O objetivo do preparo de amostras é disponibilizar a espécie de interesse para uma futura determinação analítica, e podem envolver diversas etapas, muitas vezes, sujeitas a problemas, tais como perdas de analito, contaminação, decomposição parcial de compostos orgânicos, entre outros. Deste modo, o procedimento de preparo de amostras deve ser adequado de maneira a prevenir estes problemas, visto que é considerada a etapa mais complicada da análise (OLIVEIRA, 2003; KORN, et al., 2007).

As principais razões do pré-tratamento são baseadas na necessidade de algumas etapas tais como secagem, armazenamento, esterilização, homogeneização, filtração, extração, decomposição e dissolução das amostras. A decomposição é citada, habitualmente, como a etapa mais importante, embora as outras também sejam relevantes e sujeitas a erros. Diversas técnicas de decomposição têm sido disponibilizadas, entretanto, não há regras definidas e gerais que possam ser adaptadas para todas as espécies e/ou amostras (OLIVEIRA, 2003; HARRIS, 2001).

O tratamento das amostras de gasolina deve minimizar a carga de matéria orgânica do meio reacional reduzindo prováveis interferências da matriz que podem afetar algumas características do método analítico.

### **3.5.1 Decomposição por Via Úmida**

O método de decomposição por via úmida é útil para oxidar todos os compostos orgânicos presentes na amostra e através do aquecimento controlado e da adição de ácidos ou outros reagentes oxidantes, promover a decomposição dos mesmos na qual consiste em aquecimento da amostra, na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de mistura de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio (LUTZ, 1976).

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

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

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

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Reagentes e Soluções**

Utilizou-se ácido nítrico 65% ultra puro (NEON) para a digestão da amostra e para preparo de solução de limpeza de vidrarias. O peróxido de hidrogênio 30% (VETEC) também foi utilizado na digestão. Por fim, utilizou-se uma solução estoque de chumbo de  $1.000 \text{ mg g}^{-1} \pm 0.006 \text{ mg g}^{-1}$  (SpecSol®, Brasil) para construção da curva analítica.

### **4.2 Gás Utilizado nas Análises**

Foi utilizado argônio como gás de purga, com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil).

### **4.3 Limpeza de Vidrarias**

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas em abundância com detergente, enxaguadas com água de torneira e água destilada e imersas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h. Antes de serem usadas, as vidrarias foram lavadas com água destilada para retirar o excesso de ácido.

### **4.4 Coleta das Amostras**

As amostras de gasolina foram coletadas em três postos de venda de combustíveis do município de Diamantina - MG, em frasco de polietileno, nos dias 22, 28 e 31 do mês de março de 2011.

### **4.5 Digestão das Amostras e Preparo da Solução do Branco**

A digestão foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação do teor total de chumbo. As amostras de gasolina sofreram decomposição por via úmida através de aquecimento controlado em sistema aberto

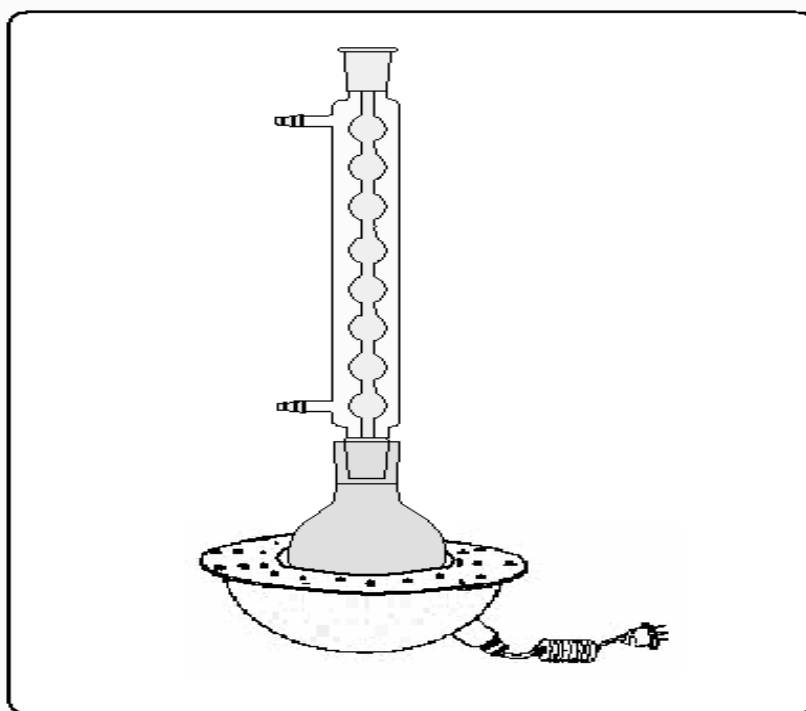
(refluxo) e da adição de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio. Assim, os metais presentes foram convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permaneceram no meio ácido.

No balão de fundo redondo adicionou-se 0,5 mL da amostra, acrescentando-se 5,0 mL de ácido nítrico concentrado (65%) e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m/v). Nesta etapa as amostras foram clarificadas pela dissolução dos sais formados durante o aquecimento.

Em seguida, um sistema de refluxo com condensador do tipo bola foi montado como mostrado na figura 4.1 e iniciou-se o processo de aquecimento com manta aquecedora durante 24 h a uma temperatura de aproximadamente 120 °C, deixando a solução resfriar em seguida.

Todo o volume final foi transferido para um balão volumétrico de 25,0 mL aferindo-se o menisco com água destilada. É importante ressaltar que cada amostra foi feita em triplicata.

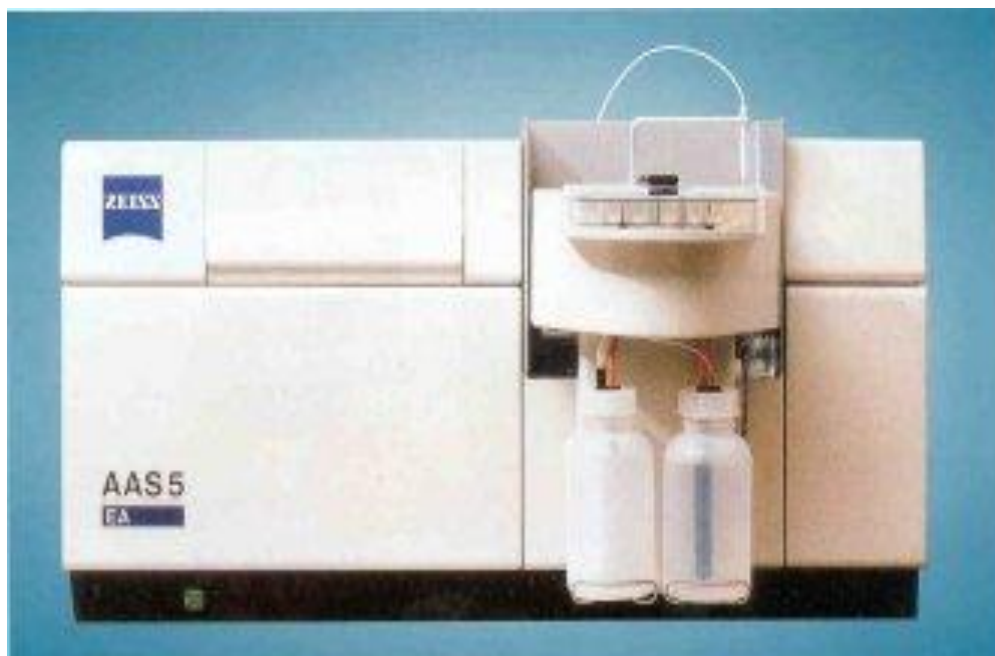
A solução do branco foi preparada seguindo todos os procedimentos anteriormente descritos para a amostra, exceto a adição da amostra de gasolina.



**Figura 4.1** – Sistema de Refluxo

#### 4.6 Instrumentação Analítica

As medidas de absorvância de chumbo foram obtidas em um espectrômetro de absorção atômica Zeiss AAS5 (Varian, EUA) como pode ser observado na figura 4.2a equipado com uma lâmpada de cátodo oco de chumbo (AnalytikJena, Alemanha) como fonte de radiação e uma lâmpada de deutério (Varian, EUA) como corretor do sinal de fundo. As amostras foram inseridas em forno de grafite com aquecimento transversal, piroliticamente recoberto, com plataforma PIN (AnalytikJena) de acordo com a figura 4.2b, através de um amostrador automático modelo MPE 5 (Varian, EUA) como pode ser observado na figura 4.2c.



**Figura 4.2a** – Espectrômetro de Absorção Atômica



**Figura 4.2b** – Forno de Grafite



**Figura 4.2c** – Vista Superior do Pipetador Automático

#### 4.7 Parâmetros para as Medidas Analíticas

Na determinação das temperaturas de pirólise e atomização em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG), geralmente, fixa-se a temperatura de pirólise e varia-se somente a temperatura de atomização. Depois de se encontrar a melhor temperatura de pirólise, esta é fixada, e a temperatura de atomização é variada. A temperatura de pirólise foi obtida fixando-se a temperatura de atomização (de acordo com o manual do fabricante) e variando-se a de pirólise em intervalos de 50 °C. Fixou-se, então, a temperatura de pirólise ótima e variou-se a temperatura de atomização em intervalos de 100°C.

Após a otimização das temperaturas de pirólise e atomização o programa de aquecimento do forno de grafite usado para a determinação de chumbo foi estabelecido a temperatura de pirólise e atomização.

Ressalta-se que o gás argônio foi introduzido no sistema a 5 bar, sendo interrompido durante a etapa de atomização, a absorbância foi usada exclusivamente para avaliação do sinal e os parâmetros instrumentais utilizados para o chumbo estão apresentados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Parâmetros instrumentais para a determinação de chumbo.

<b>Parâmetros</b>	
Lâmpada	Lâmpada de catodo oco de Pb
Comprimento de onda	283,3 nm
Corrente da lâmpada	3mA
Comprimento da fenda	0,8 nm
Modo de correção de fundo	Lâmpada de Deutério
Posição da lâmpada na torre	Nº 1

#### 4.8 Construção da Curva Analítica

Para a construção da curva analítica utilizou-se o método da adição de padrão que consiste na adição de volumes de soluções com concentrações conhecidas de analito à amostra. Este método é especialmente apropriado quando a composição da



amostra é desconhecida ou complexa, como é o caso das amostras de gasolina. Assim, visando minimizar interferências (pois os padrões e a amostra possuem a mesma composição e propriedades físicas), faz-se a quantificação do analito mesmo quando presente em baixas concentrações, de modo que as medidas dos sinais analíticos situem-se num intervalo apropriado para a técnica (HARRIS, 2001).

Com o objetivo de se obter uma curva analítica pelo método de adição de padrão, medidas de absorvância foram obtidas para soluções padrão de chumbo de concentrações 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; 75,0; 90,0 ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

A amostra foi injetada em triplicata e, a partir da extrapolada curva de calibração obtida como descrito anteriormente, foi determinado o teor de chumbo na gasolina.

Os volumes injetados foram sempre de 20,0  $\mu\text{L}$  (amostra e soluções padrão).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Digestão das Amostras de Gasolina**

As amostras de gasolina foram digeridas por decomposição via úmida em um sistema de refluxo. Em geral, a decomposição de diferentes materiais por via úmida, implica na oxidação da matéria orgânica da amostra em fase aquosa, geralmente por aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples (íons inorgânicos) e apropriadas para a análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado (KRUG, 2003). O procedimento mostrou-se simples e eficiente, removendo satisfatoriamente a fração orgânica por aquecimento não sendo necessária a utilização de grandes quantidades de ácidos e amostras além de dispensar o uso de muflas.

### **5.2 Otimização do Programa de aquecimento do Forno de Grafite**

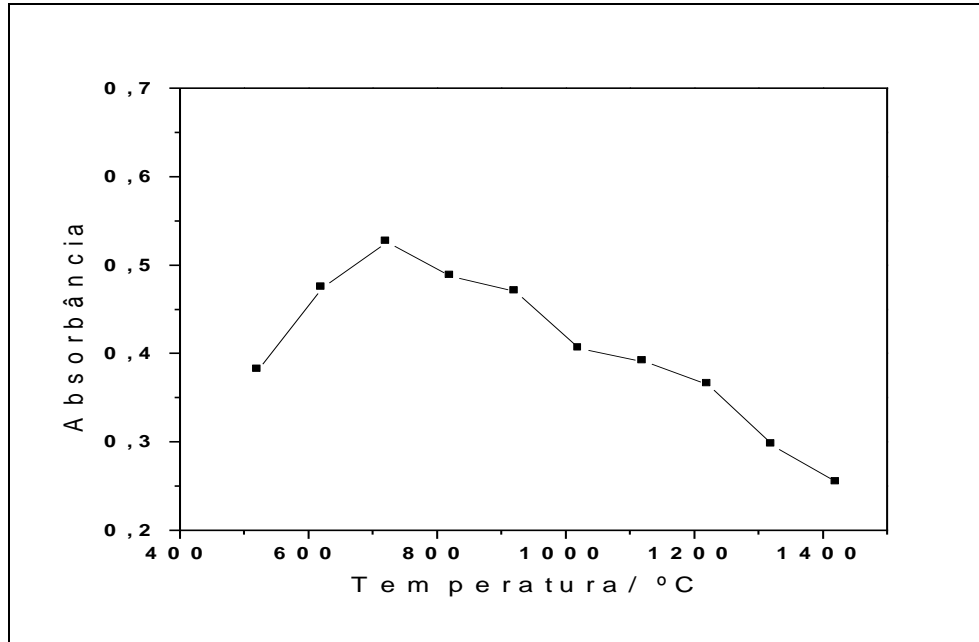
A secagem foi realizada em três etapas de temperatura sendo que a primeira ficou cerca de 30°C abaixo da temperatura de ebulição do solvente, a segunda passou lentamente pelo ponto de ebulição do solvente e a terceira temperatura estacionou cerca de 10°C acima da temperatura de ebulição do solvente por um período de 12,5 segundos. Durante a secagem e a pirólise da análise, a vazão de gás total (argônio) que passa pelo atomizador foi de 3,0L/min. As temperaturas de pirólise estudadas foram de 520 a 1420°C. Em geral, a temperatura ótima de atomização depende do elemento, desde que a matriz tenha sido suficientemente destruída na pirólise. Durante a fase de atomização o fluxo de gás foi reduzido a zero para melhorar assim a sensibilidade do sistema. Este efeito é um resultado do aumento do tempo de residência do vapor atômico dentro do caminho óptico e formação de uma densa nuvem de átomos no estado fundamental. As temperaturas de atomização estudadas variaram de 1000 a

1900°C. Geralmente, as melhores sensibilidades são percebidas quando a vazão for programada a zero. Uma etapa de curta duração em alta temperatura e sob o fluxo máximo de gás interno após a atomização é necessária para a limpeza do tubo. O gás inerte da proteção, além de evitar a combustão do grafite à alta temperatura, também arrasta para fora do tubo o que foi vaporizado durante as etapas de secagem e pirólise.

### **5.3 Estudos das Temperaturas de Pirólise e Atomização**

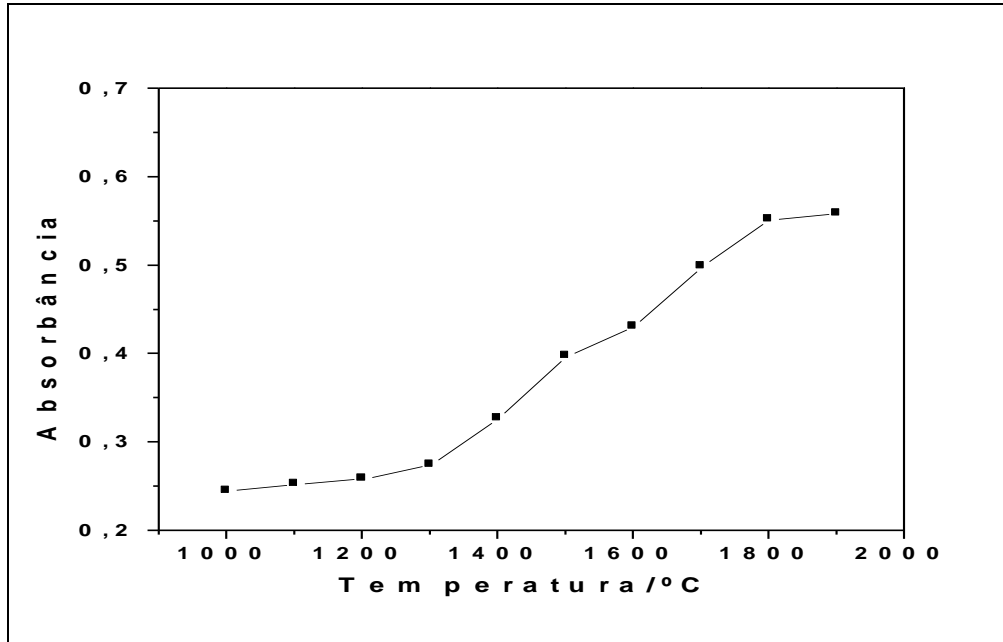
Na determinação de metais por absorção atômica com forno de grafite, o programa de aquecimento é um dos principais parâmetros a ser otimizado para a obtenção de melhores sinais de absorbância, por isso foi discutido cada etapa de otimização (secagem, pirólise e atomização). Durante a etapa de secagem o solvente da amostra evapora-se a uma temperatura relativamente baixa, geralmente de 110 °C. Então, eleva-se a temperatura entre 300 e 1.000 °C e a matéria orgânica é calcinada ou convertida em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura até entre 1.200 e 3.000 °C, o que vaporiza e atomiza a amostra; a atomização da amostra ocorre em um intervalo de tempo de poucos milissegundos a segundos. O aumento gradativo da temperatura de queima propiciou um crescimento na absorbância, por outro lado, foi observado que a perda do analito nesta fase (pirólise) provocou uma diminuição da mesma. Com a continuação do processo de aumento da temperatura de queima, o sinal analítico diminuiu.

Foi observado que a melhor temperatura de pirólise para determinação de chumbo foi de 720°C, ou seja, esta foi a temperatura máxima que pode ser usada sem a perda do elemento a ser determinado (Figura 5.1). Após a obtenção da temperatura de pirólise, esta foi então fixada para otimização da temperatura de atomização.



**Figura 5.1** Curva de absorvância em função da temperatura da etapa de pirólise para o chumbo em amostra de gasolina.

A melhor temperatura de atomização foi a menor temperatura em que foi obtido o melhor sinal analítico de absorção atômica e foi notado um ganho significativo na absorvância nas temperaturas de 1800 e 1900 °C. Entretanto, a temperatura de 1800 °C foi escolhida como a temperatura de atomização (Figura 5.2), uma vez que o ganho de sinal analítico referente ao aumento de 100°C na temperatura não é justificável e a temperatura de 1900°C, apesar de também proporcionar um ganho na sensibilidade, compromete o tempo de vida útil do tubo.



**Figura 5.2** Curva de absorvância em função da temperatura da etapa de atomização para o chumbo em amostra de gasolina.

Na tabela a seguir são apresentadas as temperaturas de atomização e pirólise.

**Tabela 5.1.** Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de chumbo em gasolina.

<b>Etapas</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Rampa (°C/s)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Gás</b>	<b>Leitura</b>
<b>1° secagem</b>	90	5	34,0	Max.	Não
<b>2° secagem</b>	105	3	25,0	Max.	Não
<b>3° secagem</b>	110	2	12,5	Max.	Não
<b>Pirólise</b>	720	250	12,4	Max.	Não
<b>Atomização</b>	1800	1400	4,8	Stop	Sim
<b>Limpeza</b>	2300	500	5,0	Max.	Não

Após a otimização a limpeza do forno de grafite se faz em elevada temperatura e vazão máxima do gás. O gás inerte da proteção, além de evitar a combustão do grafite à alta temperatura, também arrasta para fora do tubo o que foi vaporizado durante as etapas de secagem e pirólise preparando o forno para novas medidas.

## 5.4 Caracterização Analítica

### 5.4.1 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LOD) corresponde à menor quantidade do analito detectada, mas na prática é determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada do ruído do sistema com segurança, já o limite de quantificação (LOQ) corresponde à menor quantidade do analito que pode ser quantificada com exatidão e confiança. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) para o chumbo foi realizado utilizando o método otimizado para uma amostra de branco digerida (mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio) e foram calculados de acordo com a IUPAC considerando-se  $LOD=3DP/b$  e  $LOQ=10DP/b$ , onde DP representa o desvio padrão para dez medidas de absorção do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica (HARRIS, 2001). As médias das absorbâncias das amostras do branco foi de 0,2294 e o desvio padrão foi de  $6,45 \times 10^{-9}$ . Os dados obtidos são apresentados na tabela 5.4. Para calcular o desvio padrão, uma curva analítica deverá ser feita utilizando a matriz contendo o composto de interesse na faixa de concentração próxima ao limite de detecção. Softwares como Microsoft Excel<sup>®</sup> ou Microcal Origin<sup>®</sup> podem calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo (BARROS NETO et al, 2001).

**Tabela 5.2.** Valores do limite de detecção e limite de quantificação de chumbo na gasolina.

<b>Amostra</b>	<b>LOD/ <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>LOQ/ <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
<b>A</b>	4,5	15,00
<b>B</b>	5,7	15,00
<b>C</b>	4,8	15,00

O método proporcionou boa linearidade no intervalo de 15,0 a 90,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n=6) para todas as amostras analisadas, com um coeficiente de correlação linear acima de 0,99.

### 5.5 Quantificação de Chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG)

As análises de chumbo nas amostras de gasolina foram realizadas empregando-se o método de adição de padrão, sendo que o mesmo foi aplicado para compensar o efeito da matriz. O método de adição padrão consiste na adição de quantidades conhecidas da substância de interesse que está sendo analisada a quantidades conhecidas da amostra, antes do seu preparo. Estas amostras com o padrão incorporado são utilizadas para a obtenção dos espectrogramas. Constrói-se uma curva analítica relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra com as respectivas áreas obtidas. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à área do pico da substância que está sendo determinada, sem qualquer adição do padrão (BERG et al, 1988). O método de adição padrão é trabalhoso, mas é especialmente importante quando a amostra é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas e quando houver dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse (SNYDER et al, 1997).

As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram as curvas de adição padrão para a determinação de chumbo obtida pelo método de adição de padrão para as amostras A, B e C respectivamente.

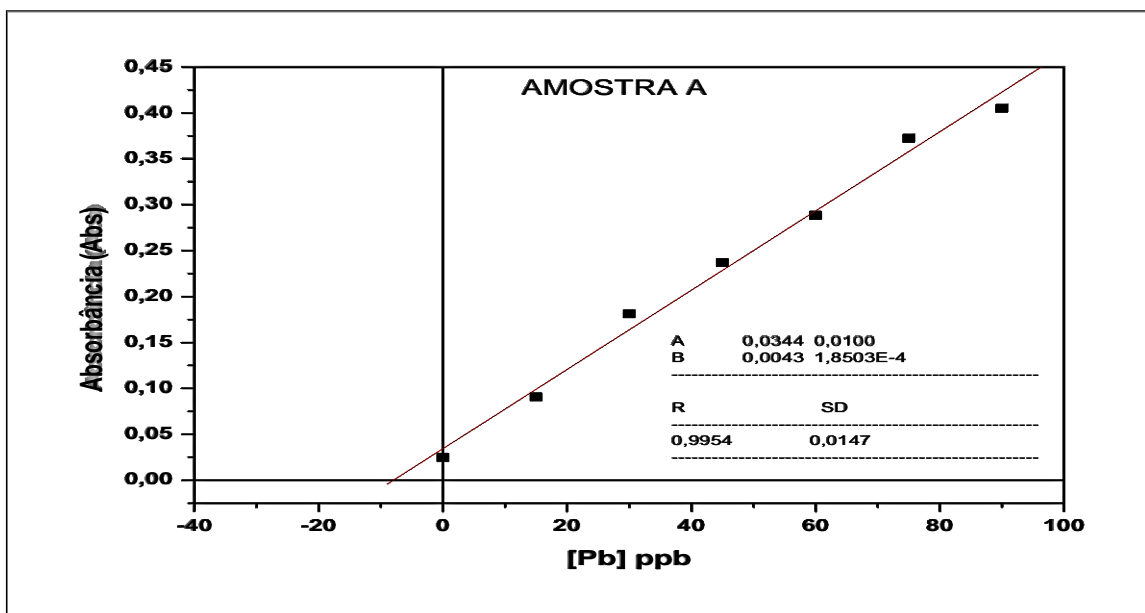


Figura 5.3 Curva analítica pelo método de adição padrão da amostra A

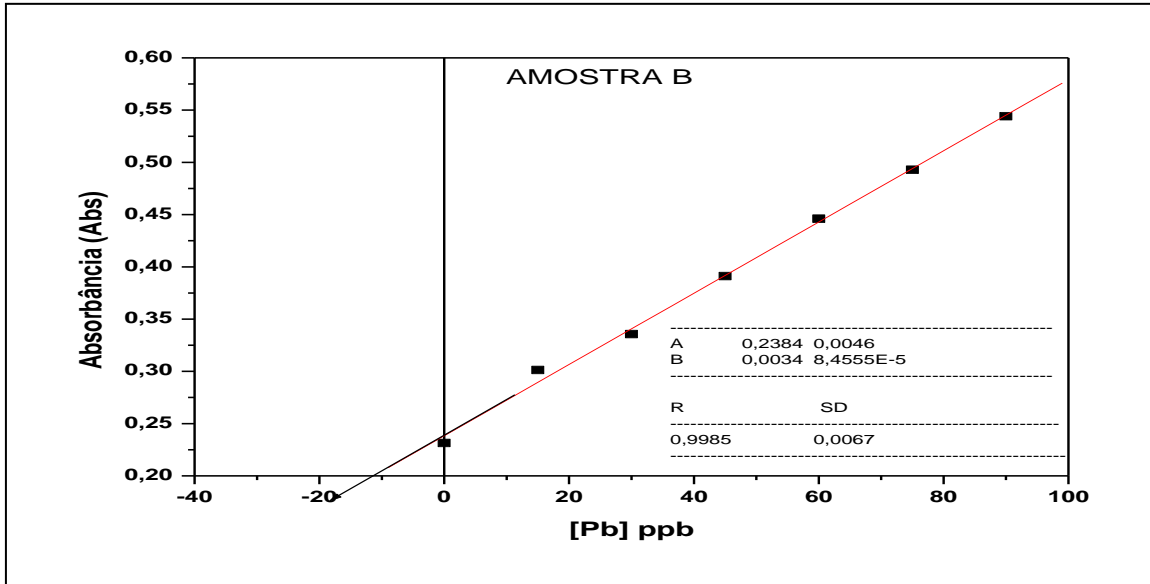


Figura 5.4 Curva analítica pelo método de adição padrão da amostra B

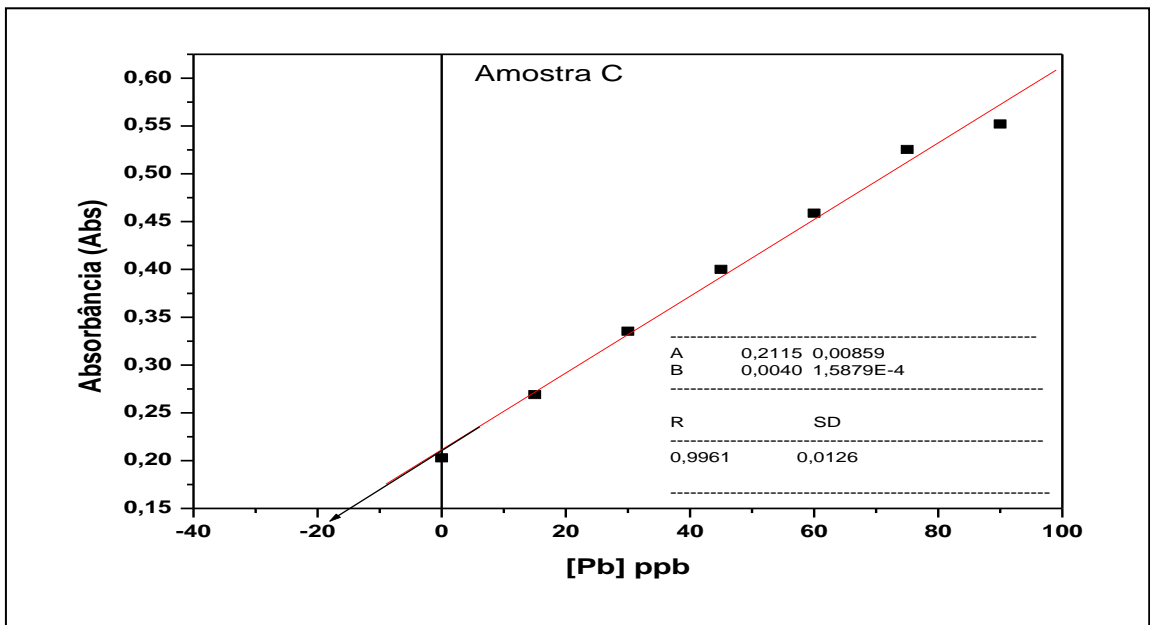


Figura 5.5 Curva analítica pelo método de adição padrão da amostra C

Conforme pode ser observado, as curvas analíticas pelo método de adição de padrão foi obtida na faixa de trabalho de 15,0 a 90,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para as três amostras analisadas em triplicata, com uma equação da reta igual a  $A = 0,0344 + 0,0043[\text{chumbo}/\mu\text{g L}^{-1}]$ ,  $A = 0,2384 + 0,0034[\text{chumbo}/\mu\text{g L}^{-1}]$  e  $A = 0,2115 + 0,0040[\text{chumbo}/\mu\text{g L}^{-1}]$  para as amostras de gasolina A, B e C respectivamente e apresentaram coeficiente de correlação (R) entre 0,9954 e 0,9985. A faixa de trabalho



para este analito cobre a faixa de aplicação da análise desse elemento em gasolina, considerando um fator de diluição de 50 vezes das amostras digeridas. As equações das retas são apresentados a seguir:

Amostra A

$$Y = 0,0344 + 0,0043[\text{Pb}]$$

$$[\text{Pb}] = -0,0344/0,0043 \text{ ppb}$$

$$[\text{Pb}] \approx 8 \text{ ppb}$$

Amostra B

$$Y = 0,2384 + 0,0034[\text{Pb}]$$

$$[\text{Pb}] = -0,0384/0,0034 \text{ ppb}$$

$$[\text{Pb}] \approx 11,29 \text{ ppb}$$

Amostra C

$$Y = 0,2115 + 0,0040[\text{Pb}]$$

$$[\text{Pb}] = -0,0615/0,0040 \text{ ppb}$$

$$[\text{Pb}] \approx 14,37 \text{ ppb}$$

As tabelas 5.3a, 5.3b e 5.3c apresentam os valores de concentração de chumbo das amostras dos postos de abastecimento A, B e C e seus respectivos desvio padrão relativo (DPR). A concentração de chumbo nas amostras de gasolina foi encontrada pela extrapolação da curva de adição padrão pois a extrapolação da reta define, no eixo das abcissas, a concentração da substância na amostra analisada. De acordo com estes resultados foi observado que o desvio padrão apresentou valores entre 0,007 e 0,011, sendo que o desvio padrão relativo máximo aceitável para o método de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é de 10% por se tratar de concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A partir dos dados das tabelas observou-se que os valores médios das concentrações de chumbo nas amostras analisadas variaram de 7,844 a 14,354  $\mu\text{g L}^{-1}$  e

apresentaram desvios padrão abaixo de 0,012. E considerando-se o fator de diluição de 50 vezes da amostra, obteve-se um teor de chumbo na gasolina de 392,200 a 717,700  $\mu\text{g L}^{-1}$  e também o desvio padrão relativo (DPR) de 0,68 a 1,13%.

**Tabela 5.3a** - Valores de absorvância e de concentração de chumbo encontrados para as amostras A.

<b>Amostra A</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> sem FD</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> Com FD</b>	<b>DPR%</b>
<b>A1</b>	7,809	390,450 $\pm$ 0,029	1,17
<b>A2</b>	7,853	392,650 $\pm$ 0,027	1,09
<b>A3</b>	7,870	393,500 $\pm$ 0,028	1,13
<b>Média</b>	7,844	392,200 $\pm$ 0,028	1,13

FD: Fator de diluição

**Tabela 5.3b** - Valores de absorvância e de concentração de chumbo encontrados para as amostras B.

<b>Amostra B</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> sem FD</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> Com FD</b>	<b>DPR%</b>
<b>B1</b>	11,038	551,900 $\pm$ 0,017	0,67
<b>B2</b>	11,974	598,700 $\pm$ 0,018	0,71
<b>B3</b>	11,056	552,800 $\pm$ 0,016	0,65
<b>Média</b>	11,356	567,800 $\pm$ 0,017	0,68

FD: Fator de diluição

**Tabela 5.3c** - Valores de absorvância e de concentração de chumbo encontrados para as amostras C.

<b>Amostra C</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> sem FD</b>	<b>[Pb]/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math> Com FD</b>	<b>DPR%</b>
<b>C1</b>	14,415	720,750 $\pm$ 0,026	1,06
<b>C2</b>	14,303	715,150 $\pm$ 0,025	0,99
<b>C3</b>	14,343	717,150 $\pm$ 0,026	1,04
<b>Média</b>	14,354	717,700 $\pm$ 0,026	1,03

FD: Fator de diluição

Conforme pode ser verificado nas tabelas 5.3a, 5.3b e 5.3c observa-se que as amostras analisadas nos diferentes postos de gasolina da Cidade de Diamantina apresentaram diferentes teores de chumbo nas amostras, o que pode ser justificado devido ao fato de se ter coletado as mesmas em diferentes postos de gasolina com

distribuidoras diferentes. Além disso, os desvios padrão relativo das amostras foi significativamente baixo (inferiores a 2%).

## **6. CONCLUSÃO**

A quantificação de chumbo nas amostras de gasolina dos postos de distribuição de Diamantina foi realizada a partir da construção da curva analítica pelo método de adição de padrão e as amostras digeridas por meio da técnica de decomposição via úmida para em seguida fazer a análise através da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG). Esta técnica mostrou-se simples, de fácil execução, sensível e eficiente para a determinação de chumbo na gasolina sendo capaz de quantificar chumbo mesmo a níveis muito baixos de concentração.

A temperatura ótima de pirólise encontrada para o chumbo foi de 720°C e de atomização foi de 1800°C sendo que o procedimento para a otimização das condições de análise foi simples e rápido.

Os resultados mostram um bom desempenho analítico com uma boa linearidade da curva de adição padrão. O método de calibração interna apresentou resultados aceitáveis, com desvios padrão compatíveis com a técnica de EAA-FG para o chumbo e um coeficiente de correlação linear satisfatório para as faixas de trabalho estudadas.

Foi possível observar que o método da EAA-FG apresentou facilidade no manuseio da instrumentação e baixos valores para os limites de detecção e quantificação. Desta forma, a técnica de EAA-FG é aplicável à determinação de chumbo onde indicou uma maior concentração na amostra de gasolina do posto de abastecimento C, mas todas as amostras analisadas estão dentro dos limites aceitáveis em nível de  $\mu\text{gL}^{-1}$ , satisfazendo assim a especificação do teor de chumbo apresentada pela portaria da ANP ( $< 5$  ppm).

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

Serão realizados estudos de adição e recuperação do analito na amostra e estudos de interferentes, bem como os resultados obtidos serão comparados com outros métodos descritos na literatura.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADEYEMO, D. J.; UMAR, I. M.; JONAH, S. A.; THOMAS, S. A.; AGBAJI, E. B.; AKAHO, E. H. K.; Trace Elemental analysis of Nigerian crude oil by INAA using miniature nêutron source reactor, *Journal of Raioanalytical And Nuclear Chemistry*, 261 (2004) 229-231

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

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

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

BARROSO, M. G.; BARSA 2000; Enciclopédia; EnciclopediaBritannicaPublishers, Inc., Brazil, 2000

BILEN, K.; OZYURT, O.; BAKIRCI, K.; KARSLI, S.; ERDOGAN, S.; YILMAZ, M.; COMAKLI, O.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2008, 12,1529.

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

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry. New York: John Wiley & Sons, 1998. 250 p.

CAMPOS, A C., LEONTSINIS, E. *Petróleo e Derivados, Obtenção, Requisitos, Especificações e Desempenho*; Editora Técnica, p. 81-98, 1990.

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).

COLUCCI, J.M.; DARLINGTON, T.L.; KAHLBAUM, D. F.; An Analysis of 1996–98 Gasoline Quality in the United States; SAE Paper 01-3584; 1999.

GARLIPP, A. B. Variação Espacial e Sazonal de Elementos Maiores e Traços no Estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados Geoquímicos e de Sensoriamento Remoto. Tese de Doutorado, UFRN, 2006.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

ILZSG (International Lead and Zinc Study Group). End uses of lead. Disponível em: <http://www.ilzsg.org/>. Acessado em abril de 2011.

JACKSON, K. W. Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry. Chichester: John Wiley, 1999.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; Fuel adulteration issues in Greece; National Technical University of Athens, *Energy*. 28; 15-26; 2003.

KHUHAWAR, M. Y.; LANJWANI, S. N.; Simultaneous high performance liquid chromatographic determination of vanadium, nickel, iron and copper in crude petroleum oils using bis (acetylpyalymethane) ethylenediimine as a complexing reagent, *Talanta*, 43 (1996) 767-770.

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

LAJUNEN, L. H. J. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992.

LANDRIGAN P.J. The worldwide problem of lead in petrol. *Bulletin of World Health Organization*. 2002. 1p.

LIANG, L.; HORVAT, M.; DANILCHIK, P.; A novel analytical method for determination of pictogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products, *The Science of the Total Environment*, 18 (1996) 57-64.

LOBO, F. A.; Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb em biodiesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, Tese Doutorado, Universidade Estadual Paulista, 2009.

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.

MARIA L.C.; AMORIM, M.C.V.; SANTOS, Z.A.M.; CASTRO, P.S.C.B.; BALTHAZAR, R.G.; *Petróleo: um tema para o ensino de química, Química Nova na Escola*, 15 (2002) 19-23.

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

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

MUNOZ, R. A. A.; SILVA, C. S.; CORREIA, P. V.; ANGNES, L. Potenciometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating Oils after total digestion in a focused microwave – assisted oven, *MicrochimicaActa*, 149 (2005) 199-204

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

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 174-182, 2003.

PETROBRAS Distribuidora S.A. Gasolina BR. 2002. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/0/2D5DEA50BF8503FE03256E69004E1150?> Acesso em: 09/05/2011.

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.

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*.

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



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

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.

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

SOUZA, R. M.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic Standards, *Analytical Sciences*, 20 (2004) 351-355.

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.

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.

TEIXEIRA, L. S. G.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; VITOR SOBRINHO, E.; SOUZA, J. C.; VIANNA, R. “Determination Of Heavy Metals In Automotive Gasoline By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry And Study Of Their Influence On Gum Formation”. In: *Pittcon 2003*, 2003, Orlando. *Pittcon 2003 Abstracts*, 2003.

Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; Santos dos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimarães, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Viana, R. F.; *Fuel Process. Technol.* 2007, 88, 73.

TRINDADE, J.M. Otimização de um procedimento eletro analítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum, João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPb, 2008. Tese de Doutorado.

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

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate- magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. J. Anal. At. Spectrom., v. 7, p. 1257-1271, 1992.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WHO. Inorganic Lead. Environmental Health Criteria 165. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization. Geneva. 1995.

WHO (World Health Organization) IPCS (International Programme on Chemical Safety). Environmental Health Criteria 165 – Inorganic Lead. Geneva. 1995.

## **AUTORIZAÇÃO**

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

---

Maria de Fátima Alves  
tatinhaquimica@hotmail.com  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM  
Campus II - Rodovia MGT 367 Km 583, nº 5000  
Alto da Jacuba  
39100-000 - Diamantina, MG - Brasil  
Telefone: (38) 35321222 Fax: (38) 35313283  
URL da Homepage: <http://www.ufvjm.edu.br>

