UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS
(ANÁLISE POR REDISSOLUÇÃO E ELETROFORESE CAPILAR)
PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS E ÂNIONS EM
COMBUSTÍVEIS E DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Lúcio Angnes

Orientador

São Paulo
10 de fevereiro de 2006

**Aos meus apaixonantes pais,
Juan Fernando e Maria Elena,
Pelo apoio, confiança,
carinho e amor
incondicionais.
Por todo esforço dedicado
à minha formação,
minha eterna gratidão.**

**Ao Prof. Lúcio Angnes,
meu pai científico,
por sua orientação motivadora e
pelos conhecimentos transmitidos.**

**Ao meu querido irmão Fernando,
Pelo imenso apoio e carinho.**

**Ao meu segundo irmão Thiago
E eterno amigo,
Pela amizade, apoio e força,
Desde a graduação.**

**Ao grande amigo Renato
Pelos ensinamentos durante
Minha iniciação científica,
Pela eterna amizade.**

**Ao grande amigo Eduardo,
Por todos os ensinamentos, conselhos
E amizade durante esta etapa.**

**Ao Márcio
Pelos conselhos, brincadeiras,
Apoio e ensinamentos.**

**À minha querida Laís,
Por todo apoio, incentivo,
Paciência e amor.**

**Aos meus familiares,
Por todo apoio e incentivo.**

A Deus.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Lúcio Angnes, não só por sua grande orientação e incentivo nas diversas idéias ao longo deste doutorado, assim como pela amizade paternal, pelos puxões-de-orelha tanto no “areião” como no trabalho, contribuindo para minha formação;
- Aos Professores Claudimir Lúcio do Lago e Ivano G. R. Gutz pela amizade, apoio e pelas contribuições à minha formação acadêmica;
- Aos coleguinhas do LAIA (Alexandre, Carlos, Renata, Blanes, BL, Fera, Fernandinho, Ricardo, Jony, Vinicius, Flávio, Pilar, Dosil, Beirute, Carol, André, Socorro, Dani, Lúcia, Osmar, Pop, Iranaldo, Zé Alberto, Zé Geraldo, Renato, Marlene, Miyuki, Márcio, Vitor, Fabiana, João, Pedro, Juliane e Wanderson, grande família que proporcionou excelentes momentos de descontração e companheirismo, além das contribuições prestadas por Eduardo, Dosil sobre este trabalho;
- Ao Prof. Pedro Oliveira e todos os meus amigos que compõem esta segunda família, Cá, Jú, Paulo, Cíntia, Rita, Marcitas, Dani e Dangerson, pelos maravilhosos momentos e ensinamentos passados. Pelas colaborações a este trabalho por Cíntia, Rita, Angerson e, principalmente pelos professores Paulo e Pedro que muito me incentivaram ao longo do doutorado;
- Ao Prof. Mauro Bertotti e todos os amigos, Denise, Pé-de-pano, Thiago, Válber, Zé Roberto, Audrei e Vânia, que compõem esta terceira família, onde também vivi excelentes momentos, além da contribuição em meu trabalho;
- Ao Prof. Frank Quina e os queridos amigos desta quarta família, Mafê, Débora, Chang, Celize, Nara e Volnir pelos momentos de descontração, além das contribuições a meu trabalho por Reinaldo (referências) e Cláudia (amostras de petróleo);
- A Profa. Elisabete de Oliveira por permitir o uso de seu laboratório de pesquisa para contribuição a este trabalho e pela amizade;
- Ao Prof. André por ajuda inicial com relação à língua inglesa antes de minha ida a Inglaterra, além de mil outras ajudas, conselhos e incentivo;
- Ao Prof. Márcio pelas contribuições em alguns trabalhos executados em paralelo, por sua experiência compartilhada e pela força nas minhas investidas;

- À Prof. Maria Inês Cantagallo que nos abriu as portas de seu laboratório no IPEN e permitiu que realizássemos alguns trabalhos em conjunto;
- Ao Prof. Richard Compton pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, e todos os colegas e amigos que por lá fiz;
- Aos professores e colegas da Química Analítica;
- Aos professores de todas as áreas do Instituto de Química que proporcionaram uma formação acadêmica sólida, muito importante no meu ingresso na pós-graduação;
- Aos excelentíssimos moitas, O Moita, Moieli, Gigi Bmoita, Moira, Moita Tchotchelú, Tchaca-não-moita, Moifê, Moita Malú, Moita Cinzenta, Moita Volnir....
- Ao Cerva e ao “bigode” (Marcus Vinicius, Tiago Luis, Luis Francisco, Eduardo Caetano, Clayton, Jeferson, Eric, Daniel e Flavio, pelos momentos de relaxamento e reflexão;
- A TODOS os amigos da pós-graduação e graduação do Instituto de Química, pelas conversas entre os blocos do IQ e confraternizações na praça de integração e no CA;
- Aos colegas da USP/São Carlos, UNICAMP, UNESP, UFMA e Oxford University;
- À FAPESP pelo apoio financeiro através da bolsa concedida de doutoramento;
- A Capes pela bolsa que permitiu a realização do estágio de doutoramento (“sanduíche”) na Inglaterra;
- A todos que contribuíram de alguma maneira, meu muito obrigado!

**“Não é a força,
mas a perseverança
que realiza grandes coisas”**

Samuel Johnson

ÍNDICE

Resumo	10
Abstract	12
Glossário	14
1. Introdução	16
1.1. Metais em petróleo, produtos derivados e em álcool combustível	16
1.2. Procedimentos analíticos de preparo de amostras de alto conteúdo orgânico visando técnicas eletroanalíticas para a determinação de metais	21
1.2.1. Métodos de digestão de amostras	23
1.2.2. Decomposição térmica (elementos voláteis)	25
1.2.3. Métodos de extração	25
1.3. Objetivos	28
2. Parte Experimental	30
2.1. Instrumentação e materiais	30
2.2. Eletrodos e células eletroquímicas	31
2.3. Reagentes	34
2.4. Amostras	35
2.5. Avaliação de métodos de decomposição assistida por radiação microondas de amostras de petróleo e produtos derivados: redissolução potenciométrica vs. redissolução voltamétrica	36
2.5.1. Digestão de petróleo e derivados em forno de microondas com radiação focalizada	36
2.5.2. Digestão de petróleo e derivados em forno de microondas com cavidade em frascos fechados pressurizados	38
2.5.3. Determinações pelas técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica	38
2.5.4. Determinações de cobre, chumbo e zinco nas amostras digeridas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS)	41
2.6. Extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes auxiliada por banho ultrassônico	42
2.7. Determinação voltamétrica direta de cobre e chumbo em álcool combustível	45

2.8. Determinação de íons inorgânicos em álcool combustível por eletroforese capilar	46
3. Resultados e discussão	49
3.1. Avaliação de métodos de decomposição assistida por radiação microondas de amostras de petróleo e produtos derivados: redissolução potenciométrica vs. redissolução voltamétrica	49
<i>3.1.1. Comparação entre os métodos de decomposição assistida por radiação microondas</i>	49
<i>3.1.2. Avaliação das técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica para determinar chumbo, cobre e mercúrio usando Cdtrodos de ouro nas amostras digeridas: microondas focalizadas vs. microondas com cavidade</i>	51
<i>3.1.2.1. Microondas com cavidade</i>	53
<i>3.1.2.2. Microondas com radiação focalizada</i>	61
<i>3.1.3. Determinação de cobre, chumbo e zinco por redissolução potenciométrica em eletrodo de filme de mercúrio nas amostras digeridas por microondas com radiação focalizada</i>	65
<i>3.1.4. Considerações finais sobre este estudo</i>	71
3.2. Extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes auxiliada por banho ultrassônico	71
3.3. Determinação voltamétrica direta de cobre e chumbo em álcool combustível	83
3.4. Determinação de íons inorgânicos em álcool combustível por eletroforese capilar	94
4. Conclusões	101
Perspectivas	104
Apêndice – Trabalhos em paralelo	105
Referências	107
Curriculum Vitae	118

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos eletroanalíticos (redissolução potenciométrica e voltamétrica) para a determinação de metais (mercúrio, cobre, chumbo e zinco) em petróleo, óleo diesel, óleo lubrificante e álcool combustível. Para analisar álcool, foi também desenvolvido um método por eletroforese capilar, que possibilita a determinação de cátions (sódio, potássio e cálcio) e ânions (cloreto, sulfato e nitrato).

Procedimentos envolvendo a utilização de fornos de microondas (focalizadas - que opera a pressão atmosférica - e com cavidade, que promove a digestão em frascos pressurizados) para a decomposição de petróleo, óleo diesel e óleo lubrificante são descritos. As determinações de cobre e mercúrio por redissolução potenciométrica apresentaram melhores limites de detecção do que a voltametria de redissolução de onda quadrada nas amostras digeridas, utilizando eletrodos de ouro confeccionados a partir de CDs graváveis (Cdtrodos), como eletrodo de trabalho. Para a determinação de chumbo e zinco nas mesmas amostras digeridas, os melhores resultados foram obtidos com eletrodos de filme de mercúrio e utilizando a voltametria de redissolução potenciométrica. Perdas de mercúrio por volatilização foram verificadas quando as amostras foram digeridas em fornos de microondas focalizadas. Para os demais metais, a utilização deste forno foi vantajosa por proporcionar melhores limites de detecção devido à utilização de maiores massas de amostra no processo de digestão.

A utilização de um banho ultrassônico de bancada para promover a extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes na presença da mistura 1:1 (v/v) de $\text{HCl}_{\text{conc.}}$ e H_2O_2 (30% m/v) mostrou-se eficiente. Trinta minutos de exposição à energia ultrassônica foram necessários para a extração quantitativa de ambos os metais. Nas soluções extratoras, o teor dos metais foi determinado por voltametria de redissolução anódica, usando Cdtrodos. Os limites de detecção do método para a determinação de cobre e chumbo foram, respectivamente, de 23 e 67 ng g^{-1} de óleo, aplicando 120 s de tempo de deposição.

A voltametria de redissolução anódica em eletrodo de ouro possibilitou a determinação de cobre e chumbo em álcool combustível, sem qualquer tratamento prévio das amostras. Limites de detecção de 120 e 235 ng L^{-1} para cobre e chumbo, respectivamente, foram obtidos aplicando 15 min de tempo de deposição.

Alternativamente, a evaporação do etanol seguido da redissolução em água desionizada permitiu a determinação dos metais por análise de redissolução.

Todos os resultados obtidos utilizando diferentes metodologias de decomposição de amostras foram comparados com os resultados obtidos por análises por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

O método envolvendo a evaporação prévia, seguida da redissolução dos íons em meio aquoso também se mostrou muito favorável para realizar a determinação de cátions e ânions por eletroforese capilar em amostras de etanol hidratado combustível. Os íons Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} foram encontrados nas amostras analisadas. Os limites de detecção destes íons se encontram na faixa de 0,06 e 0,18 mg L^{-1} .

Abstract

In this work eletroanalytical methodologies (potentiometric stripping analysis and anodic stripping voltammetry) for the determination of metals (mercury, copper, lead, and zinc) in crude oil, lubricating oil, diesel fuel, and ethanol fuel are proposed. A capillary electrophoresis method for ethanol fuel was developed to determine cations (sodium, potassium, and calcium) and anions (chloride, sulphate, and nitrate).

Microwave digestion methods using different ovens (a focused microwave oven – operating at atmospheric pressure, and a cavity microwave oven, which employs pressurized vessels) for crude oil, lubricating oil, and diesel fuel are described. The determination of copper and mercury by potentiometric stripping analysis presents better detection limits than stripping voltammetric determinations for the digested sample analysis. Loss of mercury by volatilization was verified when samples were digested in the focused microwave oven. Otherwise, this oven presented some advantages for the other metals, as the improved detection limits due to the employment of higher sample mass for the digestion process.

The use of a ultrasonic bath to promote the extraction of copper and lead from lubricating oils in the presence of 1:1 (v/v) HCl_{conc} and H_2O_2 (30% m/v) was efficient. Thirty minutes of ultrasonic exposure were necessary for quantitative exctraction of copper and lead. Anodic stripping voltammetry using gold CDtrodes was applied for metal determination in the extracted solutions. The detection limits of the proposed method for copper and lead were 23 and 67 ng g^{-1} , respectively, under application of 120 seconds as deposition time.

Anodic stripping voltammetry at a gold electrode was used for the determination of copper and lead in ethanol fuel, without any prior sample treatment. Detection limits of 120 and 235 ng L^{-1} for copper and lead, respectively, were attained applying 900 s as deposition time. Alternatively, the ethanol evaporation followed by re-suspension in deionised water allowed the metals determination by stripping analysis.

All results obtained for sample decomposition methods were compared with the ones obtained by electrothermal atomic absorption spectrometric determinations.

The method, which employs prior ethanol evaporation followed by re-suspension in deionised water, was applied for the determination of cations and anions by capillary electrophoresis in the hydrated ethanol fuel (automotive fuel). Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} ions were found in the analyzed samples. The detection limits for these ions were situated between 0.06 and 0.18 mg L^{-1} .

Glossário

AEA – Álcool Etílico Anidro

AEH – Álcool Etílico Hidratado

ANP – Agência Nacional do Petróleo

CD(s) – Discos compactos graváveis

CCSP – Redissolução potenciométrica (por corrente constante)

CTAB – Brometo de hexadecil-trimetil-amônio

CTAH – Hidroxi-hexadecil-trimetil-amônio

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA

FAAS - Espectrometria de absorção atômica com chama

GFAAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

HIS – L-Histidina

LQ – Limite de detecção

LD – Limite de quantificação

MES – Ácido 2-[N-morfolino]etanossulfônico

MMT – Metil(ciclopentadienil) Manganês(I) Tricarbonila

PSA – Redissolução potenciométrica (por oxidante químico)

SNR – Razão sinal-ruído

SWSV – Voltametria de redissolução de onda quadrada

UV – Ultra-violeta

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1. Metais em petróleo, produtos derivados e álcool combustível

O petróleo e suas frações possuem uma composição complexa que pode ser classificada em dois grupos maiores de compostos: os hidrocarbonetos e os hetero-compostos [1]. Os hidrocarbonetos apenas contêm átomos de hidrogênio e carbono enquanto que os hetero-compostos também contêm enxofre, nitrogênio, oxigênio, vanádio, níquel ou ferro. Os hidrocarbonetos compreendem alcanos acíclicos (parafinas), alcanos cíclicos (naftenos), alcenos (olefinas) e aromáticos. Os hetero-compostos são classificados de acordo com o hetero-átomo presente na molécula. Estes são os compostos sulfurados (tióis, sulfetos, tiofenos), compostos nitrogenados (piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, carbazóis, amidas, compostos porfirínicos, entre outros), compostos oxigenados (ácidos naftênicos, fenóis, ácidos graxos, furanos e fenil-cetonas) e, em menor concentração, os compostos que contêm metais (vanádio, níquel e ferro) principalmente na forma de porfirinas [1]. Diferentes estruturas porfirínicas de níquel e vanádio foram identificadas [2,3].

Além destes metais mais abundantes, diversos outros elementos (Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Pt, Rh, Se, Si, Sn, Tl e Zn) foram identificados no petróleo e em suas frações em concentrações ao nível de traços [4,5]. A determinação de traços metálicos em petróleo e produtos derivados é de elevada importância para a indústria petrolífera. O petróleo bruto contém vários metais na forma de complexos organometálicos [6] e informações sobre a concentração destes metais são de interesse para estudos geológicos (origem, migração e tipos) e ambientais (em muitas regiões os derivados de petróleo se constituem na principal fonte de emissão de espécies metálicas na atmosfera) [7]. Entre os principais problemas à indústria petrolífera, a presença de metais provoca a corrosão de equipamentos e o envenenamento de catalisadores, afetando o processo de craqueamento de petróleo [3-8]. O mercúrio é o elemento que mais preocupa a indústria petrolífera porque, além dos danos materiais causados, seus operários ficam facilmente expostos aos conhecidos danos tóxicos causados pela contaminação por este metal no ambiente de trabalho [9]. O mercúrio é considerado o terceiro mais tóxico entre os metais para o ser

humano, depois do arsênio e do chumbo, primeiro e segundo da lista dos vinte da ATSDR ¹ (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) [10]. É durante o refino do óleo cru de constituintes como parafina, nafta e hidrocarbonetos aromáticos que ocorre a maior emissão de mercúrio que afetará os trabalhadores da indústria petrolífera, uma vez que esta etapa procede-se a 400°C [11]. Os resíduos gerados por estes produtos, contendo mercúrio, mesmo em baixas concentrações, também são preocupantes [9]. O mercúrio gerado, que é predominantemente inorgânico, pode ser facilmente convertido em metil-mercúrio por ação de microorganismos no meio ambiente aquático, sendo esta forma altamente tóxica para o ser humano [12]. Uma vez que a queima dos combustíveis carvão e petróleo é a principal fonte antrópica de emissão de mercúrio ao meio ambiente, sua determinação nestes produtos torna-se necessária para a melhor avaliação sobre o fator de emissão do metal por combustível queimado.

Mesmo conhecendo as principais fontes de emissão de mercúrio à atmosfera, poucas informações se têm sobre o nível do metal em petróleo, principalmente nas frações leves. Bloom [13] analisou uma grande variedade de amostras de petróleo e verificou que o conteúdo de mercúrio nestas amostras variou em cinco ordens de magnitude, de 0,5 a 50000 ng g⁻¹. Baseada neste levantamento, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) recomenda o uso de petróleo com conteúdo de mercúrio abaixo de 1,5 µg g⁻¹ [14].

Também são poucas as informações sobre a forma em que o metal está disponível no petróleo. A EPA considera que todo o mercúrio está na forma de óxido (HgO), enquanto outros autores indicam a predominância da forma do sulfeto mercúrico (HgS). Ainda assim, no mesmo trabalho, Bloom [13] descreve que a maior parcela do mercúrio contido em produtos derivados de petróleo estava na forma de particulado (maior parte em HgS), seguida pela forma de Hg(II) dissolvido e Hg⁰. Em concentrações mais baixas (< 1 ng g⁻¹) também foi encontrado metil-mercúrio.

¹A agência para substâncias tóxicas e registro de doenças (ATSDR) faz parte do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA e é direcionada ao público, levando informações sobre exposição e prevenção de contaminação de substâncias tóxicas. Os efeitos tóxicos do mercúrio são bem conhecidos e estão relacionados a danos causados sobre o sistema nervoso central. Dormência nas mãos, surdez, cegueira também foram relatados sendo relacionados à exposição excessiva a metil, etil e fenil-mercúrio, sendo estes mais tóxicos que o mercúrio inorgânico. Mercúrio é inibidor de enzimas do sistema digestivo, podendo ser observados diarreia e vômito em pessoas que sofreram sua intoxicação. Mais detalhes podem ser obtidos em E. Bernan, *Toxic Metals and their Analysis*, Heyden & Son Ltd., 1980.

Não há muitos dados sobre o nível de mercúrio no petróleo brasileiro. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) não apresenta em suas normas de controle de qualidade um valor de concentração limite específico para mercúrio nos vários produtos petrolíferos. Por outro lado, foram relatados desde 2003 problemas relacionados à contaminação com mercúrio do gás natural boliviano, que tem sido trazido para consumo no Brasil. Análises do gás natural na região de fronteira entre Brasil e Bolívia mostraram que o nível de mercúrio por vezes superou o valor limite contratual estabelecido pela Petrobrás de 0,6 µg por metro cúbico de gás [15].

A ANP especifica parâmetros de qualidade para gasolina e óleo diesel [16,17], mas apenas estabelece um valor limite de concentração para chumbo em gasolinas (5 mg L⁻¹) [16], sendo este bem acima da faixa de concentração normalmente encontrada para este metal nas gasolinas brasileiras (µg L⁻¹). No entanto, principalmente em países do hemisfério norte, compostos de chumbo tetra-alquila foram usados por muitos anos como agente anti-detonante em gasolinas. A queima contínua destes combustíveis contendo o aditivo em grandes concentrações (dezenas de mg L⁻¹) contribuiu para a contaminação por chumbo, entre outros metais pesados no meio ambiente, sendo exemplos, águas de chuva [18,19], vegetações de áreas urbanas e industriais [19], solos [20], ar (partículas suspensas totais e material particulado) [21] e neve de regiões urbanas [22].

Além de aditivos à base de chumbo, a emissão de catalisadores ao meio ambiente tem sido foco de estudo de pesquisadores. Desde 1993, a União Européia outorgou que todos os carros devem utilizar catalisadores à base de platina, paládio e ródio para a diminuição da emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio [23]. No entanto, estes metais são desprendidos do sistema catalisador e emitidos ao meio ambiente onde são bioacumulados [23-29]. Em vista do eminente problema, em 1997 a União Européia criou o CEPLACA, um projeto envolvendo instituições e centros de pesquisa da Espanha, Itália, Inglaterra e Suécia para o controle do risco da contaminação ambiental por parte dos catalisadores emitidos pelos carros [23].

Recente substituto do chumbo em gasolinas como aditivo anti-detonante, o metil-ciclopentadienil manganês(I) tricarbonila (MMT) tem sido empregado em alguns países (inicialmente pelo Canadá) [30-32]. Conseqüentemente, os índices de emissão de chumbo ao meio ambiente diminuíram sensivelmente enquanto que agora existe a preocupação com

relação aos futuros impactos causados pela crescente emissão do aditivo de manganês ao meio ambiente [32,33]. MMT tem sido descrito como tóxico em todas as formas de exposição, sendo verificado danos aos rins, fígado e sistema nervoso central de animais estudados [30]. Estes dados fizeram com que a EPA estabelecesse um limite do aditivo em gasolinas (0,031 g de manganês por galão, equivalente a $8,3 \text{ mg L}^{-1}$) [34].

No Brasil, o álcool é adicionado à gasolina como agente anti-detonante, o que justifica a ausência de estudos relacionados ao monitoramento de ambos aditivos contendo chumbo ou manganês em gasolinas brasileiras. Entretanto, apesar da ausência destes aditivos, metais provenientes da matéria bruta (petróleo) e do próprio álcool (adicionado às gasolinas) foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica nas gasolinas nacionais, mas em uma faixa de concentração bem mais baixa ($\mu\text{g L}^{-1}$) que a dos aditivos (mg L^{-1}) [35-38]. Mesmo em baixas concentrações, metais provocam problemas no funcionamento do motor dos carros, além do fator poluição a ser considerado especialmente em megalópoles com frota veicular na faixa de milhões de veículos.² Em vista disso, a ANP também regulamenta o controle de qualidade do álcool combustível [39].

O álcool combustível é um excelente combustível automotivo: apresenta um índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão espontânea no ar é inferior a da gasolina, o que reduz o número e a severidade de fogo nos veículos. Além disso, sua implementação trouxe vantagens econômicas³ e ambientais para o Brasil. O etanol proporciona redução de emissões de CO_2 (redução em mais de 50% [40]) e emissão de gases de combustão menos

² Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo do Estado de São Paulo (CETESB), monitora diariamente óxidos de enxofre, de nitrogênio, monóxido de carbono e partículas inaláveis provenientes da queima de combustíveis. Não são apresentados dados referentes à emissão de metais. Mais detalhes, acesse o endereço eletrônico da CETESB, http://www.cetesb.gov.sp.br/Ar/ar_boletim.asp.

³ O Brasil é o maior produtor mundial de etanol com uma produção anual de 17 bilhões de litros. Desde o início de sua produção, através do programa Pró-álcool em 1975, o álcool etílico gerou empregos e eliminou a necessidade de importação de petróleo. Trinta anos depois, o Brasil procura expandir os canaviais com o objetivo de oferecer em grande escala o combustível alternativo. Além disso, a tecnologia dos motores *flex fuel* (movidos à gasolina ou a álcool combustível) proporcionou o aumento do consumo interno do combustível. As vendas de carros bicomcombustíveis já são superiores às vendas de carros movidos à gasolina, mostrando a aceitação do consumidor principalmente ocasionada pelo nível elevado das cotações de petróleo no mercado internacional. Mais detalhes, veja em <http://www.biodieselecooleo.com.br/proalcool/>.

tóxicos [41]. Dessa forma, a substituição da gasolina pelo álcool é bastante benéfica em termos de poluição ao meio ambiente.

Na Tabela 1 são apresentados os limites de concentração para algumas espécies em álcool etílico hidratado (AEH, 94% v/v de etanol, usado diretamente como combustível automotivo) e anidro (AEA, adicionado à gasolina em 25% v/v) em mg kg^{-1} [39].

Tabela 1. Concentrações limites estabelecidas pela ANP para íons em AEH e AEA.

	AEH	AEA
Cloreto	1	-
Sulfato	4	-
Sódio	2	-
Ferro	5	-
Cobre	-	0,07

Fonte: ANP, Portaria N° 2, 16 de janeiro de 2002 (Ref. [39]).

Assim como na gasolina, no álcool estão presentes alguns metais, todavia em menor concentração. Além da presença natural dos metais, estes podem ser originados de fontes externas de armazenamento e transporte, como por exemplo, o cobre, originário da corrosão de equipamentos ou de ligas que contenham este metal. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode induzir a corrosão de componentes do veículo em contato com o combustível [42,43]. Quando está presente na gasolina, o cobre pode diminuir a estabilidade do combustível atuando como catalisador da oxidação de hidrocarbonetos, levando à formação de gomas e sedimentos. Estas gomas podem entupir bicos injetores, formar depósitos em velas e bloquear trocadores de calor provocando superaquecimento do motor [44]. Problemas de mesma natureza podem ser ocasionados por íons sulfato e ferro [42], que geram a formação de sais pouco solúveis.

O pH do álcool é outro parâmetro controlado pela ANP [39], devendo estar entre 6 e 8. Quando o pH está abaixo de 6, a corrosão de componentes do veículo em contato com o álcool é maior, principalmente na presença de cloreto. Esta acidez no álcool pode ser ocasionada pela produção de ácido acético durante o processo de fermentação, e muitos produtores utilizam hidróxido de sódio (de potássio é menos comum) para corrigir o pH final do combustível. Portanto, o monitoramento de sódio (até mesmo de potássio e outros

metais alcalinos que não estão indicados na norma da ANP) é imprescindível para este controle.

Além do monitoramento de metais em combustíveis, o nível de metais em óleos lubrificantes foi foco deste trabalho. A determinação de metais em óleos lubrificantes pode ser uma forma de monitoramento de desgaste do motor, eventualmente indicando o desgaste de uma peça específica e um indicativo de uma fonte potencial de poluição de determinados metais caso este óleo seja disposto diretamente em águas, no solo ou queimado [45,46]. Além disso, a análise elementar de óleos usados pode fornecer informações criminalísticas. O conteúdo de traços de metais quantificado em manchas de óleo das roupas de vítimas de acidentes automobilísticos pode ser comparado com os valores encontrados no motor do veículo suspeito e foi utilizado como prova [46,47].

1.2. Procedimentos analíticos de preparo de amostras de alto conteúdo orgânico visando técnicas eletroanalíticas para a determinação de metais

Após a descoberta de Baker e Jenkins sobre a possibilidade de pré-concentrar espécies eletroativas na gota de um eletrodo de mercúrio conferindo grande aumento de sensibilidade, a polarografia ganhou novo impulso como técnica analítica tornando-se mais popular [48]. O processo de pré-concentração pôde ser estendido para outros eletrodos permitindo ganhos em sensibilidade na ordem de 100 a 1000 vezes e abaixamento de limites de detecção por 2 a 3 ordens de magnitude, alcançando concentrações abaixo de 10^{-10} mol L⁻¹ [49]. Estas técnicas eletroanalíticas são denominadas na literatura de análise por redissolução (*Stripping Analysis*) e vêm sendo aplicadas para análises de amostras ambientais, biológicas, alimentícias e de interesse industrial. O desenvolvimento de instrumentação portátil, simples e de baixo custo aliado à característica sensibilidade e seletividade das técnicas de análise por redissolução a tornaram popular dentro da química analítica [50]. O desafio atual das técnicas eletroanalíticas encontra-se na miniaturização dos sistemas analíticos e análises em tempo real [51].

O desenvolvimento de um método analítico pode ser dividido em amostragem, pré-tratamento da amostra, detecção, calibração e avaliação do resultado em função das etapas anteriores e objetivos visados. Na etapa de preparação, a amostra deve ser homogeneizada e

é necessário eliminar qualquer interferência proveniente da matriz da amostra ao sistema de detecção empregado e homogeneizar a amostra. Tratando-se das técnicas eletroanalíticas, esta etapa é de extrema importância com relação à eliminação de compostos orgânicos presentes em solução, uma vez que estes provocam a “passivação” do eletrodo através do processo de adsorção destas espécies a sua superfície, interferindo nas medidas eletroquímicas.

Mesmo assim, algumas amostras biológicas (fluidos biológicos) puderam ser analisadas diretamente sem qualquer pré-tratamento pela técnica de redissolução potenciométrica (*Potentiometric Stripping Analysis*, PSA), introduzida por Jagner e Granelli [52]. Jagner demonstrou a potencialidade da técnica frente às técnicas de redissolução voltamétrica anódica no que se refere à eliminação de processos de passivação do eletrodo devido à matriz orgânica das amostras. A etapa de pré-concentração das espécies metálicas na superfície do eletrodo ocorre da mesma forma que no processo amperométrico, enquanto que na etapa de redissolução um agente químico é responsável pela oxidação das espécies no eletrodo. Dessa forma, de acordo com Jagner, como não há corrente aplicada ao eletrodo de trabalho, espécies eletroativas orgânicas da matriz da amostra não interferem nos picos de redissolução, ocorrendo o mesmo com o oxigênio dissolvido. Através da simples diluição da amostra no eletrólito adequado, cádmio e chumbo foram determinados em sangue, soro e urina [53-55], além de bebidas como vinho e cerveja [56,57] e em mel [58].

Ainda assim, amostras com alto teor de matéria orgânica em sua composição, como alimentos, petróleo e produtos derivados, e mesmo amostras de sedimentos (predominantemente inorgânicas, mas também com elevado teor de matéria orgânica) são exemplos de matrizes que não permitem a determinação direta de metais por PSA ou qualquer outra técnica eletroanalítica através da simples diluição das amostras em eletrólito. Nestes casos, a matriz deve ser eliminada, ou melhor, os analitos devem apresentar-se em uma solução que possibilite a medida eletroquímica e a conseqüente determinação dos elementos.

A seguir serão destacados possíveis métodos de tratamento de amostra visando a determinação eletroquímica de metais. Entretanto, apesar de pouco descrita para aplicações analíticas, a determinação eletroquímica de metais em emulsões óleo/álcool/surfactante

para a análise de gasolina [59] e óleo comestível [60] deve ser destacada. Apesar disso, dependendo da forma em que se encontra a espécie metálica na amostra orgânica, digestão prévia é necessária para a liberação do metal da matriz e/ou para a conversão de uma espécie organometálica para uma espécie inorgânica, que difundirá à superfície do eletrodo e sofrerá o processo redox [61].

1.2.1. Métodos de digestão de amostras

Métodos de digestão de amostras envolvendo a carbonização da matéria orgânica foram inicialmente empregados devido à simplicidade de operação [62-66]. Com intuito de diminuir o tempo do pré-tratamento, reduzir as perdas por volatilização e trabalhar-se a temperaturas menores, processos de digestão via úmida foram largamente difundidos, incluindo aplicações para amostras de solos [67], óleos derivados de petróleo [68-70] e produtos alimentícios [71-75]. Em vista dos métodos voltamétricos para a determinação de metais, os procedimentos de decomposição via seca apresentavam como principal vantagem, a ausência de formação de compostos orgânicos nitrogenados, fortes interferentes de medidas voltamétricas [76,77], resultantes da degradação incompleta da matriz orgânica pelo ácido nítrico, tipicamente formados nos processos de decomposição via úmida [78].

Ainda assim, o processo de digestão úmida é bastante moroso (horas) [68]. Uma forma de acelerar o processo de digestão de amostras e torná-lo mais seguro é a utilização de um forno de microondas para o aquecimento e digestão de amostras. A utilização de fornos de microondas acelera processos de digestão de horas para minutos e conseqüentemente, seu uso vem crescendo bastante nos últimos anos [79-81].

O desenvolvimento de materiais de alta resistência química, como o Teflon (PTFE) e perfluoralcóxi (PFA), permitiu que se trabalhasse com recipientes fechados a pressões elevadas e, conseqüentemente, temperaturas mais elevadas. Nestas condições, o ponto de ebulição do ácido nítrico é maior, podendo-se explorar com mais eficiência seu poder oxidante, facilitando a decomposição de amostras orgânicas e inclusive de algumas amostras inorgânicas [82]. A maior desvantagem dos sistemas fechados de digestão está na necessidade de resfriamento e despressurização dos frascos para adição de reagentes

durante o ciclo de aquecimento. Além dos sistemas fechados pressurizados, pode-se trabalhar com sistemas de frascos fechados, mas à pressão atmosférica empregando microondas focalizadas.⁴ Os frascos neste tipo de digestor são em forma de tubos, feitos de vidro de borossilicato, quartzo ou Teflon. Na parte superior destes tubos é adaptado um dispositivo que restringe a contaminação pelo ar externo, possuindo entrada para adição contínua ou intermitente de reagentes, além de proporcionar o refluxo de vapores ácidos, de modo a aproveitar ao máximo a capacidade de digestão e minimizar as perdas de reagentes [83]. Dessa forma, pode-se trabalhar com maior quantidade de amostra sem riscos de aumento excessivo de pressão pela geração de gases. Neste tipo de digestão operada à pressão atmosférica, utiliza-se o H_2SO_4 concentrado para possibilitar o alcance de temperaturas mais elevadas (próximas à temperatura de ebulição deste) [82,84].

Diferentes programas de aquecimento foram desenvolvidos para a decomposição de amostras de óleos derivados de petróleo, empregando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em frascos pressurizados [85-88]. Alimentos de alto conteúdo orgânico foram também digeridos em sistemas pressurizados empregando a mesma mistura oxidante [89-91]. Embora menos empregado, o forno de microondas focalizadas também foi aplicado para a decomposição de amostras de alto conteúdo de matéria orgânica (óleos) [82,84,92,93]. Uma razão para a menor popularidade deste tipo de forno está justamente na elevada concentração de ácido no final da digestão, uma vez que, operando à pressão atmosférica, ácido sulfúrico deve ser empregado nas digestões [84,92]. Entretanto, invertendo o procedimento convencional no forno de microondas focalizadas, ou seja, realizando a adição da amostra ao reagente (ácido) aquecido previamente pelas microondas, torna a decomposição da amostra mais eficiente, empregando-se menor quantidade de ácido sulfúrico, como foi destacado por Nóbrega e colaboradores na decomposição de leite e óleo diesel [84].

⁴ Frequentemente, o sistema de digestão assistido por microondas focalizadas é erroneamente denominado como um sistema “aberto” de decomposição de amostras, pois o processo de digestão ocorre sob pressão atmosférica, enquanto no sistema fechado, os frascos são pressurizados. Portanto, no texto não foi adotada essa classificação de frasco aberto para os sistemas que empregam microondas focalizadas.

1.2.2. Decomposição térmica (elementos voláteis)

Voltado para líquidos orgânicos voláteis, como hidrocarbonetos leves e polímeros viscosos, o sistema de combustão “*Wickbold*” foi introduzido nos fim dos anos 60 como método de preparo de amostra para a determinação de enxofre e cloreto [94-96]. Posteriormente, verificou-se a potencialidade do método com pequenas adaptações para a determinação de elementos voláteis principalmente em produtos petrolíferos [97-101]. Entretanto, após o processo de combustão *Wickbold* que durava 5 min, um processo de decomposição de matéria orgânica residual na solução aquosa por meio de irradiação UV por horas era necessário para determinações voltamétricas [101].

Seguindo estratégia procedimento, novos métodos de decomposição térmica de petróleo e produtos derivados foram desenvolvidos voltados à determinação de mercúrio em produtos petrolíferos [102-104]. Liang *et al.* [105] compararam o método de decomposição térmica com o método de extração para a determinação de mercúrio em amostras de petróleo. A decomposição térmica forneceu limite de detecção mais baixo do que os diferentes procedimentos de extração [105].

1.2.3. Métodos de extração

Métodos de extração de analitos de amostras sólidas ou líquidas para a fase aquosa, com ou sem emprego de oxidantes, têm sido largamente utilizados, como será destacado a seguir. A principal vantagem dos métodos de extração está na simplicidade dos procedimentos, não exigindo condições drásticas de temperatura e pressão, nem aparelhos sofisticados. Por outro lado, alguns destes métodos são morosos e quando amostras de composição basicamente orgânica são tratadas, a quantidade de carbono residual na solução aquosa é relevante, passando a interferir nas determinações eletroquímicas. Dessa forma, colunas de carvão ativado foram extensivamente utilizadas para a retenção de compostos orgânicos residuais presentes nas soluções resultantes dos processos de extrações de óleos, para posterior determinação de metais por redissolução potenciométrica [106-114]. Procedimentos de extração de metais com rendimentos próximos a 100% foram obtidos para diversos óleos da indústria alimentícia e petrolífera empregando ácido clorídrico

concentrado a quente (50-90⁰C) por 30-45 min [106-111], e uma mistura do mesmo ácido concentrado e peróxido de hidrogênio 35% (m/v) a quente (90⁰C) por 30 min [112-114]. Esta última mistura também foi empregada para a extração de metais de algumas leguminosas [115,116]. Anteriormente, o oxidante monocloreto de iodo havia sido largamente utilizado especificamente para a extração de aditivos à base de chumbo de gasolinas, para posterior determinação eletroquímica do metal por técnicas de redissolução [61,117].

Em alguns destes trabalhos já se verificou o aumento de eficiência de extração elevando-se a temperatura da mistura (extrator/amostra) [106-114]. Portanto, a promoção de rápido aquecimento da mistura amostra/solução extratora utilizando radiação microondas tem sido explorada, conferindo aumento de rapidez de extração [118]. Neste caso, o programa de aquecimento no forno de microondas é mais brando, pois não é necessária a decomposição da amostra. A extração eficiente de metais de óleo combustível [119], de material particulado [120], e principalmente, de solos e sedimentos [121-124] são exemplos da potencialidade da técnica. Destaque deve ser dado aos métodos que utilizam o forno de microondas para extração seletiva de diferentes espécies de arsênio e mercúrio, permitindo a especiação destes elementos em amostras biológicas e solos [125-128].

Adicionalmente, a energia ultrassônica vem recebendo grande atenção e sua aplicação para o preparo de amostras vem sendo extensivamente explorada, principalmente no desenvolvimento de procedimentos de extração. O crescente interesse refletido pelas recentes revisões [129-131] sobre o assunto deve-se à simplicidade de operação, condições mais seguras para o analista, uma vez que os métodos possibilitam a operação à pressão e temperatura ambientes, além da redução do uso de ácidos e oxidantes, o que também minimiza as perdas de elementos voláteis e gera menos resíduos a serem descartados.

A irradiação de ultra-som em soluções aquosas induz o fenômeno de cavitação acústica no meio líquido, que se trata da formação, crescimento e implosão de bolhas de gás. No centro de implosão destas bolhas, temperaturas ao redor de 5000 K e pressões de várias centenas de atmosferas são produzidas [132], ocasionando inclusive a formação de radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio (a partir da hidrólise da água). Este fenômeno de cavitação gerado pelo ultra-som vem sendo, portanto, utilizado na extração de elementos de diversas matrizes sólidas para o meio aquoso [129-131]. Dentre os dispositivos

utilizados para o fornecimento da irradiação do ultra-som, a sonda e o banho ultrassônico são os mais utilizados no preparo de amostras. O banho ultrassônico é de mais baixo custo e pode ser encontrado na maioria dos laboratórios como instrumento de limpeza de vidrarias e eletrodos, para o preparo de amostras ou ainda para a eliminação de gases dissolvidos, entre outras aplicações. Apesar da baixa potência de irradiação do ultra-som e falta de reprodutibilidade de extrações verificada na literatura [129,130], há um grande número de estudos aplicando o banho ultrassônico no tratamento de amostras de solos e sedimentos [133-137], biológicas [138-140], alimentícias [141,142], e de óleos derivados de petróleo [143,144]. Por outro lado, a utilização da sonda também tem sido amplamente aplicada em extrações de diversos elementos de amostras biológicas [145-150], plantas [151-154], sedimentos [149,155,156] e derivados de petróleo [157]. Uma desvantagem da utilização de sondas é a introdução de contaminantes da sonda metálica (normalmente de titânio) para a solução a ser analisada [146,157].

Do grande número de artigos descrevendo a utilização da energia ultrassônica para o preparo de amostras, principalmente para promover extrações, a grande maioria destes estudos foi aplicada para determinações espectrométricas. O mesmo pode ser afirmado sobre as extrações assistidas por microondas. A provável razão de poucas metodologias de extrações voltadas para eletroanálise [137,141] está na interferência de compostos orgânicos residuais dos processos de extração, sendo necessárias etapas adicionais de preparo de amostra para reter os interferentes através de filtrações [106-114,158] ou mesmo a decomposição destes, sendo o sistema por irradiação UV o mais utilizado [159].

Paralelamente, a energia ultrassônica foi acoplada a um sistema eletroquímico convencional, conferindo grande aumento de transporte de massa junto à superfície do eletrodo [160]. Aliando a técnica de redissolução voltamétrica com a energia ultrassônica provinda de uma sonda de alta potência (475 W), foi possível verificar a redissolução de cobre eletrodepositado sobre um eletrodo de ouro, provindo de partículas de óleo lubrificante dispersas no eletrólito aquoso [161]. A etapa de aplicação do ultra-som era realizada simultaneamente à etapa de eletrodeposição do metal. Este experimento foi pioneiro no desenvolvimento da sonoeletroanálise, que se trata da união de técnicas de redissolução com uma sonda ultrassônica, que permite o tratamento de amostras dentro da mesma célula eletroquímica, devido às seguintes características promovidas pela sonda: a)

ativação do eletrodo e limpeza do mesmo, evitando fenômenos de adsorção de substâncias orgânicas à sua superfície; b) emulsificação da amostra orgânica e eletrólito aquoso; e c) extração dos elementos da matriz orgânica para o meio aquoso [162-164]. A determinação de chumbo em gasolina [165] é um dos muitos exemplos apresentados nas diferentes revisões específicas sobre o assunto [162-164]. Portanto, a utilização de uma sonda ultrassônica no sistema de eletroanálise é uma alternativa interessante na anulação dos efeitos causados por substâncias orgânicas residuais de processos de preparo de amostras.

1.3. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são destacados a seguir:

- Comparação entre procedimentos de decomposição de amostras de petróleo, óleo lubrificante e óleo diesel empregando um forno de microondas focalizadas (digestão sob pressão atmosférica) e um forno de microondas com cavidade que utiliza frascos pressurizados;
- Estudo da aplicação de banho ultrassônico para o auxílio de extração ácida de metais de óleos lubrificantes, petróleo e óleo diesel;
- Avaliação da potencialidade de eletrodos de ouro obtidos a partir de discos compactos (CDs) de ouro para a determinação de cobre, chumbo e mercúrio por técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica nos digeridos e nas soluções obtidas do processo de extração;
- Desenvolvimento de método eletroanalítico usando eletrodo de ouro para a determinação direta (sem pré-tratamento da amostra) de cobre e chumbo em álcool combustível;
- Avaliação do equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica (detector sem contato) para a separação e determinação de cátions alcalinos e alcalino terrosos e ânions presentes no álcool combustível.

CAPÍTULO 2

2. Parte Experimental

2.1. Instrumentação e materiais

Para a realização de todas as medidas eletroquímicas, um potenciostato Autolab PGSTAT20 (EcoChemie, Utrecht, Holanda) interfaceado a um microcomputador foi utilizado.

Um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica ZEE nit 60 (AnalytikjenaAG, Jena, Alemanha) foi aplicado às determinações de cobre, chumbo e zinco nas amostras de óleo diesel, óleo lubrificante e petróleo digeridas no forno de microondas.

Para a digestão das amostras de petróleo, óleo diesel e lubrificantes, foram utilizados dois tipos de fornos de microondas: forno de microondas focalizadas Star System 2 (CEM, Matthews, NC, EUA) de duas cavidades (sistema opera a pressão atmosférica) e forno Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Áustria) em frascos pressurizados (sistema fechado). Análises de carbono total foram realizadas pelo Elemental Analyzer 2400 CHN (Perkin Elmer).

Um banho ultrassônico Microsonic SX-20 (Eurosonics, Brasil) operando a 20 kHz foi utilizado para as extrações de metais de óleo lubrificante. Frascos de polipropileno (PP) de 4 mL com tampas rosqueáveis foram utilizados nos processos de extração em banho ultrassônico. Estes frascos foram lavados com água desionizada e condicionados em solução ácida (HNO_3 10% v/v) previamente às extrações.

As separações eletroforéticas foram realizadas em um aparelho de eletroforese capilar, construído no próprio laboratório pelo grupo do Prof. Claudimir L. do Lago, com detecção condutométrica operando a 600 kHz. O detector (oscilométrico sem contato) está localizado a 10 cm do fim do capilar.

Na Figura 1 são apresentados os instrumentos descritos acima: A) o potenciostato, B) o aparelho de eletroforese capilar, C) o forno de microondas com radiação focalizada e D) o forno de microondas com cavidade.

Figura 1. A) Potenciostato PGSTAT20 (Autolab), B) aparelho de eletroforese capilar (construído no próprio laboratório), C) forno de microondas focalizadas Star System 2 (CEM), e D) forno de microondas Multiwave 3000 (Anton Paar).

2.2. Eletrodos e células eletroquímicas

Eletrodos de ouro descartáveis obtidos a partir de discos compactos (CDs) de ouro (CDtrodos) foram utilizados para a determinação de cobre, chumbo e mercúrio [166].

Um CD gravável é composto por uma base de policarbonato transparente ao laser, (responsável pela rigidez mecânica do conjunto) dotada de milhares de trilhas em espiral (que serve para a orientação do leitor ótico). Sobre esta base de policarbonato é depositada

uma camada de material fotodegradável (porfirina, ftalocianina ou um azo-composto), que vai ser “marcado” por ação do laser. Sobre esta camada, é depositado um fino filme de ouro (50 a 100 nm de espessura), que atua como camada refletora de radiação laser. Sobre esta camada de ouro, uma ou duas camadas de material polimérico são depositadas (a principal função deste material é a proteção mecânica do ouro). A partir de um CD, dezenas de eletrodos podem ser obtidos, como indica a Figura 2. Estas camadas poliméricas são facilmente removidas com HNO_3 concentrado.

Figure 2. (1) Constituição do CD gravável: (a) filmes poliméricos, (b) camada de ouro refletora (50 a 100 nm), (c) filme fotodegradável e (d) base de policarbonato; (2) CD após a remoção da camada polimérica com HNO_3 concentrado; (3) CDtrodo de ouro: (a) fio de cobre, (b) fita Teflon (pressionando o fio de cobre sobre o CDtrodo e estabelecendo o contato elétrico), (c) resina de nitrocelulose (esmalte) e (d) área do eletrodo de trabalho.

Pelo fato do ouro estar bem protegido, a superfície recém preparada não requer nenhum tratamento prévio ou polimento [166]. Nosso grupo de pesquisa já vem trabalhando com estes eletrodos para a determinação de cobre, mercúrio e chumbo em águas [166-169]. Assim como nestes trabalhos, o contato elétrico foi estabelecido pressionando uma fita Teflon envolta do fio de cobre e o CDtrodo de ouro (Figura 2[3]).

Em outros casos quando um eletrodo de ouro não pôde ser aplicado, o eletrodo de filme de mercúrio foi o substituto. A área do eletrodo de ouro ($\sim 5 \text{ mm}^2$) foi delimitada com uma resina a base de nitrocelulose (esmalte incolor). Para ensaios em solução de etanol, um eletrodo de ouro comercial foi utilizado, uma vez que o solvente dissolvia a resina aos poucos. Sobre um eletrodo de carbono vítreo o filme de mercúrio foi eletrodepositado, aplicando ao eletrodo -800 mV por 5 min em uma solução 1 mmol L^{-1} de Hg(II) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl .

O eletrodo de referência miniaturizado $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$ foi construído no próprio laboratório (um fio de prata recoberto por AgCl foi posicionado no interior de uma ponteira da Eppendorf, de 10 a $100 \mu\text{L}$, preenchida com solução de KCl saturada, contendo também Ag^+). A ponta porosa deste eletrodo foi obtida com a fixação de material microporoso (utilizado originalmente como separador de baterias) sob pressão no interior (na extremidade inferior) da ponteira [170]. Todos os potenciais apresentados nesta tese são referidos em relação a este eletrodo. Um fio de platina foi utilizado como auxiliar.

Células eletroquímicas de acrílico com volume final de 1 e 5 mL foram confeccionadas em nosso laboratório. A primeira foi usada quando se trabalhava com eletrodos de ouro obtidos a partir de CDs, enquanto que a segunda para os eletrodos comerciais de ouro e carbono vítreo.

Na Figura 3 é mostrado um esquema da célula eletroquímica com o sistema de três eletrodos, onde A, B e C correspondem aos eletrodos de trabalho (em cinza é representada a área isolada com resina e em branco a área real do eletrodo), auxiliar e de referência, respectivamente (os eletrodos foram dispostos de forma triangular entre si). O canal lateral inferior nesta célula eletroquímica permite a saída de toda a solução por sucção feita com uma bomba peristáltica, e assim a lavagem interna da célula é mais rápida, sendo desnecessária a retirada dos eletrodos. Tanto a introdução de água para lavagem, como a introdução de amostra e de alíquotas de solução padrão ao longo de uma análise é realizada pela parte de cima da célula. Por se tratar de uma célula de pequeno volume (1 mL), todo conjunto é lavado com água (3 x) e, a seguir, com a própria solução a ser analisada (2 x).

Figura 3. Esquema de célula eletroquímica.

Células eletroquímicas de 1,5 mL de polietileno, obtidas a partir de provetas de 10 mL cortadas manualmente, foram também utilizadas. Nestas células não havia a saída lateral para sua lavagem rápida, mas por outro lado, dispunha-se de várias células mantidas em solução ácida (HNO_3 10% v/v) que poderiam ser substituídas rapidamente entre cada análise. A disposição dos eletrodos dentro da célula foi similar à apresentada na Figura 3.

A agitação promovida por barras magnéticas proporcionais ao tamanho das células foi fixada para todas as análises em ~1500 rpm.

2.3. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (NANOpure, Barnstead/Thermolyne Co., Dubuque, Iowa, EUA), com resistividade maior ou igual a 18 M Ω cm.

HCl (*Suprapur*), NaCl, NaOH e CH₃COONa de elevada pureza (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram usados para o preparo de eletrólitos suporte para as análises por redissolução (potenciométrica ou voltamétrica). HNO₃ (65%, m/v), H₂SO₄ (97%, m/v), HCl (37%, m/v) e H₂O₂ (30%, m/v) de alto grau analítico (Merck) foram utilizados para os procedimentos de digestão e extração das amostras. As soluções analíticas dos metais foram preparadas a partir de diluições das soluções Titrisol 1000 mg L⁻¹ (Merck) dos respectivos metais (Cu, Pb, Hg e Zn) em meio de ácido nítrico 0,30 mol L⁻¹. Soluções cuja concentração do metal estava na faixa de µg L⁻¹ foram preparadas todos os dias, a partir da diluição de soluções estoque, por sua vez preparadas a partir de 1000 mg L⁻¹.

Ácido 2-[N-morfolino]etanossulfônico (MES), L-histidina (HIS), brometo de hexadecil-trimetil-amônio (CTAB), ácido láctico, NH₄Cl, KCl, NaCl, LiOH, CaCl₂, MgCl₂, NaNO₃ e Na₂SO₄ de alto grau analítico (Merck) foram usados nas separações eletroforéticas. Foram preparadas soluções estoques 2000 mg L⁻¹ para cada íon, das quais foram feitas as diluições necessárias. Os padrões internos (lítio e lactato - 2000 mg L⁻¹) foram preparados a partir da total neutralização de LiOH e ácido láctico com HCl e NaOH, respectivamente. Íons brometo do CTAB foram substituídos por íons hidroxila usando uma coluna de troca iônica (trocador iônico III, Merck), formando o hidróxi-hexadecil-trimetil-amônio (CTAH) que foi utilizado nas separações. O éter coroa 18-crown-6 (Merck) foi utilizado para complexar íons K⁺ e possibilitar a separação dos picos referentes a NH₄⁺ e K⁺.

2.4. Amostras

As amostras de álcool e óleo diesel foram adquiridas em postos de combustíveis da cidade de São Paulo. As amostras de óleo de motor já usado foram obtidas em postos que efetuam troca e óleo novo em lojas especializadas. Amostras de petróleo bruto foram cedidas pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Prof. Cláudio A. Oller do Nascimento na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A amostra de óleo de referência (Multi-Element Oil Based Standard JM-21, 100 µg g⁻¹, Alfa Aesar, MA, EUA) foi analisada para a avaliação da exatidão dos métodos. Esta amostra contém Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V e Zn na concentração de 100 µg g⁻¹ cada um.

2.5. Avaliação de métodos de decomposição assistida por radiação microondas de amostras de petróleo e produtos derivados: redissolução potenciométrica vs. redissolução voltamétrica

Dois métodos de decomposição assistida por microondas de amostras de petróleo, óleos lubrificantes, óleo diesel e óleos combustíveis foram desenvolvidos. O primeiro empregou um forno de microondas com radiação focalizada, sendo que todo o processo de decomposição de amostra foi realizado sob pressão atmosférica. O segundo foi desenvolvido em um forno de microondas que utiliza frascos fechados pressurizados.

Os programas de aquecimento otimizados são descritos a seguir. As amostras digeridas foram analisadas pelas técnicas de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e de redissolução potenciométrica. Foram comparadas as técnicas em termos de limite de detecção, sensibilidade, interferência de matéria orgânica residual e, em função destes resultados, os diferentes métodos de decomposição foram discutidos.

Estudos de recuperação para cobre, chumbo, mercúrio e zinco foram feitos em duplicata para cada amostra digerida por ambos métodos de decomposição, onde alíquotas de solução padrão respectiva a cada metal foram adicionadas aos tubos contendo amostra e a mistura ácida, previamente ao início da decomposição. Todas as determinações envolveram o método das adições de padrão.

Vale mencionar que previamente às digestões, todos os tubos de ambos fornos foram condicionados em ácido nítrico 10% v/v por 24 horas, assim como toda vidraria utilizada. Além disso, todos os cuidados com relação à contaminação externa foram tomados.

2.5.1. Digestão de petróleo e derivados em forno de microondas com radiação focalizada

Um programa de aquecimento para a decomposição de amostras de petróleo, óleos lubrificantes e óleo diesel no forno de microondas com radiação focalizada foi desenvolvido, com intuito de obter soluções com baixos teores de carbono residual que poderiam interferir na determinação eletroquímica de metais.

Todas as etapas da decomposição das amostras no forno de microondas focalizadas puderam ser visualizadas, pois este forno apresenta uma janela frontal que permite a observação do fundo do tubo que continha os ácidos, a amostra e os reagentes aquecidos, além da evolução e condensação dos gases ao longo do tubo até a chegada ao condensador, uma vez que todo sistema é construído em vidro borossilicato.

No tubo de digestão, a cerca de 0,9 g de amostra (~1 mL), 10 mL de HNO₃ concentrado e 10 mL de H₂SO₄ concentrado foram acrescentados. Na última etapa do programa de aquecimento, 10, 15 ou 20 mL de H₂O₂ (respectivamente, para óleo diesel, óleo lubrificante e petróleo) foram adicionados em alíquotas de 1 mL ao longo de 7 minutos (programado pelo forno). Após o processo de digestão, as soluções resultantes foram avolumadas para 50 mL e transferidas para frascos de polietileno que foram mantidos a 4^oC até a análise. Todas as etapas do programa de aquecimento estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento em forno de microondas focalizadas para a decomposição de óleo lubrificante, petróleo e óleo diesel.

Etapa	Tempo de rampa (min)	Tempo de patamar (min)	T (°C)
Adição de 1 mL de amostra + 10 mL HNO ₃ + 10 mL H ₂ SO ₄			
1	5	0	100
2	2	3	110
3	2	5	130
4	10	3	180
5	5	3	220
Adição de 10, 15 ou 20 mL H ₂ O ₂ *			
6	0	7	220

*A adição de alíquotas de 1 mL de H₂O₂ é feita automaticamente pelo forno durante os 7 min referentes à etapa 6 do programa.

As mesmas amostras digeridas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) que foi utilizada como técnica para comparação de resultados.

2.5.2. Digestão de petróleo e derivados em forno de microondas com cavidade em frascos fechados pressurizados

Um programa de aquecimento no forno de microondas com cavidade operando com frascos fechados e pressurizados para a decomposição de petróleo, óleos lubrificantes e diesel foi desenvolvido. A 100 mg de amostra foram adicionados 4 mL de ácido nítrico concentrado, 2 mL de H_2O_2 e 2 mL H_2O . Após o processo de digestão, as soluções resultantes foram avolumadas para 15 mL e transferidas para frascos de polietileno, que foram mantidos a 4°C até as medições. Todas as etapas do programa de aquecimento estão descritas na Tabela 3. Diferentemente do forno de microondas focalizadas, este forno não permite a visualização da digestão, o que inclusive tornou mais difícil a otimização do programa de aquecimento.

Tabela 3. Programa de aquecimento para a decomposição assistida por radiação microondas em forno com cavidade de amostras de petróleo e produtos derivados.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Exaustão (grau de intensidade)
1	80	05	02	1
2	140	05	05	1
3	190	10	35	1
4	^A	-	20	2 ^B

^A Etapa de resfriamento até a temperatura ambiente;

^B Exaustão duas vezes mais eficiente nesta etapa devido à necessidade de resfriamento rápido dos frascos de digestão.

2.5.3. Determinações empregando as técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica

As determinações podem ser divididas de acordo com o eletrodo de trabalho utilizado. Preferência foi dada aos CDtrodos de ouro descartáveis, tanto utilizando a

redissolução potenciométrica quanto a voltamétrica, devido também à possibilidade de determinar mercúrio. O eletrodo de filme de mercúrio foi aplicado quando não foram obtidos resultados satisfatórios empregando CDtrodos nas determinações de chumbo. Zinco também foi determinado sobre filme de mercúrio em algumas amostras.

Empregando CDtrodos de ouro quando se utilizou a redissolução voltamétrica de onda quadrada, foi possível determinar cobre, chumbo e mercúrio, ao passo que, utilizando a redissolução potenciométrica derivativa à corrente constante, foi possível determinar apenas cobre e mercúrio sobre os mesmos eletrodos. Alíquotas de 200 μL de amostra digerida foram diluídas 5, 10 ou 20 vezes na célula eletroquímica, onde também foi adicionado 20 mmol L^{-1} de NaCl. Os parâmetros otimizados para ambas técnicas empregando CDtrodos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros otimizados das técnicas de redissolução voltamétrica de onda quadrada (Pb, Cu e Hg) e de redissolução potenciométrica derivativa a corrente constante (Cu e Hg) empregando CDtrodos de ouro.

Parâmetros eletroquímicos	Pb, Cu e Hg	Cu e Hg
E_{limpeza} (mV)	700	650
t_{limpeza} (s)	20	20 ^A
$E_{\text{deposição}}$ (mV)	-300	0 ^B
$t_{\text{deposição}}$ (s)	60-300	15-60 ^C e 300-600 ^D
$t_{\text{equilíbrio}}$ (s)	14	14
E_{degrau} (mV)	40	-
Amplitude (mV)	4	-
Frequência (Hz)	20	-
E_{limite} (mV)	700	670
$i_{\text{redissolução}}$ (μA)	-	0,4

^A Quando 600 s são aplicados na etapa de deposição, 30 s devem ser aplicados para a limpeza do eletrodo.

^B Para a determinação de mercúrio na presença de elevadas concentrações de cobre deve ser aplicado +300 mV.

^C Faixa de tempo de deposição aplicada para a determinação de cobre nas amostras de óleo lubrificante usado.

^D Tempo de deposição aplicado para a determinação de cobre e mercúrio nas amostras de óleo diesel e petróleo.

Amostras de petróleo, óleo lubrificante e óleo diesel digeridas em forno de microondas focalizadas foram também analisadas pela técnica de redissolução potenciométrica em eletrodo de filme de mercúrio, utilizando o oxigênio dissolvido das soluções como agente oxidante de redissolução. Duas composições de eletrólito foram utilizadas neste caso.

A primeira composição foi aplicada para a determinação de cobre e chumbo em óleo lubrificante. Aliquotas (50-100 μL) das amostras digeridas foram diluídas 10-20 vezes com água desionizada na mesma célula eletroquímica (pH do meio em torno de 1), na qual foi feita a adição de NaCl 20 mmol L^{-1} .

Com o objetivo de determinar zinco, uma segunda composição de eletrólito foi otimizada para a determinação de cobre, chumbo e zinco nas amostras digeridas de óleo diesel e de petróleo. Aliquota de 100 μL de amostra digerida foi diluída em 2 mL de CH_3COONa 0,1 mol L^{-1} , tornando o pH do meio em torno de 1. Então, cobre e chumbo foram determinados nestas condições, sendo realizadas adições de alíquotas de solução padrão contendo ambos metais. Em uma segunda etapa, foram adicionados 500 μL de NaOH 0,6 mol L^{-1} para elevar o pH do meio a ~ 5 e, em seguida, determinar zinco também pelo método de adição de padrão.

Na Tabela 5 estão listados os parâmetros otimizados da técnica de redissolução potenciométrica derivativa em eletrodo de filme de mercúrio para as duas composições de eletrólito empregadas para óleo lubrificante (composição I) e óleo diesel e petróleo (composição II).

Tabela 5. Parâmetros otimizados da técnica de redissolução potenciométrica derivativa para as determinações de Cu e Pb em óleo lubrificante (composição I), e Cu, Pb e Zn em óleo diesel e petróleo (composição II) empregando eletrodo de filme de mercúrio.

Parâmetros eletroquímicos	Cu / Pb (I)	Cu / Pb (II)	Zn (II)
E limpeza (mV)	0	0	-600
T limpeza (s)	20	20	10
E deposição (mV)	-800	-800	-1400
T deposição (s)	60-120	300	30-120
T equilíbrio (s)	12	12	12
E limite (mV)	0	50	-600

2.5.4. Determinações de cobre, chumbo e zinco nas amostras digeridas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS)

Os parâmetros para a determinação de cobre, chumbo e zinco são apresentados na Tabela 6. Para a determinação de cobre e chumbo, 20 µg de (NH₄)₂HPO₄ foi utilizado como modificador químico. Para a determinação de zinco não foi necessário nenhum modificador. As amostras digeridas foram diluídas de 5 a 10 vezes de acordo com a concentração dos metais. Curvas analíticas foram construídas com soluções padrão em HNO₃ 1% v/v (branco instrumental). Os limites de detecção foram de 142, 165 e 372 ng g⁻¹, respectivamente para cobre, chumbo e zinco.

Tabela 6. Parâmetros do programa de operação e aquecimento para as determinações de cobre, chumbo e zinco por GFAAS nas soluções digeridas.

Parâmetros instrumentais				
	Cu	Pb	Zn*	
λ (nm)	324,8	283,3	213,9	
Resolução espectral (nm)	0,5	0,5	0,8	
Tipo de lâmpada	HCL**	HCL**	EDL***	
I da lâmpada (mA)	25	25	250	
Tempo de leitura (s)	5	5	5	
Programa de aquecimento para o atomizador				
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem 1	110	1	30	250
Secagem 2	130	8 ^A , 10 ^{B,C}	10 ^A , 20 ^B , 5 ^C	250
Pirólise	1200 ^A , 850 ^B , 500 ^C	10	30	250
Atomização	2300 ^A , 1600 ^B , 2000 ^C	0	3	0
Limpeza	2500 ^A , 2450 ^B , 2500 ^C	2	3	250

Tempo total do programa de aquecimento: 64s; volume amostrado: 12μL; temperatura de injeção: 100°C.

^A Cu; ^B Pb; ^C Zn.

* Sem modificador químico.

** HCL: (*Hollow cathode lamp*) lâmpada de catodo oco.

*** EDL: (*Electroless Discharge Lamp*) lâmpada sem descarga de elétrons.

2.6. Extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes auxiliada por banho ultrassônico

Em frascos fechados de polipropileno de 4 mL (volume total) foram colocadas alíquotas de 20 a 100 μL de amostra de óleo lubrificante usado e 2 mL das soluções extratoras (exceto em 1 experimento, Figura 11). As extrações foram feitas em duplicata e um respectivo branco (ausência de amostra) também foi preparado. Os frascos foram posicionados dentro do banho ultrassônico (contendo ~1L de água), com auxílio de um

suporte metálico, que poderia acomodar até 96 frascos que poderiam ser tratados simultaneamente.

No entanto, a irradiação de energia ultrassônica ao longo do banho ocorre de maneira irregular. Em estudo anterior, foi verificado que as regiões sobre os cristais piezoelétricos do banho (promotoras do ultra-som) são as de maior irradiação de energia ultrassônica [171]. Dessa forma, os estudos iniciais foram conduzidos sobre esta região e, posteriormente foi feito um “mapeamento” das regiões de maior incidência de irradiação ultrassônica do banho para verificar a validade desta informação. Sendo assim, diferentes regiões do banho foram avaliadas em termos de eficiência de extração de cobre e chumbo, mantendo fixas as demais condições otimizadas de extração. Na Figura 4 encontra-se um esquema da superfície de contato do banho ultrassônico, neste indicadas as regiões estudadas e as regiões (círculos) onde se localizam os cristais piezoelétricos. Vinte microlitros de amostra, 2 mL de 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 (30% m/v), 30 min de exposição foram as condições das extrações realizadas simultaneamente.

Figura 4. Esquema indicando as regiões avaliadas do banho ultrassônico em função da extração de cobre e chumbo. Cristais piezoelétricos são indicados pelos círculos.

A temperatura interna nos frascos durante um processo de extração foi monitorada. Um termômetro foi adaptado numa das tampas dos frascos utilizados para as extrações.

As soluções extratoras contendo os metais extraídos foram coletadas através de uma micropipeta e transferidas para frascos de polipropileno limpos previamente. Algumas soluções (que passavam por tempos de exposição ao ultra-som menores que 30 min) apresentavam o inconveniente da presença de bolhas de gás, o que dificultava uma pipetagem precisa. Para eliminar este problema, as soluções foram transferidas para outros frascos limpos, que foram submetidos a aquecimento por banho-maria por mais 15 min, eliminando assim os gases (os frascos foram previamente desrosqueados).

Uma alíquota destas soluções foi transferida à célula eletroquímica (1 mL) para a realização das análises. Não foi necessária a adição de qualquer eletrólito, já que a solução extratora possuía HCl. Redissolução potenciométrica derivativa (a corrente constante) foi utilizada inicialmente para as determinações de cobre nas soluções extratoras obtidas nos estudos iniciais. Voltametria de redissolução anódica por onda-quadrada foi usada para a determinação simultânea de cobre e chumbo em eletrodos de ouro, obtidos por meio de CDs graváveis. As condições de ambas técnicas utilizadas estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros das técnicas de redissolução potenciométrica e voltamétrica para as determinações de cobre e chumbo nas soluções de extração.

Parâmetros eletroquímicos	Cu	Cu / Pb
E limpeza (mV)	650	600
t limpeza (s)	20	20
E deposição (mV)	0	-300
t deposição (s)	30-120	30-120
t equilíbrio (s)	14	14
E degrau (mV)	-	40
Amplitude (mV)	-	4
Frequência (Hz)	-	20
E limite (mV)	650	700
i redissolução (μ A)	0,4	-

Todas as extrações tiveram sua eficiência avaliada de acordo com o valor de concentração total de cobre e chumbo obtido pelo método descrito na seção anterior

envolvendo a decomposição completa das amostras de óleo, tendo por sua vez seus resultados comparados com os obtidos pelas análises por GFAAS.

2.7. Determinação voltamétrica direta de cobre e chumbo em álcool combustível

Os ensaios voltamétricos foram realizados na célula eletroquímica de 5 mL (utilizou-se um eletrodo de ouro comercial), sendo que 2,5 mL de solução era o volume mínimo necessário para a realização dos experimentos. O único eletrólito utilizado neste caso foi 50 mmol L⁻¹ HCl, que era adicionado a partir de uma solução aquosa 1 mol L⁻¹ HCl. A técnica de voltametria de redissolução por onda-quadrada foi escolhida para a determinação simultânea de cobre e chumbo em meio alcoólico e os parâmetros otimizados estão agrupados na Tabela 8.

Foram realizados estudos adicionais em meio etanólico, registrando voltamogramas em diferentes composições de etanol-água. As composições estudadas foram de 25, 50, 75 e 96% v/v de etanol em água. Os 4% de água nesta última composição correspondiam à adição de eletrólito em meio aquoso.

Uma condição alternativa que mais adiante se mostrou fundamental para as determinações de íons por eletroforese capilar foi desenvolvida para determinar cobre e chumbo em álcool combustível. Primeiramente, todo etanol foi evaporado e os metais recuperados por meio de uma solução 20 mmol L⁻¹ de HCl, sendo esta o próprio eletrólito para as medidas eletroquímicas. Em meio aquoso foram feitas determinações de ambos metais, sendo o cobre por meio da redissolução potenciométrica derivativa (a corrente constante), e o chumbo por voltametria de redissolução anódica de onda-quadrada, ambos usando os CDtrodos de ouro. Os parâmetros para as determinações de cobre e chumbo em meio aquoso estão na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros das técnicas de: (A) voltametria de redissolução de onda-quadrada para a determinação direta simultânea de cobre e chumbo em álcool combustível; (B) voltametria de redissolução de onda-quadrada para a determinação de chumbo e (C) redissolução potenciométrica derivativa para a determinação de cobre em meio aquoso após evaporação do álcool, seguida da redissolução dos íons em solução aquosa.

Parâmetros eletroquímicos	Cu / Pb	Pb	Cu
	(A)	(B)	(C)
E_{limpeza} (mV)	550	650	650
t_{limpeza} (s)	20	20	20
$E_{\text{deposição}}$ (mV)	-350	-300	0
$t_{\text{deposição}}$ (s)	30-900	30-300	15-30
$t_{\text{equilíbrio}}$ (s)	14	14	14
E_{degrau} (mV)	40	40	-
Amplitude (mV)	4	4	-
Frequência (Hz)	20	20	-
E_{limite} (mV)	-	-	650
$I_{\text{redissolução}}$ (μA)	-	-	0,9

2.8. Determinação de íons inorgânicos em álcool combustível por eletroforese capilar

As soluções padrão e as amostras foram injetadas no capilar por gravidade, através da elevação de umas das extremidades (contendo respectivo compartimento com a amostra) de 100 mm por 30 s. O capilar utilizado para as análises foi de sílica fundida, possuindo 75 μm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Este foi condicionado previamente às medidas eletroforéticas com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ NaOH por 15 min, seguido de mais 15 min com água desionizada e outros 10 min com o próprio eletrólito de separação até verificar-se a estabilização da linha base.

O eletrólito de corrida para os ânions foi composto de 20 mmol L⁻¹ de MES/HIS e 0,2 mmol L⁻¹ de CTAH. O CTAH foi adicionado para promover a inversão de direção do fluxo eletroosmótico. Para cátions, uma solução contendo 20 mmol L⁻¹ de ácido láctico/HIS

e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de éter coroa foi utilizada. O éter coroa foi adicionado para retardar o pico do K^+ , que se sobrepõe ao do NH_4^+ . As voltagens aplicadas para separação de ânions e cátions foram de -15 kV e $+15 \text{ kV}$, respectivamente.

As amostras passaram por um tratamento prévio que envolvia a evaporação do álcool e posterior adição de água desionizada para redissolução dos íons. Este procedimento foi realizado em béqueres de 10 mL para $1\text{-}5 \text{ mL}$ de amostra. 1 mL de amostra foi evaporada em cerca de 2 min e este procedimento pôde ser realizado simultaneamente para várias amostras sobre uma chapa elétrica.

Foram construídas curvas de calibração para todos os cátions e ânions determinados, previamente à injeção das amostras tratadas.

CAPÍTULO 3

3. Resultados e discussão

3.1. Avaliação de métodos de decomposição assistida por radiação microondas de amostras de petróleo e produtos derivados: redissolução potenciométrica vs. redissolução voltamétrica

3.1.1. Comparação entre os métodos de decomposição assistida por radiação microondas

Ambos os métodos de decomposição assistida por microondas forneceram soluções resultantes finais com baixo teor de carbono residual (abaixo de 0,3% m/m), obtido por análises de carbono total. As soluções decompostas em frascos pressurizados eram límpidas de coloração amarelada, enquanto que as obtidas do processo envolvendo as microondas focalizadas (pressão ambiente), eram incolores.

Nóbrega e colaboradores propuseram um método de decomposição de óleo diesel em forno assistido por microondas focalizadas, sendo empregado H_2SO_4 , HNO_3 e H_2O_2 [82]. Este trabalho foi o ponto de partida para o desenvolvimento do programa de aquecimento aqui proposto para a decomposição de petróleo e derivados utilizando o forno de microondas com radiação focalizada. Óleos lubrificantes foram o alvo inicial, e logo algumas diferenças foram observadas para óleos novos e usados. A decomposição de óleos lubrificantes usados foi mais fácil, uma vez que estes óleos submetidos a elevadas temperaturas ao longo de seu tempo de uso, lubrificando motores, perdem a integridade inicial. Muitas cadeias carbônicas são quebradas durante esse tempo de uso, resultando em considerável queda de viscosidade do óleo. Dessa maneira, um programa de aquecimento versátil que possibilitasse a decomposição de ambos os óleos foi desenvolvido. O programa de aquecimento desenvolvido mostrou-se satisfatório devido à possibilidade de ser estendido para a decomposição de petróleo e óleo diesel. A associação de H_2SO_4 e HNO_3 propicia o aumento do poder oxidante, uma vez que a mistura dos dois ácidos apresenta temperatura de ebulição bem mais elevada que a do HNO_3 apenas, o que favorece significativamente o processo de oxidação do material orgânico. A redução do volume de H_2SO_4 empregado (10 mL) provocou a deposição da amostra carbonizada na parede do

tudo devido à secagem da mistura, sendo necessária a interrupção do processo de digestão. As temperaturas de rampa, onde em determinado intervalo de tempo (indicado na Tabela 2) é elevada a temperatura, foram críticas no desenvolvimento do programa, pois aquecimentos bruscos (como descrito no programa estabelecido pelo fabricante do forno) resultaram em propulsão da amostra ao condensador, provocando perdas de analito. Na última etapa, H_2O_2 foi adicionado em alíquotas de 1 mL à mistura de coloração escura contendo a amostra parcialmente digerida. A otimização do volume de H_2O_2 adicionado para as diferentes amostras digeridas foi feita através da observação da clarificação da solução. Dessa forma, 10, 15 e 20 mL de H_2O_2 foram necessários para a decomposição final de óleo diesel, óleo lubrificante e petróleo, respectivamente. Os volumes de H_2O_2 necessários crescem com o aumento da viscosidade das amostras.

O programa de aquecimento em sistema fechado não pôde ser otimizado passo a passo como foi o programa em forno de microondas focalizadas (acompanhado visualmente). O programa de aquecimento indicado pelo fabricante foi adaptado e ajustado para a decomposição de petróleo e óleos derivados, sendo regra geral a utilização da mistura HNO_3 e H_2O_2 (Tabela 3). O programa de aquecimento é bem mais longo (82 min) do que o programa desenvolvido aplicando as microondas focalizadas (45 min). Entretanto, o forno com cavidade pode digerir 16 amostras enquanto que o com radiação focalizada digere apenas 2 amostras por vez. A massa de amostra é limitada (50-100 mg) em sistemas fechados, enquanto que 1 g de amostra pôde ser digerido no outro forno. No entanto, a quantidade de ácidos empregada no forno de microondas focalizadas foi maior, além da necessidade do emprego do H_2SO_4 . Ainda assim, devido ao consumo do HNO_3 na decomposição da matéria orgânica e a contínua remoção dos vapores no forno de microondas focalizadas, apenas H_2SO_4 deve estar presente na solução final resultante do processo de decomposição (cerca de 10 mL apesar dos 30 a 40 mL de reagentes adicionados).

O passo seguinte foi a avaliação das técnicas de redissolução potenciométrica e voltamétrica usando CDtrodos de ouro para a determinação de chumbo, cobre e mercúrio nas amostras digeridas pelos dois métodos de decomposição. Estudos de recuperação identificaram grandes perdas de mercúrio somente no processo de decomposição empregando as microondas com radiação focalizada. Estas perdas são creditadas à

volatilidade do metal. Os demais metais, em ambos métodos, foram recuperados com grande eficiência (entre 90 e 110%). Aliquotas de solução analítica de cada metal em meio aquoso foram adicionadas aos frascos de digestão contendo amostra e ácidos, previamente ao início do programa de aquecimento.

3.1.2. Avaliação das técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica para determinar chumbo, cobre e mercúrio usando CDtrodos de ouro nas amostras digeridas: microondas com radiação focalizada vs. microondas com cavidade

A técnica de redissolução voltamétrica de onda quadrada em CDtrodos de ouro pode ser utilizada para a determinação simultânea de chumbo, cobre e mercúrio em águas naturais, apresentando boa sensibilidade especialmente para o chumbo na presença de íons cloreto [169]. Naquele estudo o potencial de deposição de -400 mV foi o escolhido [169]. No estudo aqui proposto, optamos por -300 mV, pois as amostras digeridas em geral apresentaram o meio fortemente ácido, e potenciais mais negativos acarretaram em irreprodutibilidade e perda de sinal devido à formação de bolhas de gás sobre a superfície do eletrodo (geração de hidrogênio).

Considerando-se a melhor sensibilidade, a redissolução potenciométrica a corrente constante é a técnica mais indicada para a determinação de cobre e mercúrio. O aumento da sensibilidade para ambos metais foi verificado pela adição de íons cloreto no eletrólito, devido à formação dos respectivos complexos HgCl_4^{2-} ($\log \beta_4 = 15,2$), CuCl^+ ($\log \beta_1 = 0,09$), que facilita a re-oxidação de ambos os metais [172]. O potencial de deposição otimizado foi de 0 mV, pois aplicando potenciais mais negativos não houve ganho ou perda de sinal relativo. Chumbo não pode ser quantificado utilizando a técnica de redissolução potenciométrica em CDtrodos de ouro mesmo em concentrações acima da faixa de trabalho (até $50 \mu\text{g L}^{-1}$), devido ao alto limite de detecção desta técnica para este metal empregando eletrodo de ouro. A concentração de mercúrio nas amostras de petróleo e derivados é baixa, exigindo a aplicação de tempos de deposição bastante elevados (10 min). Entretanto, cobre está presente em geral em concentrações bem mais elevadas que mercúrio, podendo prejudicar a determinação de mercúrio. Apenas neste caso, a alteração do potencial de deposição para +300 mV deve ser feita para diminuir a interferência do sinal de cobre sobre

o de mercúrio. Esta alteração de potencial de deposição praticamente não altera a sensibilidade do mercúrio.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de limite de detecção, quantificação e sensibilidade para cobre, chumbo e mercúrio obtidos para as técnicas de redissolução voltamétrica de onda quadrada e de redissolução potenciométrica a corrente constante, aplicadas para as soluções resultantes dos dois métodos de decomposição de amostras. As condições de análise utilizadas para estimar estes valores são as mesmas indicadas na Tabela 4, exceto o potencial e o tempo de deposição. Neste estudo, a etapa de pré-concentração foi a mesma para ambas as técnicas, sendo -300 mV aplicados por 300 s, com o intuito de compará-las diretamente entre si. A faixa de concentração explorada neste experimento foi 0,5 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Às soluções foi adicionado 20 mmol L^{-1} de NaCl como eletrólito. O mesmo CDtrodo (mesma área) foi utilizado para todas as medidas eletroquímicas de redissolução (voltamétrica e potenciométrica).

Tabela 9. Características analíticas para as técnicas de redissolução voltamétrica de onda quadrada (SWSV) e de redissolução potenciométrica a corrente constante (CCSP), aplicadas às amostras digeridas nos diferentes fornos de microondas.

Técnicas	Metais	SWSV			CCSP		
		LD ^A ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ^B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1}\text{L}$)	LD ^A ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ^B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\text{s } \mu\text{g}^{-1}\text{L}$)
Microondas	Pb	0,078	0,260	0,638	-	-	-
Focalizadas	Cu	1,36	4,53	0,0603	0,27	0,90	0,601
	Hg	3,66	12,20	0,0238	0,92	3,07	0,089
Microondas	Pb	0,044	0,147	0,687	-	-	-
sistema	Cu	1,44	4,80	0,0648	0,65	2,17	0,784
fechado	Hg	1,29	4,30	0,0248	0,69	2,30	0,104

^A Limite de detecção (SNR = 3); ^B limite de quantificação (SNR = 10); SNR: razão sinal-ruído.

Os cálculos de LD, LQ e sensibilidade foram realizados com os “brancos” dos processos de digestão, ou seja, todo o procedimento foi executado na ausência de amostra (LD e LQ instrumentais). Portanto, no caso do método empregando as microondas

focalizadas, a solução resultante foi predominantemente composta de $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 3,6 \text{ mol L}^{-1}$, que foi então diluída 10 vezes para as medidas eletroquímicas. A solução resultante da digestão em sistema fechado apresentava uma solução $\text{HNO}_3 \sim 4 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo assim, pode-se fazer as seguintes afirmações de acordo com a Tabela 9. Chumbo, apenas detectado por SWSV, não apresentou significativa perda ou ganho de sensibilidade em função dos diferentes meios eletrolíticos, assim como cobre por SWSV. As determinações de mercúrio por CCSP sofreram perda de sensibilidade na presença de sulfato, assim como as determinações de cobre usando a mesma técnica. Analisando a tabela de forma geral, a SWSV é adequada para a determinação simultânea dos três metais. Entretanto, a determinação de mercúrio normalmente exige técnicas de análise bastante sensíveis, e neste caso, CCSP é a mais indicada.

3.1.2.1. Microondas com cavidade (frascos pressurizados)

Os resultados na Tabela 9 apenas mostram o efeito dos ácidos empregados nas determinações eletroquímicas. Durante os processos de decomposição de amostras, os ácidos obviamente são em grande parte consumidos para digerir a matéria orgânica assim como o H_2O_2 . Devido ao seu menor ponto de ebulição do HNO_3 e do H_2O_2 , acredita-se que o H_2SO_4 permanece em maior concentração nas soluções resultantes das digestões (ver seção 3.1.1). Ainda assim, estas soluções podem apresentar espécies orgânicas resultantes da decomposição incompleta da amostra, e indícios destas espécies foram verificados nas soluções obtidas da decomposição em sistema fechado, pela coloração amarelada apenas não observada na solução do “branco”. Dessa forma, a eventual presença destas substâncias orgânicas poderia ser avaliada em função de possíveis interferências sobre as determinações pelas técnicas de redissolução voltamétrica, como será descrito adiante.

Na Figura 5 é apresentado um voltamograma de redissolução típico para a determinação de chumbo, cobre e mercúrio em uma amostra de petróleo digerida no forno de microondas em sistema fechado. A curva A corresponde à amostra digerida em sistema fechado, que foi diluída de 10 vezes ($200 \mu\text{L}$ de amostra + $40 \mu\text{L}$ de $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,76 \text{ mL}$ de água desionizada), à qual foi acrescido $1,96 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal. O potencial foi fixado em -300 mV por 300 s na etapa de deposição (os demais parâmetros são iguais aos da

Tabela 4). O voltamograma B corresponde ao branco da amostra acrescido da de apenas $0,98 \mu\text{g L}^{-1}$ (metade que em A) de cada metal. O branco foi diluído da mesma forma que a solução A. As condições voltamétricas foram idênticas às da curva A.

Figura 5. (A) Voltamograma de redissolução para uma amostra digerida diluída 10 vezes ($200 \mu\text{L}$ de amostra + $40 \mu\text{L}$ de $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,76 \text{ mL}$ de água desionizada) acrescido de $1,96 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo, cobre e mercúrio; (B) voltamograma para o “branco” da amostra ($200 \mu\text{L}$ + $40 \mu\text{L}$ de $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,76 \text{ mL}$ de água desionizada) acrescido de $0,98 \mu\text{g L}^{-1}$ dos mesmos metais. As condições dos voltamogramas de onda quadrada estão na Tabela 4.

Este par de voltamogramas evidencia a interferência da matéria orgânica residual sobre o sinal de redissolução do chumbo e parcialmente sobre o sinal de cobre. Os valores de sensibilidade também foram afetados, sendo verificado perda de sensibilidade nas curvas analíticas. Não fica evidente a interferência sobre o sinal de mercúrio (sinal de pequena magnitude). Este comportamento foi verificado para todas as amostras de petróleo, óleo lubrificante e óleo diesel digeridas no forno de microondas em sistema fechado.

Em virtude desta interferência, a redissolução voltamétrica anódica de onda quadrada não proporcionou sensibilidade suficiente para a detecção de chumbo nas

variadas amostras de petróleo e óleo diesel devido à baixa concentração do metal presente nas amostras reais. Para verificar se a interferência também ocorria em faixas de concentrações maiores, uma amostra de referência de óleo contendo $100 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre e chumbo, entre outros metais (exceto mercúrio) foi analisada por redissolução voltamétrica após digestão em forno fechado. Um exemplo dos voltamogramas correspondentes à amostra diluída 10 vezes e 3 adições consecutivas de $4,65 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal é mostrado na Figura 6. O tempo de deposição foi de apenas 60 s, devido ao elevado conteúdo dos metais na amostra. As curvas de calibração de cada metal são apresentadas logo abaixo.

Figura 6. Voltamogramas de redissolução para uma amostra de óleo combustível certificada digerida em sistema fechado, diluída 10 vezes ($200 \mu\text{L}$ de amostra + $40 \mu\text{L}$ de $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,76 \text{ mL}$ de água desionizada), e 3 adições consecutivas de $4,65 \mu\text{g L}^{-1}$ de

cada metal. As condições dos voltamogramas de onda quadrada estão na Tabela 4, sendo o tempo de depósito 60 s.

Coeficientes de correlação de 0,9967 e 0,9999 para as curvas de cobre e mercúrio, respectivamente, indicam a boa linearidade das análises. Para a determinação de chumbo, uma regressão seguindo uma equação de segundo grau foi aplicada, conferindo coeficiente de correlação de 0,9998 para a respectiva curva. Trabalho anterior destacou a necessidade da utilização deste tipo de regressão para a determinação de chumbo usando a redissolução voltamétrica anódica de onda quadrada em eletrodo de ouro [169]. A amostra não continha mercúrio em sua composição, sendo esta a razão da respectiva curva cruzar a origem. O valor de cobre obtido foi de $51 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 4$), enquanto que o de chumbo foi de $6 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 4$), sendo que ambos metais apresentam o valor de referência de $100 \mu\text{g g}^{-1}$. Portanto, esta discrepância tão grande mostra que a técnica de redissolução voltamétrica de onda quadrada não pode ser aplicada para a determinação de chumbo e cobre nas amostras digeridas pelo forno de microondas em sistema fechado. Vale ressaltar que não houve perda dos metais (inclusive do mercúrio) durante o processo de decomposição no forno de microondas que emprega os frascos pressurizados, pois estudos de recuperação foram aplicados e outras técnicas de análise utilizadas para esta avaliação. Esta inexatidão de resultados para cobre e chumbo pode ter sido provocada pela formação de compostos orgânicos nitrogenados não decompostos totalmente. É bem conhecido que estes compostos são interferentes de medidas voltamétricas [76,77]; logo, esta é uma possível explicação dada para a discordância de resultados obtida nas determinações de chumbo e cobre.

Em contrapartida, as técnicas de redissolução potenciométrica são menos sujeitas a interferências de material orgânico em solução [52-58]. Este fato foi avaliado neste trabalho por meio das determinações de cobre e mercúrio nas mesmas amostras digeridas de óleo diesel. A Figura 7 apresenta potenciogramas típicos para a redissolução de cobre e mercúrio em uma amostra de petróleo digerida em sistema fechado. O tempo de deposição foi de 300 s e os demais parâmetros utilizados estão na Tabela 4.

Figura 7. Potenciogramas de redissolução para uma amostra de petróleo digerida em sistema fechado, diluída 10 vezes (200 μL de amostra + 40 μL de NaCl 1 mol L^{-1} + 1,76 mL de água desionizada), e 5 adições consecutivas de 0,99 $\mu g L^{-1}$ de cada metal. Os parâmetros da técnica estão na Tabela 4, sendo o tempo de depósito 300 s. Junto aos potenciogramas estão dispostas as curvas de calibração de ambos metais.

Estes potenciogramas de redissolução fazem parte do estudo de recuperação de mercúrio no processo de decomposição em frascos fechados. Mercúrio foi adicionado a essa amostra (10 $\mu g L^{-1}$ de uma solução padrão de Hg^{2+}) e os valores de recuperação estiveram entre 93 e 110% ($n=5$), o que não se obteve no processo de digestão por microondas focalizadas sob pressão atmosférica para as amostras de petróleo, óleo diesel e óleo lubrificante (recuperação < 10%, para $n=2$). Ainda assim, tanto cobre como mercúrio não foram detectados em nenhuma das amostras de petróleo (salvo cobre em uma amostra) aplicando as condições otimizadas da Tabela 4 pela técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante, justificando o fato da curva de calibração do cobre

cruzar a origem, enquanto que a do mercúrio intercepta o valor correspondente à adição do metal referente ao estudo de recuperação.

No que se refere às curvas de calibração da Figura 7, os coeficientes angulares são de 0,271 e 0,141 s μg^{-1} L e os de correlação de 0,9985 e 0,9988, respectivamente para cobre e mercúrio. O valor de sensibilidade (coeficiente angular) obtido para o cobre nesta amostra de petróleo digerida é 3 vezes menor do que o valor obtido na ausência de amostra utilizando a mesma técnica (Tabela 9). O mesmo efeito foi verificado nas análises das demais amostras de petróleo, podendo-se justificar esta queda de sensibilidade devido ao efeito de matéria orgânica residual sobre o sinal de redissolução do metal. Apesar disso, todas as curvas para cobre e mesmo para mercúrio apresentaram boa linearidade (coeficientes de correlação maiores que 0,995).

Amostras de óleo diesel foram analisadas também pelo mesmo procedimento, sendo detectado cobre em duas das amostras. Os valores de concentração do metal foram concordantes com os obtidos por redissolução potenciométrica em eletrodo de filme de Hg (cujos resultados serão discutidos mais adiantes) e por GFAAS. A Figura 8 apresenta potenciogramas referentes a uma destas amostras digeridas em sistema fechado, onde foi adicionado previamente mercúrio. O tempo de deposição foi de 300 s e os demais parâmetros utilizados estão na Tabela 4.

Figura 8. Potenciogramas de redissolução para uma amostra de óleo diesel digerida em sistema fechado, diluída 10 vezes (200 μL de amostra + 40 μL de NaCl 1 mol L^{-1} + 1,76 mL de água desionizada), e 3 adições consecutivas de 1,45 $\mu g L^{-1}$ de cada metal. Os parâmetros utilizados estão na Tabela 4, sendo 300 s aplicados no tempo de depósito. Junto aos potenciogramas estão dispostas as curvas de calibração de ambos metais.

Os coeficientes angular e de correlação referentes às curvas de calibração são 0,614 e 0,108 s μg^{-1} L, e 0,9986 e 0,9923, respectivamente para cobre e mercúrio. Novamente não foi detectado mercúrio nas amostras de óleo diesel analisadas. O sinal de mercúrio verificado é devido à adição prévia do metal ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ de uma solução padrão de Hg^{2+}). Diferentemente das análises das amostras digeridas de petróleo, os coeficientes angulares (sensibilidade) referentes ao cobre não foram tão afetados neste caso. É mínima a diferença de valores de sensibilidade obtidas na presença e ausência de amostra real para cobre e mercúrio (comparar com os dados de sensibilidade para cobre e mercúrio obtidos por CCSP da Tabela 9).

Dessa forma, fica reforçada a hipótese de que matéria orgânica residual do processo de digestão interfere no sinal de redissolução do cobre apenas nas amostras digeridas de petróleo, provocando perda de sensibilidade da técnica para a detecção do metal. Este resultado indica que as amostras de óleo diesel digeridas devem possuir menor teor residual de matéria orgânica do que as de petróleo para o mesmo programa de aquecimento em forno de microondas (não-focalizadas) aplicado. Entretanto, as análises de carbono residual das amostras digeridas de petróleo e óleo diesel não podem confirmar essa informação porque todas as soluções apresentaram teor de carbono abaixo de 0,3% m/m (mencionado no início deste capítulo), que era o limite de detecção do aparelho.

Como cobre foi detectado em apenas uma das amostras de petróleo, não se pode afirmar, de maneira categórica, se o carbono residual em solução apenas provocou perda de sensibilidade ou se também a exatidão da técnica foi prejudicada. Para esta única amostra, houve perda de sensibilidade e perda de exatidão (o valor obtido para cobre por redissolução potenciométrica a corrente constante não foi concordante com o obtido por GFAAS).

Apesar dos baixos limites de detecção e altas sensibilidades calculadas para os metais na ausência de amostra (Tabela 9), a técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante não permitiu a determinação de cobre em duas amostras de óleo diesel. Exatamente por serem calculados na ausência de amostra, os limites de detecção não levaram em consideração a massa de amostra. Quando se fazem estes cálculos levando em conta a massa de amostra digerida, os limites de detecção para os métodos que empregam o forno de microondas focalizadas levam vantagem sobre os métodos desenvolvidos em

sistema fechado (massa limitada de amostra). Sendo assim, como 100 mg de amostra foram digeridas e o volume final levado a 15 mL, os limites de detecção para cobre e mercúrio foram de 98 e 104 ng g⁻¹ de amostra. A concentração de cobre em todas as amostras de petróleo (exceto uma) esteve abaixo deste valor de limite de detecção, enquanto que apenas duas amostras de óleo diesel e todas as de óleo lubrificante possuíam valores acima deste limite (mais adiante as concentrações para estas amostras são mostradas).

A análise do óleo de referência contendo 100 µg g⁻¹ validou a técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante em CDtrodos de ouro para a determinação de cobre (o valor obtido foi de 98 ± 6 µg g⁻¹, n=4). Este resultado indica que a determinação de cobre não foi afetada para a amostra de óleo combustível certificada, sendo que os respectivos valores de sensibilidade na presença e ausência de amostra (Tabela 9) foram concordantes.

3.1.2.2. Microondas com radiação focalizada

As discussões até o presente momento envolveram as análises das amostras digeridas no forno de microondas empregando frascos pressurizados, sendo apenas utilizado HNO₃ e H₂O₂ para a decomposição das amostras. Adiante é avaliada a potencialidade das técnicas de redissolução voltamétrica e potenciométrica para a determinação de chumbo e cobre nas amostras digeridas no forno de microondas focalizadas, no qual o H₂SO₄ é usado na decomposição das amostras além do HNO₃ e H₂O₂ a pressão ambiente. Uma vez que grandes perdas de mercúrio por volatilização foram identificadas no processo de decomposição assistido pelas microondas focalizadas (comprovado pelo estudo de recuperação), este metal não foi avaliado nas amostras digeridas por este método.

Cobre foi determinado por ambas técnicas de redissolução, voltamétrica e potenciométrica, sem qualquer problema de interferências, nas amostras digeridas de óleo lubrificante, que possuíam elevadas concentrações do metal. A técnica de redissolução potenciométrica foi escolhida para a determinação de cobre devido ao melhor limite de detecção. Dessa maneira, a Tabela 10 lista os valores de concentração de cobre obtidos por redissolução potenciométrica a corrente constante nas amostras de óleos lubrificante, diesel

e petróleo. Os resultados obtidos por GFAAS também são apresentados nesta tabela. As condições da técnica empregada para as determinações são apresentadas na Tabela 4, sendo tempos de deposição menores (15-60 s) aplicados para as amostras de óleo lubrificante, e tempos maiores para as amostras de óleo diesel e petróleo.

Tabela 10. Valores de concentração de cobre obtidos por redissolução potenciométrica a corrente constante (CCSP) e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) em amostras de óleos lubrificante, diesel e petróleo ($\mu\text{g/g}$ de amostra, $n=3$) digeridas no forno de microondas com radiação focalizada. Teste t também é apresentado.

Am	Óleo lubrificante			Óleo diesel			Petróleo		
	CCSP	GFAAS	teste t	CCSP	GFAAS	teste t	CCSP	GFAAS	teste t
1	$18,5 \pm 0,2$	$17,5 \pm 0,2$	8,66	$0,96 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	15,59	$0,09 \pm 0,02$	$< 0,14$	-
2	$12,8 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,1$	32,91	$0,045 \pm 0,01$	$< 0,14$	-	$0,16 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	0
3	$15,5 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,1$	13,86	$0,056 \pm 0,01$	$< 0,14$	-	$0,06 \pm 0,01$	$< 0,14$	-
4	$23,1 \pm 0,2$	$21,5 \pm 0,1$	13,86	$0,21 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$	0,866	$0,06 \pm 0,01$	$< 0,14$	-
5	$0,11 \pm 0,01$	$< 0,14$	-	-	-	-	$0,07 \pm 0,01$	$< 0,14$	-

De acordo com o teste t para 95% de confiança ($t_{\text{tabela}} = 4,30$), os valores de concentração de cobre nas diferentes amostras de óleos lubrificantes, óleos diesel e petróleos obtidos pela técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante são diferentes daqueles obtidos por GFAAS ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabela}}$). Isto ocorre porque os desvios padrão respectivos aos valores obtidos pelo método proposto são baixos ($\sim 1\%$). Ainda assim, as soluções límpidas e incolores resultantes do processo de decomposição no forno de microondas focalizadas, livre de compostos orgânicos nitrogenados ou qualquer outro composto orgânico que pudesse ser identificado visualmente, permitiram melhor condição de análise. Devido ao emprego de maiores massas nas decomposições em forno de microondas focalizadas, os limites de detecção foram melhorados em comparação aos obtidos em frascos fechados. Aliando este fato à alta sensibilidade da redissolução potenciométrica a corrente constante para o cobre, o conteúdo do metal nas amostras de petróleo e óleo diesel pôde ser determinado nas amostras decompostas por microondas focalizadas.

Na Figura 9 são mostrados potenciogramas de redissolução para uma análise típica de uma amostra digerida em sistema de microondas focalizadas. Neste caso, trata-se da análise de uma amostra de óleo lubrificante usado, que necessitou de apenas 15 s de tempo de deposição devido à elevada concentração do metal nestas amostras e à elevada sensibilidade da técnica.

Figura 9. Potenciogramas de redissolução para uma amostra de óleo lubrificante (usado) digerida por microondas focalizadas e diluída 12 vezes (50 μL de amostra + 15 μL de NaCl 1 mol L^{-1} + 535 μL de água desionizada). Foram feitas 3 adições consecutivas de 8 $\mu g L^{-1}$ de cobre. Os parâmetros da técnica estão na Tabela 4, sendo apenas 15 s aplicados no tempo de depósito. Junto aos potenciogramas está a respectiva curva de calibração.

Os coeficientes angular e de correlação referentes à curva de calibração para cobre são 0,0109 s $\mu g^{-1} L$ e 0,9998. Este valor de coeficiente angular (sensibilidade) não pode ser comparado diretamente com o valor da Tabela 9, pois o tempo de deposição aplicado no presente estudo foi de apenas 15 s.

Sabendo-se que a redissolução potenciométrica a corrente constante em eletrodos de ouro não permitiu a determinação de chumbo, apenas a redissolução voltamétrica de onda quadrada foi avaliada. Diferentemente ao cobre, resultado bastante contraditório foi notado para a determinação de chumbo por esta técnica. Tanto em CDtrodos como em eletrodo comercial de ouro, chumbo não foi identificado na varredura das amostras digeridas por

microondas focalizadas. Concentrações crescentes do metal foram adicionadas, e apenas um único sinal foi observado no voltamograma (sinal referente ao cobre). Por outro lado, os estudos prévios na ausência de amostra (Tabela 9) mostraram que a presença de sulfato no eletrólito não prejudicou a sensibilidade e o limite de detecção da técnica para a determinação de chumbo. Portanto, apesar da obtenção de soluções límpidas e incolores e de baixo teor de carbono residual, somente espécies formadas no processo de digestão podem ser responsáveis pela anulação do sinal analítico do metal. Como este problema não pôde ser resolvido e não se conseguiu chegar a uma conclusão sobre o causador da interferência, uma nova técnica eletroanalítica teve que ser avaliada e otimizada para a determinação de chumbo nas amostras digeridas de petróleo e derivados (discutida na próxima seção).

Considerando-se consideração as discussões até aqui sobre as possibilidades do uso de CDtrodos de ouro empregando as técnicas de redissolução potenciométrica e voltamétrica, sumariza-se na Tabela 11 os limites de detecção e de quantificação para os metais que com sucesso foram determinados, tomando-se em conta as massas de amostra digerida em cada forno de microondas. Dessa forma, resultados para chumbo não aparecem na tabela, pois não foi possível sua determinação devido a interferências, e o mesmo para mercúrio quando as amostras foram decompostas no forno de microondas focalizadas devido à perda considerável do metal (recuperações inferiores a 10%).

Tabela 11. Limites de detecção e quantificação dos métodos propostos para a determinação de metais pelas técnicas de redissolução voltamétrica de onda quadrada (SWSV) e de redissolução potenciométrica a corrente constante (CCSP), aplicadas às amostras digeridas nos diferentes fornos de microondas.

Técnicas	Metais	SWSV		CCSP	
		LD ^A (ng g ⁻¹)	LQ ^B (ng g ⁻¹)	LD ^A (ng g ⁻¹)	LQ ^B (ng g ⁻¹)
Microondas	Pb	-	-	-	-
Focalizadas	Cu	76	253	15	50
	Hg	-	-	-	-
Microondas	Pb	-	-	-	-
sistema	Cu	216	720	98	327
fechado	Hg	194	647	104	347

^A Limite de detecção (SNR = 3); ^B limite de quantificação (SNR = 10); SNR: razão sinal-ruído.

A análise da Tabela 11 mostra que a redissolução potenciométrica é mais indicada para determinar mercúrio nas amostras digeridas apenas no sistema fechado e cobre preferencialmente nas amostras digeridas no forno de microondas focalizadas. Com o intuito de determinar chumbo nas amostras digeridas, eletrodos de filme de mercúrio foram os substitutos dos CDtrodos de ouro, sendo os resultados descritos a seguir.

3.1.3. Determinação de cobre, chumbo e zinco por redissolução potenciométrica em eletrodo de filme de mercúrio nas amostras digeridas por microondas com radiação focalizada

Eletrodos de filme de mercúrio têm sido largamente utilizados para a determinação de vários elementos em diferentes amostras [53-60,71-77,106-117]. Devido ao insucesso nas determinações de chumbo usando eletrodos de ouro, avaliamos o eletrodo de filme de mercúrio, eletrodepositado sobre carbono vítreo (condições de formação do filme foram apresentadas na parte experimental). A técnica de redissolução potenciométrica, agora

empregando o oxigênio dissolvido das soluções como agente oxidante de redissolução (substituindo a aplicação da corrente constante), foi utilizada. As primeiras medidas para as mesmas soluções obtidas pelo processo de decomposição em forno de microondas focalizadas mostraram a potencialidade da técnica não só para chumbo, mas também para cobre na mesma janela de potencial. A adição de cloreto ao eletrólito também conferiu aumento de sensibilidade para chumbo e especialmente para cobre em eletrodo de filme de mercúrio.

Na Tabela 5 (composição I) estão os parâmetros da redissolução potenciométrica (O_2 dissolvido atuando como re-oxidante) utilizados para a determinação simultânea de chumbo e cobre em óleos lubrificantes, que foi o primeiro grupo de amostra analisado. Os valores obtidos por esta metodologia tiveram suas exatidões avaliadas pelas análises por GFAAS, sendo os resultados obtidos para 4 óleos usados e 1 óleo novo, apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de concentração de cobre e chumbo obtidos por redissolução potenciométrica (PSA) e por GFAAS ($\mu\text{g/g}$ de amostra, $n=3$) em amostras de óleo lubrificante e valores do teste t.

Amostras	Método proposto		GFAAS		Teste t	
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
1	$17,5 \pm 0,1$	$0,91 \pm 0,03$	$17,5 \pm 0,2$	$0,97 \pm 0,05$	0	3,46
2	$11,7 \pm 0,1$	$1,76 \pm 0,06$	$14,7 \pm 0,1$	$1,80 \pm 0,04$	51,96	1,16
3	$15,6 \pm 0,9$	$7,6 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,2$	25,98	0
4	$23,1 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,08$	$21,5 \pm 0,1$	$0,78 \pm 0,01$	27,71	1,52
5	$0,12 \pm 0,02$	$< 0,17$	$< 0,14$	$< 0,17$	-	-

O teste t indicou resultados bem concordantes apenas para o chumbo entre as duas técnicas utilizadas para análises das amostras ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabela}} = 4,30$). Entretanto, menores desvios padrão foram observados para cobre. Os limites de detecção para cobre e chumbo foram de 92 e 115 ng g^{-1} de amostra ($\text{SNR} = 3$), respectivamente, aplicando -800 mV por 120 s (deposição).

Comparando os valores de teste t da Tabela 12 com os valores obtidos para cobre determinado por redissolução potenciométrica a corrente constante em CDtrodo de ouro (Tabela 10), verifica-se que a faixa de valores de teste t em ambos os casos não permite afirmar que os resultados foram concordantes com os obtidos por GFAAS para 95% de confiança. Ainda assim, cobre em CDtrodo de ouro por redissolução potenciométrica apresentou valores menos discrepantes do que estes apresentados na Tabela 12.

Sendo posteriormente verificado que o mesmo programa de aquecimento pôde ser aplicado para a digestão de óleo diesel e petróleo (variação apenas do volume de H_2O_2 adicionado na última etapa, como discutido na seção 3.1.1), as amostras digeridas foram analisadas pela mesma técnica em eletrodo de filme de mercúrio. No entanto, a determinação de zinco foi incluída nestas análises. Para tanto, um novo eletrólito (composição II) teve que ser utilizado para possibilitar as determinações de zinco, sendo que uma solução contendo acetato foi a mais apropriada. Na Tabela 5 (composição II) estão os parâmetros utilizados para a determinação de chumbo, cobre e zinco em óleo diesel e petróleo.

Na Figura 10 são mostrados potenciogramas de redissolução para uma análise típica (empregando o eletrólito referente à composição II) de uma amostra digerida em sistema de microondas focalizadas. Neste caso, trata-se da análise da amostra de óleo diesel (1) por adição de padrão, sendo apresentado em A os potenciogramas e as respectivas curvas de calibração para a determinação simultânea de cobre e chumbo, e em B, após a adição de NaOH (elevar o pH e evitar assim a formação de hidrogênio sobre o eletrodo quando -1,4 V são aplicados, ver seção 2.5.3), os potenciogramas e a respectiva curva de calibração para a determinação de zinco.

Figura 10. (A) Potenciogramas de redissolução para uma amostra de óleo diesel digerida por microondas focalizadas e diluída 21 vezes (100 μL de amostra + 2 mL de CH_3COONa 0,1 mol L^{-1}) para a determinação simultânea de cobre e chumbo. Foram feitas 3 adições consecutivas de 2 $\mu g L^{-1}$ de cobre e chumbo. (B) Potenciogramas de redissolução, após a adição de 500 μL de $NaOH$ 0,6 mol L^{-1} sobre a mesma amostra diluída 21 vezes, para a determinação de zinco em novas condições eletroquímicas (Tabela 5 apresenta os parâmetros da técnica em ambas as condições). Foram feitas 3 adições consecutivas de 7,5 $\mu g L^{-1}$ de zinco e o tempo de deposição foi de 60 s.

O coeficiente angular referente às curvas de calibração para chumbo, cobre e zinco são 0,0081; 0,0686 e 0,0023 $\mu\text{g}^{-1}\text{L}$ e os coeficientes de correlação são 0,9964; 0,9996 e 0,9997, respectivamente. Coeficientes de correlação para todas as análises foram maiores que 0,99.

Os valores obtidos por esta metodologia tiveram sua exatidão avaliada pelas análises por GFAAS, sendo os resultados obtidos para diferentes amostras de óleo diesel e petróleo, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de concentração de cobre, chumbo e zinco obtidos por redissolução potenciométrica (PSA) e por GFAAS ($\mu\text{g/g}$ de amostra, $n=3$) em amostras de óleo diesel ^A e petróleo ^B, e respectivos valores de teste t.

Amostra	PSA			GFAAS			Teste t		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
1 ^A	0,96 ± 0,02	0,75 ± 0,02	9,4 ± 0,4	0,78 ± 0,02	0,55 ± 0,02	10,1 ± 0,6	15,59	17,32	3,03
2 ^A	< LD	0,125 ± 0,008	2,0 ± 0,1	< 0,14	< 0,17	2,3 ± 0,1	-	-	5,20
3 ^A	< LD	0,091 ± 0,006	3,1 ± 0,2	< 0,14	< 0,17	2,7 ± 0,2	-	-	3,46
4 ^A	0,37 ± 0,02	1,21 ± 0,06	23 ± 1	0,22 ± 0,01	1,53 ± 0,06	27 ± 1	12,99	2,66	6,93
1 ^B	< LD	< LD	1,8 ± 0,2	< 0,14	< 0,17	1,7 ± 0,1	-	-	0,87
2 ^B	0,18 ± 0,02	< LD	5,5 ± 0,4	0,16 ± 0,01	< 0,17	5,27 ± 0,04	1,73	-	1,00
3 ^B	< LD	< LD	0,21 ± 0,04	< 0,14	< 0,17	0,19 ± 0,02	-	-	0,87
4 ^B	< LD	< LD	0,68 ± 0,07	< 0,14	< 0,17	0,80 ± 0,05	-	-	2,96
5 ^B	< LD	< LD	4,8 ± 0,4	< 0,14	< 0,17	5,0 ± 0,2	-	-	0,87

Assim como para os óleos lubrificantes analisados inicialmente, resultados pouco concordantes foram obtidos para cobre entre as duas técnicas utilizadas para análises de petróleo e óleo diesel de acordo com o teste t ($t_{\text{tabela}} = 4,30$, para 95% de confiança). Já para zinco, o mesmo teste confere concordância entre os resultados obtidos pelo método proposto e por GFAAS ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabela}}$). A mudança de eletrólito promoveu leve mudança nas condições de pré-concentração, sendo que leve aumento de sinal do chumbo foi

verificado empregando tempos maiores que os 120 s aplicados anteriormente para o mesmo eletrodo. Utilizando a nova composição de eletrólito, até 300 s de deposição promoveram ganho em sinal analítico para o chumbo, sendo, portanto, este o tempo de deposição aplicado. Esta foi uma vantagem adicional em vista que a concentração de cobre nas amostras de óleo diesel e petróleo foi mais baixa do que nos óleos lubrificantes, exigindo que tempos de deposição maiores fossem empregados para a determinação do metal. Como mencionado para o outro eletrólito usando o mesmo eletrodo, potenciais mais negativos que -800 mV não conferiram aumento de sensibilidade devido à sobretensão do hidrogênio. Já no caso do zinco, de 30 a 120 s de deposição foram suficientes para a detecção do metal nas amostras ($E = -1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$). Os limites de detecção estimados para estas condições foram de 63, 53 e 180 ng g⁻¹ de amostra (SNR = 3), respectivamente para cobre, chumbo e zinco.

Os limites de detecção aqui obtidos (composição de eletrólito II) foram discordantes dos obtidos pela composição I para cobre e chumbo (92 e 115 ng g⁻¹, respectivamente). Quando eletrodos de Hg são utilizados, sabe-se que a sensibilidade do chumbo é maior do que a do cobre em solução de tampão acetato. A melhora do limite de detecção do cobre ocorreu devido à presença de íons cloreto no eletrólito (composição I) que aumenta consideravelmente a sensibilidade do cobre, que conseqüentemente acarretou na melhora do seu limite de detecção (lembrando que o LD é 3 vezes a razão do desvio padrão do branco pela sensibilidade, ou SNR = 3).

A redissolução potenciométrica usando oxigênio dissolvido das soluções como agente oxidante em eletrodos de filme de mercúrio foi empregada com grande sucesso para as determinações de cobre, chumbo e zinco nas amostras digeridas de petróleo, óleo lubrificante e diesel. Esta técnica não sofreu qualquer interferência de matéria orgânica residual, sendo destacada neste trabalho sua potencialidade para a determinação de chumbo e zinco. O limite de detecção para cobre não foi suficiente para a determinação do metal via PSA em boa parte das amostras de petróleo analisadas. Porém, cobre também não pôde ser determinado nas mesmas amostras de petróleo por GFAAS, estando abaixo do limite de detecção desta técnica.

3.1.4. Considerações finais sobre este estudo

Dessa maneira, decomposição em sistema fechado deve ser empregada preferencialmente quando mercúrio é um metal de interesse analítico. Salvo este fato, o forno de microondas focalizadas permite que melhores limites de detecção sejam obtidos uma vez que massas maiores de amostras podem ser digeridas. Além disso, evidências da presença de matéria orgânica residual do processo de digestão por microondas em frascos pressurizados foram apresentadas para a determinação de cobre em petróleo (amostra de maior conteúdo orgânico), assim como a coloração amarelada obtida nas amostras digeridas. O emprego de CDtrodos de ouros para a determinação de cobre e mercúrio pela técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante é recomendado. A determinação de chumbo com grande sensibilidade foi apenas concretizada sem problemas de interferência sobre eletrodo de filme de mercúrio. Zinco, independente do tipo de amostra, foi detectado apenas em eletrodo de filme de mercúrio. Nenhum efeito deletério de matéria orgânica residual sobre o sinal do zinco foi observado durante as análises das amostras de petróleo e óleo diesel digeridas.

Ainda com relação ao conteúdo de mercúrio nas amostras analisadas de petróleo e óleo diesel, não se observou sinal analítico para o metal mesmo para 600 s de tempo de deposição (o limite de detecção nesta condição foi 58 ng g^{-1}).

3.2. Extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes auxiliada por banho ultrassônico

Como foi destacada no capítulo 1 (seção 1.2.3), a utilização da energia ultrassônica vem sendo largamente utilizada para o preparo de amostras. Banhos ultrassônicos, comumente encontrados em laboratórios não apenas de química, são fontes de energia de baixo custo. Não sendo diferente em nosso laboratório, um banho ultrassônico de bancada foi avaliado no estudo da extração de cobre e chumbo de óleos lubrificantes. Previamente a estes estudos, a eficiência de diferentes banhos foi avaliada por meio de um simples teste: uma folha de alumínio foi posta ao fundo do banho (em contato com o metal), adicionou-se água e acionou-se o ultra-som. Em poucos segundos foi observada a perfuração da folha de

alumínio, sendo mais intenso este processo sobre a região dos cristais piezoelétricos [173]. Este simples teste permitiu a escolha de um banho que estivesse dentro das condições normais de uso, ou seja, dentro de sua vida útil de trabalho, uma vez que a utilização inadequada diminui o seu tempo de uso nas condições ideais.

Sendo que diferentes meios foram utilizados para a extração de metais em diversos óleos, avaliaram-se os seguintes meios: HNO_3 concentrado, HCl concentrado, H_2O_2 (30%, m/m) e as misturas dos reagentes concentrados 1:1 (v/v) HCl e H_2O_2 e 1:1 (v/v) HCl e HNO_3 . As soluções inicialmente foram analisadas pela redissolução potenciométrica visando a determinação de cobre, uma vez que esta técnica é menos sujeita à interferência de compostos orgânicos que se adsorvem à superfície do eletrodo provocando a falta de repetibilidade de sinal ou mesmo o bloqueio do eletrodo [52]. Chumbo não pôde ser determinado em óleos lubrificantes por redissolução potenciométrica em CDtrodo de ouro, pois a faixa de concentração de chumbo detectável por esta técnica estava bem acima da faixa de concentração do metal em óleos lubrificantes (faixa de trabalho).

Falta de repetibilidade de sinal foi observada quando as amostras tratadas com HNO_3 concentrado (diluída 10-20 vezes) foram analisadas. A formação de compostos orgânicos nitrogenados (como reportado na pág. 22, seção 1.2.1) deve ser a principal causa deste resultado [76,77], indicadas pela coloração amarelada da solução. A mistura fortemente oxidante de HNO_3 e HCl não pôde ser adequadamente avaliada, pois o CDtrodo de ouro era atacado, sendo o filme do metal corroído rapidamente o que inviabilizava a análise.

Dessa maneira, procederam-se os estudos de extração de cobre de óleos utilizando a) HCl_{conc} , b) H_2O_2 (30%, m/m) e c) a mistura 1:1 (v/v) dos anteriores.

Na Figura 11 (A-F) são ilustradas as etapas do procedimento de extração, sendo possível observar o aspecto do óleo lubrificante (usado) após o tratamento com 2 mL de HCl_{conc} (1), 2 mL 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 (2) e 2 mL de H_2O_2 (3). Os frascos estão arranjados num suporte metálico com capacidade para 50 tubos (5 x 10), sendo que para comportar 96 frascos (capacidade máxima neste banho) é necessário utilizar 4 suportes com arranjo 6 x 4.

A) 40 μ L de óleo foram adicionados a três tubos de polipropileno.

B) Vista de cima do banho ultrassônico contendo os tubos no suporte metálico com capacidade para 50 (5 x 10) unidades. Para comportar 96 tubos em todo o banho, 4 suportes (de 6 x 4) devem ser colocados lado a lado.

C) No exato momento em que o ultra-som é ligado, após adições de 2 mL de HCl (1), 1+1 mL de HCl e H_2O_2 (2) e 2 mL de H_2O_2 (3).

D) Após 15 min de exposição boa parte do óleo difundiu para parte de cima dos frascos. Extração de cobre ~100% no tubo 2.

Figura 11. Etapas do procedimento de extração de 40 μL de óleo lubrificante (usado) após o tratamento com 2 mL de HCl_{conc} (1), 2 mL 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 (2) e 2 mL de H_2O_2 (3).

Na Figura 12 é mostrada a eficiência da extração ultrassônica de cobre com a mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 frente à utilização dos outros dois extratores. A técnica utilizada para a determinação de cobre nos estudos iniciais foi a redissolução potenciométrica em CDtrodo de ouro. O conteúdo total dos metais (válido como 100% em todos os experimentos adiante mostrados) foi também determinado por GFAAS (seção 2.5.4) após digestão das amostras em forno de microondas com radiação focalizada (seção 2.5.1).

Figura 12. Eficiência de extração de cobre de 20 μL de óleo lubrificante ao longo de 60 min de exposição ao ultra-som usando três diferentes soluções extratoras indicadas na legenda.

Esta mistura favorece a formação de Cl_2 ($2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) [174], forte oxidante que digere parcialmente a matriz orgânica. Esta digestão foi observada pela clarificação do óleo inicialmente escuro (óleo usado), sendo que este mesmo fenômeno não foi verificado quando apenas HCl_{conc} ou H_2O_2 foi usado como extrator. Adicionalmente, a adsorção do óleo à parede do frasco de polipropileno durante a extração deve ser fortemente considerada no aumento da eficiência do processo, pois a área de contato entre extrator e óleo é aumentada. Além disso, a transferência da solução extratora contendo os metais extraídos através de uma micropipeta foi favorecida devido à adsorção do óleo à parede do frasco. Dessa maneira, não houve necessidade de filtração ou separação das fases orgânica e aquosa. O elevado grau de reprodutibilidade de análises por redissolução potenciométrica das soluções extratoras, além da boa repetibilidade de sinal, indicou a ausência dos efeitos deletérios causados pela presença de eventuais substâncias orgânicas provenientes do óleo sobre a superfície do eletrodo.

A composição desta mistura extratora foi então investigada, partindo-se de duas frações, uma com 1 mL de HCl_{conc} e outra com 1 mL de H_2O_2 , sendo feitas adições no

primeiro frasco de H_2O_2 e no segundo de HCl_{conc} e até o volume total de 2 mL (1 mL de HCl_{conc} + 1 mL de H_2O_2). Neste experimento fixou-se o tempo de exposição ao ultra-som (~100% de extração de cobre para 1:1 (v/v) HCl e H_2O_2 , ver Figura 12). As respectivas porcentagens de extração são mostradas na Figura 13. Analisando esta figura, percebe-se o maior rendimento de extração para o H_2O_2 , sugerindo que o processo oxidativo atua mais intensamente na liberação do cobre da matriz (veja também Figura 12).

Figura 13. Eficiência de extração de cobre de óleo lubrificante de acordo com estes dois experimentos paralelos: a 1 mL de HCl_{conc} e 20 μL de óleo foram adicionadas alíquotas de H_2O_2 até o volume final de 1 mL; o mesmo procedeu-se para 1 mL de H_2O_2 e 20 μL de óleo, obtendo-se ao final 2 mL da mistura 1:1 (v/v) de HCl_{conc} e H_2O_2 em ambos frascos do experimentos paralelos. O tempo de exposição ao banho ultrassônico foi de 15 minutos.

Mantendo 2 mL da mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 , foram avaliadas extrações de cobre para diferentes massas de óleo lubrificante, ao longo da exposição ao ultra-som. Na Figura 14 são apresentados os resultados para extração de cobre em 20, 40, 60, 80 e 100 μL de óleo. Dessa forma, têm-se os tempos ótimos de exposição ao banho ultrassônico para obtenção de 100% de extração de cobre em diferentes massas de óleo.

Figura 14. Eficiência de extração de cobre de óleo lubrificante para diferentes quantidades de óleo lubrificante adicionados a 2 mL da mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 .

Com o objetivo de verificar a validade deste procedimento de extração para outros metais presentes no óleo, outros modos de detecção foram avaliados, uma vez que a redissolução potenciométrica em eletrodo de ouro não apresentou sensibilidade suficiente para determinações de chumbo nas amostras. A redissolução voltamétrica de onda quadrada foi explorada anteriormente pelo nosso grupo para a determinação de chumbo em águas de chuva [169]. Neste estudo foi verificado o aumento de sensibilidade para o metal quando íons cloreto foram adicionados ao eletrólito. Portanto, a simples diluição da solução extratora foi adotada para a análise voltamétrica. Apesar da maior susceptibilidade a interferências de processos adsorptivos previamente comentados, cobre e chumbo puderam ser determinados simultaneamente.

A escolha do potencial de deposição para a determinação simultânea de ambos metais foi feita em função do sobrepotencial do hidrogênio sobre os CDtrodos de ouro. Embora o potencial otimizado no estudo anterior para análises de águas de chuva foi de -400

mV [169], -250 mV foi o potencial otimizado em função da maior concentração de ácido em solução, pois as soluções extratoras foram diluídas 10 vezes, resultando em $\sim 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Pela mesma razão o potencial de limpeza do eletrodo tornou-se mais limitado, pois o excesso de íons cloreto em solução provocou a antecipação da oxidação do eletrodo de ouro [172].

O tempo de deposição foi variado de 30 a 300 s em soluções contendo cobre e chumbo na proporção de concentração normalmente encontrada nos óleos lubrificantes usados. O sinal do cobre foi linear até 300 s de depósito, enquanto que o sinal de chumbo apenas até 120 s, ainda que incremento de sinal deste foi observado para tempos maiores de 120 s (crescimento de sinal não linear).

As determinações seguintes foram realizadas empregando a redissolução voltamétrica de onda-quadrada, aplicando -250 mV por 120 s (etapa de pré-concentração). Tempos menores de deposição foram eventualmente usados para amostras com conteúdo maior dos metais. Frequência, amplitude e degrau de potencial foram otimizados em função do formato e resolução de pico. Aumentado o valor de frequência, picos maiores e de menor resolução foram obtidos, além de varreduras mais rápidas. Os valores de amplitude e degrau de potencial, otimizados pelo próprio software do potenciostato foram mantidos.

Sendo assim, a extração de chumbo na mesma amostra de óleo utilizando as mesmas condições otimizadas para o cobre foi avaliada. Na Figura 15 estão os resultados obtidos para a extração de chumbo (20 e 40 μL) usando 2 mL de 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 .

Figura 15. Comparação da eficiência de extração de cobre e chumbo para 20 e 40µL de óleo lubrificante usando 2 mL da mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 .

Perfis de extração similares foram observados, com eficiência levemente maior para a extração de cobre. Para a extração de chumbo (> 95%) de 20 µL de óleo nestas condições, tempos de exposição ao ultra-som de pelo menos 30 min devem ser aplicados.

Diferentes regiões do ultra-som (Figura 4) foram avaliadas em termos de eficiência de extração de cobre e chumbo de uma amostra de óleo lubrificante, e as concentrações obtidas para cada região e as respectivas recuperações estão na Tabela 14. O tempo de exposição dos frascos contendo 20 µL de óleo e 2 mL da solução extratora otimizada ao banho ultrassônico foi de 30 min.

Tabela 14. Avaliação das diferentes regiões do banho ultrassônico (Figura 4) em função da eficiência de extração de cobre e chumbo de uma amostra (n=3).

Posição	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
1a	$0,664 \pm 0,06$	37 ± 3	$5,8 \pm 0,6$	39 ± 4
1b	$0,572 \pm 0,05$	32 ± 3	$6,4 \pm 0,6$	43 ± 4
2a	$0,966 \pm 0,07$	54 ± 4	$7,1 \pm 0,6$	48 ± 4
2b	$0,722 \pm 0,06$	40 ± 3	$9,5 \pm 0,8$	64 ± 5
3a	$1,19 \pm 0,08$	66 ± 4	$9,6 \pm 0,9$	65 ± 6
3b	$0,986 \pm 0,06$	55 ± 3	$9,6 \pm 0,9$	66 ± 6
4a	$1,24 \pm 0,08$	69 ± 5	$14,2 \pm 1,0$	97 ± 8
4b	$1,19 \pm 0,09$	66 ± 5	$14,0 \pm 1,4$	95 ± 9
5a	$1,74 \pm 0,09$	97 ± 5	$14,2 \pm 1,3$	97 ± 9
5b	$1,95 \pm 0,14$	108 ± 8	$15,3 \pm 1,4$	104 ± 9

Comprovando o estudo anterior que demonstrava que as regiões sobre os cristais piezoelétricos eram as de maior incidência da energia ultrassônica [171], as extrações realizadas sobre estas regiões (indicadas por círculos) foram as de melhor eficiência. Portanto, utilizando a região ótima do banho ultrassônico, 30 extrações poderiam ser realizadas simultaneamente.

Durante 15 min do processo de extração ultrassônica, a temperatura da solução aumentou levemente ($2-4^{\circ}\text{C}$). O aumento foi mais acentuado durante os 5 minutos iniciais. No entanto, esta pequena elevação de temperatura da solução não pode ser considerada o fator preponderante, responsável pelo grande incremento de eficiência da extração.

Frascos plásticos de polipropileno foram utilizados no processo de extração, apesar de estes amortecerem as ondas acústicas propagadas no banho, enquanto frascos de vidros proporcionariam maior eficiência na propagação destas ondas. Mesmo assim, a utilização de frascos plásticos favoreceu o processo de extração da seguinte maneira: em todos os processos de extração a solução extratora foi adicionada ao frasco já contendo a amostra de óleo; este, por apresentar grande afinidade pelas paredes hidrofóbicas do frasco de polipropileno, tendeu a permanecer em contato com o plástico durante a extração,

aumentando assim significativamente a área de contato. Conseqüentemente, uma fina camada de óleo foi observada ao longo da parede do frasco, e a chegada do óleo à parte de cima do frasco, seguindo a tendência natural devido às densidades do óleo e água, tardou mais do que quando frascos de vidro foram empregados para a extração. Portanto, como o objetivo do método foi a extração eficiente de metais do óleo para a fase aquosa, os frascos de PP mostraram-se mais vantajosos que os de vidro. É importante também mencionar que as condições adotadas neste estudo não são as idéias para a melhor propagação da energia ultrassônica pelo banho. O emprego de frascos de vidro, menor número de frascos por extração e mesmo a utilização de ácidos diluídos promoveriam o efeito sonoquímico com maior eficiência. Ainda assim, o efeito sonoquímico promovido pelas ondas mecânicas geradas pelo banho deve ser considerado, pois a mesma eficiência de extração de metais de óleos lubrificantes não seria alcançada sendo apenas empregada agitação mecânica.

A Tabela 15 apresenta as concentrações de cobre e chumbo obtidas para quatro amostras de óleo lubrificante, utilizando a redissolução voltamétrica por onda-quadrada (após a otimização do método de extração), redissolução potenciométrica e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite após a digestão das amostras em forno de microondas com radiação focalizada.

Tabela 15. Concentrações de cobre e chumbo obtidas por SWSV após o método de extração e por PSA e GFAAS após a digestão total das amostras (conteúdo total) em amostras de óleo lubrificante usado ($\mu\text{g g}^{-1}$ de amostra, $n=3$).

Amostras	Extração (SWSV)		Conteúdo total (PSA)		Conteúdo total (GFAAS)	
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
1	$17,5 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$17,45 \pm 0,1$	$0,91 \pm 0,03$	$17,5 \pm 0,2$	$0,97 \pm 0,05$
2	$14,8 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,1$	$11,69 \pm 0,1$	$1,76 \pm 0,06$	$14,7 \pm 0,1$	$1,80 \pm 0,04$
3	$15,6 \pm 0,9$	$7,5 \pm 0,5$	$15,6 \pm 1$	$7,6 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,2$
4	$21,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$23,5 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,08$	$21,5 \pm 0,1$	$0,779 \pm 0,01$

Uma série de voltamogramas para uma típica análise de adição de padrão do extraído de uma amostra de óleo lubrificante é mostrada na Figura 16. As curvas de

calibração também são mostradas na mesma figura. Os parâmetros eletroanalíticos otimizados estão na Tabela 7.

Figura 16. Voltamogramas de redissolução para uma alíquota de uma amostra extraída, diluída 10 vezes (60 µL em 600 µL), seguida de três adições de 10 µL de uma solução padrão 200 µg L⁻¹ de cobre e chumbo. As respectivas curvas de calibração também são apresentadas. As condições voltamétricas estão na Tabela 7.

Os coeficientes angular (sensibilidade) e de correlação (R) para as respectivas curvas de cobre e chumbo foram $2,29 \times 10^{-2} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,998$) e $2,76 \times 10^{-2} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,998$).

Os limites de detecção calculados ($\text{SNR} = 3$) para chumbo e cobre foram de 67 e 23 ng g⁻¹ de óleo lubrificante, respectivamente, para 20 µL (17 mg) de amostra, 2 mL de extrator e diluição 1:10 v/v na célula eletroquímica. Estes limites de detecção foram calculados utilizando tempo de deposição de 120 s. Tempos maiores melhorariam o limite de detecção para cobre, enquanto que para chumbo o mesmo não pode ser afirmado, já que em tempos de deposição maiores o sinal de chumbo não aumentou significativamente, devido à estreita faixa linear de concentração.

Este método de extração auxiliado por ultra-som foi aplicado sem sucesso para amostras de petróleo. Não se verifica nenhuma alteração de coloração da amostra frente ao ataque oxidante da mistura extratora. Alternativamente, petróleo foi diluído em xileno com intuito de facilitar o contato dos metais ligados à matriz com a fase aquosa e extrações em tubos de vidro (frascos de polipropileno eram dissolvidos pelo solvente orgânico), mas o resultado mais uma vez não foi satisfatório.

Amostras de gasolina e óleo diesel também foram alvos deste método de extração. Nestes casos, ocorre a formação de emulsão entre as fases aquosa e orgânica, que dificulta a separação entre as mesmas. Ainda sim, as alíquotas da fase aquosa que conteriam os metais extraídos não puderam ser analisadas por nenhuma técnica eletroanalítica de redissolução em ambos os eletrodos (Au e Hg). Resultado característico de passivação dos eletrodos foi verificado, provavelmente devido à presença de compostos orgânicos que não puderam ser eficientemente separados da fase aquosa. Sinais para cobre, chumbo e mesmo mercúrio não foram observados, mesmo após adição de alíquotas de soluções analíticas contendo os metais. Uma possível solução a este problema, não avaliada neste estudo, seria o uso de colunas de retenção de compostos orgânicos, empregadas em outros trabalhos para amostras de óleos da indústria petrolífera e alimentícia [106-114].

3.3. Determinação voltamétrica direta de cobre e chumbo em álcool combustível

Técnicas eletroanalíticas foram utilizadas para a determinação direta de metais em bebidas alcoólicas, requerendo apenas a diluição em eletrólito adequado [167,175-179], bem como estudos para a determinação direta de metais em álcool combustível [180,181]. A ANP controla a concentração de cobre no álcool combustível [39], sendo a técnica recomendada a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) [182-185], uma vez que a faixa de detecção da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) exige técnicas prévias de pré-concentração do metal [186-190]. Alternativamente, o emprego de CDtrodos de ouro para a determinação de cobre e chumbo em álcool combustível empregando a voltametria de redissolução de onda-quadrada foi avaliada.

Inicialmente, a redissolução potenciométrica a corrente constante em CDtrodos de ouro foi avaliada para a determinação direta de cobre em solução de etanol. Devido à necessidade de determinar o metal em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, soluções de etanol sem qualquer tratamento prévio foram estudadas. Conseqüentemente, o uso de CDtrodo de ouro não foi possível, pois a resina de nitrocelulose (esmalte para unha) que o revestia, era dissolvida pelo etanol. Ainda assim, a redissolução potenciométrica em eletrodo de ouro comercial não forneceu resultados satisfatórios. A voltametria de redissolução de onda quadrada então foi aplicada, sendo que além do cobre, o chumbo pôde ser detectado utilizando ácido clorídrico como eletrólito em soluções de etanol 75% (v/v). Outros eletrólitos foram avaliados (ácidos nítrico e perclórico diluídos), mas a adição de 50 mmol L^{-1} de HCl garantiu maior sensibilidade para ambos metais, como anteriormente destacado para soluções aquosas [167,169].

Em vista da determinação simultânea de cobre e chumbo, parâmetros voltamétricos foram otimizados, focando principalmente os aspectos de resolução de picos e intensidade. O potencial de deposição de -350 mV foi o escolhido, pois acréscimo relevante não foi observado para os sinais de cobre e chumbo aplicando potenciais mais negativos. Este estudo foi realizado mantendo fixas as concentrações de ambos metais ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), tempo de deposição (60 s) e a proporção 75% de etanol e 25% de água (v/v).

Foram realizados experimentos em diferentes composições etanólicas. Na Figura 17 A e B são mostradas curvas de área de pico por tempo de deposição obtidas para cobre e chumbo em misturas de 25, 50, 75 e 96% (v/v) etanol-água. Cada ponto corresponde a sinais de cobre e chumbo ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) obtidos de voltamogramas utilizando as mesmas condições da Tabela 8.

Figura 17. Curvas de área de pico de corrente (em $\mu A V$) para cobre (A) e chumbo (B) vs. tempo de deposição para voltamogramas registrados em soluções contendo 25, 50, 75 e 96% em etanol PA (v/v). Concentração de cobre e chumbo foi de $20 \mu g L^{-1}$ para ambos experimentos. Curvas de calibração para cobre (C) e chumbo (D) em solução etanólica com 75% (v/v) em álcool para diferentes tempos de deposição. Parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 8.

Todas as curvas para o cobre apresentam comportamento linear nas diferentes proporções etanol/água. A prioridade do método desenvolvido era a determinação de cobre, pois o limite de concentração deste metal é regulamentado pela ANP. Nas curvas para o chumbo também foi observado comportamento linear, até que se alcançasse um patamar de corrente (para 25, 50 e 75% v/v de álcool). Na curva correspondente a 96% (v/v) de álcool, o patamar provavelmente seria observado se maiores tempos de deposição fossem utilizados. Nas curvas de 75 e 96% (v/v) verifica-se que somente tem-se um sinal quantificável para $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo em tempos de deposição de 300 e 600 s, respectivamente.

O mesmo comportamento para cobre e chumbo pode ser visto nas Figuras 17 C e D, onde são apresentadas curvas de calibração para diferentes tempos de deposição, em uma solução contendo 75% (v/v) etanol-água. Foi escolhida a razão de 75% (v/v) etanol-água para os próximos experimentos, pois esta condição foi favorável no sentido da necessidade de baixa diluição da amostra (visando a determinação de cobre). Uma extensa faixa linear para cobre nos diferentes tempos de deposição é observada na Figura 17C. Para chumbo, a faixa linear é limitada, sendo que para o tempo de deposição de 60 s esta faixa foi maior ($25\text{-}90 \mu\text{g L}^{-1}$). Para tempos de deposição maiores (300, 600 e 900 s), a faixa linear ocorreu em concentrações bem mais baixas e em intervalos ainda mais limitados ($10\text{-}35$, $0\text{-}20$ e $0\text{-}10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). No entanto, apenas empregando 600 e 900 s as curvas para o chumbo cruzaram a origem. Os parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 8.

A sensibilidade (coeficientes angulares das curvas da Figura 17) de ambos metais nas condições descritas diminui significativamente com o aumento da proporção de etanol no eletrólito, assim como também pode ser verificado na Figura 18. Nesta figura estão sobrepostos voltamogramas obtidos nas diferentes composições etanólicas, fixando a concentração de ambos metais ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) para o tempo de deposição de 60 s. Ressalta nesta figura o deslocamento dos picos de corrente referentes ao chumbo para potenciais mais negativos e referentes ao cobre para potenciais mais positivos, à medida que cresce a proporção de etanol no eletrólito. Outros parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 8.

Figure 17. Voltamogramas de redissolução em diferentes composições etanólicas: (A) 25, (B) 50, (C) 75 e (D) 96 % em etanol PA (v/v). Concentração de cobre e chumbo adicionada foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. $E = -350 \text{ mV}$ por 60 s. Parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 7.

É difícil a interpretação para o deslocamento de pico da Figura 18 para ambos metais. Este, assim como todos os experimentos acima, foram realizados usando etanol *Pro analysi* 99,8%, sendo que dentre as impurezas em maior concentração citadas no frasco, apenas constam água (máximo 0,2%) e outros álcoois (0,05%), como álcool isoamílico e metanol. Ainda sim, caso haja um ligante presente no etanol que se ligasse aos íons Pb^{2+} fazendo com que o sinal voltamétrico do metal fosse deslocado a potenciais mais negativos, o mesmo ligante não causaria o efeito contrário aos íons cobre, deslocando o sinal deste para potenciais mais positivos. Portanto, não encontramos uma explicação satisfatória em torno deste fenômeno de deslocamento de picos dos metais para potenciais opostos como é visto na Figura 18.

Além do deslocamento de picos, verifica-se que a perda de sinal de chumbo foi bem mais intensa do que a perda de sinal de cobre para maiores teores de álcool em solução, sendo este fato também verificado na Figura 17.

Com intenção de simular uma análise rápida sendo apenas realizada a adição do eletrólito (alíquota de HCl diluído), registraram-se alguns voltamogramas para concentrações crescentes de cobre e chumbo (Figura 19). A proporção de etanol-água (v/v) durante estas medidas após a adição de eletrólito foi de 96% (4% de água devido ao eletrólito adicionado em meio aquoso). Estes voltamogramas foram realizados utilizando 30 s como tempo de deposição. As respectivas curvas de calibração estão dispostas logo abaixo dos voltamogramas, sendo indicadas pelas letras B (cobre) e C (chumbo).

Figura 19. (A) Voltamogramas de redissolução para concentrações crescentes de cobre e chumbo ($20\text{--}430\ \mu\text{g L}^{-1}$) em meio de etanol *Pro Analyti* 96% (v/v). As respectivas curvas de calibração para cobre (B) e chumbo (C) são apresentadas. $E = -350\ \text{mV}$ por 30 s. Demais parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 8.

As curvas mostram o comportamento linear para chumbo e cobre nestas condições. Os coeficientes angular (sensibilidade) e de correlação (R) para as respectivas curvas de cobre (B) e chumbo (C) foram $4,3 \times 10^{-3} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,999$) e $1,9 \times 10^{-3} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,998$), respectivamente. A faixa de trabalho do cobre foi de 20 a $430 \mu\text{g L}^{-1}$, o que indica a possibilidade de analisar amostras de álcool combustível anidro, atendendo a necessidade da ANP (concentração limite de cobre é de $55 \mu\text{g L}^{-1}$), com rapidez e possibilidade de análise em campo, sendo necessário apenas a adição inicial do eletrólito. No entanto, a determinação de chumbo nestas condições pelo método de adição de padrão não deve fornecer resultados satisfatórios aplicando este curto tempo de deposição (a curva para 30 s de tempo deposição não intercepta a origem). Abaixo de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ nenhum sinal de chumbo é registrado, enquanto que somente a partir de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ se estabeleceu uma curva analítica de comportamento linear. O sinal de chumbo obtido no intervalo de 150 a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ parece seguir uma regressão linear (inserido na Figura 19 C). As curvas analíticas referentes ao chumbo (Figura 17D) indicam que devem ser utilizados tempos de deposição maiores de 600 s para a determinação de baixas concentrações do metal em etanol. O patamar que se espera na curva do chumbo deve ser alcançado para concentrações maiores que $430 \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições experimentais da Figura 19.

Utilizando a proporção de 75% (v/v) etanol-água, foram realizadas análises de quatro diferentes amostras de álcool combustível. Na Figura 20 tem-se voltamogramas para uma destas amostras, onde se fez uso do método de adição de padrão. Para possibilitar a determinação de chumbo nesta amostra foi adotado 900 s como tempo de deposição. Os resultados obtidos para cobre nestas condições foram bastante concordantes com os obtidos utilizando tempos de deposição menores (60 s), fato este já esperado devido à extensa faixa linear de sinal analítico em função do tempo de deposição.

Figura 20. Voltamogramas de redissolução para uma das análises em solução de 75% (v/v) de álcool combustível, antes (a) e depois da adição de alíquotas de solução padrão de ambos metais (b-e) e as respectivas curvas de calibração. Condições: tempo de deposição de 900 s; outros parâmetros voltamétricos estão listados na Tabela 8.

Os coeficientes angular (sensibilidade) e de correlação (R) para cobre e chumbo foi $2,5 \times 10^{-2} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,998$) e $3,0 \times 10^{-2} \mu\text{A V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ($R = 0,998$), respectivamente.

De maneira geral, a adição de etanol ao eletrólito em meio aquoso diminuiu a sensibilidade da técnica para a determinação de cobre e, mais intensamente, de chumbo. Apesar de ser verificado no meio aquoso maior sensibilidade para chumbo do que cobre (Tabela 9, seção 3.1.2 ou ref. [169]), os valores de sensibilidade para ambos poderiam ser mais aproximados e até invertidos, devido ao efeito de atenuação do sinal do chumbo pelo etanol. As curvas da Figura 20 ilustram este fato, porém as da Figura 19 mostram o contrário. A proporção de etanol e água em ambos os experimentos foi a mesma, 75% de etanol (v/v). Entretanto, o tempo de deposição aplicado foi bastante diferente, sendo 900 s na Figura 20 e apenas 30 s na Figura 19. As Figuras 17 A e C mostram que a sensibilidade do cobre deve ser sempre proporcional aos diferentes tempos de deposição. Já as Figuras 17 B e D, mostram que o comportamento do chumbo é complexo, fornecendo apenas resultados satisfatório para análises realizadas empregando tempos de deposição maiores que 600 s, e mesmo assim em uma estreita faixa de concentração. Dessa forma, a sensibilidade para o chumbo, verificada na curva obtida aplicando apenas 30 s de tempo de deposição, não pode ser comparada, pois esta não intercepta a origem.

Um método alternativo foi desenvolvido e utilizado para comparação dos resultados de cobre e chumbo obtidos pelo procedimento descrito acima nas mesmas amostras analisadas. Este método permitiu a determinação de cobre e chumbo em meio aquoso, sendo necessário para isto uma simples preparação das amostras em duas etapas: (1) evaporação do solvente (etanol) e (2) redissolução em meio aquoso contendo eletrólito (solução 20 mM de HCl) para ser analisada pela técnica de redissolução voltamétrica ou potenciométrica.

Para as amostras assim tratadas, a voltametria de redissolução anódica em CDtrodos de ouro foi utilizada para a análise das soluções aquosas obtidas para cada amostra, tendo sucesso apenas para a determinação de chumbo. A presença de compostos orgânicos em algumas amostras de álcool combustível, visíveis ao fundo do béquer após o processo de evaporação do etanol, pode ser apontada como causa provável da interferência sobre o sinal voltamétrico do cobre. Em função disso, estas soluções aquosas resultantes do processo de redissolução foram digeridas na presença de H_2O_2 1% (m/v) e em meio do próprio eletrólito (HCl 50 mmol L^{-1}) dentro de frascos fechados de polipropileno em banho-maria por 1 h. Este pré-tratamento possibilitou a determinação de cobre por redissolução potenciométrica

derivativa a corrente constante. Adicionalmente, às amostras foram adicionadas alíquotas de soluções contendo cobre e chumbo em concentração conhecida, para estudo de recuperação do procedimento de preparo de amostra. Os dados referentes a este estudo estão na Tabela 16.

Tabela 16. Estudo de recuperação para o procedimento que envolve evaporação e redissolução.

Amostras	Concentração de cobre (n=3)			Concentração de chumbo (n=3)		
	Adicionado	Rec.	Rec.	Adicionado	Rec.	Rec.
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)
1	9,8	11,2	114	9,8	10,0	102
2	9,8	10,4	106	9,8	9,5	97
3	9,8	10,3	105	9,8	9,8	100
4	9,8	10,0	102	9,8	10,6	108

Verifica-se um erro positivo na Tabela 16 para os valores de recuperação de cobre o que pode ser um indicio de contaminação externa. Na Tabela 17 estão os valores de concentração de cobre e chumbo nas amostras analisadas pelo dois métodos, determinação direta em etanol e determinação em meio aquoso após preparo das amostras.

Tabela 17. Valores de concentração do cobre e chumbo determinados pelos dois métodos.

Amostras	Concentração de cobre (n=3)		Concentração de chumbo (n=3)		Teste t	
	(μg L ⁻¹)		(μg L ⁻¹)			
	Determinação Direta	Determinação em meio aquoso	Determinação Direta	Determinação em meio aquoso	Cu	Pb
1	12,9 ± 1,2	15 ± 4	< LD	0,35 ± 0,10	3,03	-
2	13,3 ± 1,2	14 ± 2	< LD	0,4 ± 0,2	1,01	-
3	20,1 ± 0,7	17 ± 3	1,43 ± 0,09	1,9 ± 0,3	7,67	9,05
4	13,3 ± 0,9	14 ± 2	0,52 ± 0,02	0,8 ± 0,2	1,35	24,2

Boa concordância para os valores de cobre é verificada entre os dois métodos aplicados para 3 amostras, de acordo com o teste t com 95% de confiança ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabela}} = 4,30$). No entanto, para chumbo evidencia-se um erro sistemático, pois concentrações maiores foram obtidas nas análises que envolveram o pré-tratamento (evaporação e redissolução), sendo também verificado pelo teste t. Dessa forma, as amostras poderiam ter sofrido contaminação de traços do metal devido às etapas adicionais de tratamento da amostra, o que provocaria falta de exatidão do método para a determinação de chumbo em baixíssimas concentrações, como é caso das amostras 3 e 4. Nota-se ainda que a determinação direta sem preparo de amostras conferiu desvios padrão menores para ambos metais. O chumbo está presente nas amostras de álcool combustível em concentrações baixas (~10 vezes menor que cobre). Em duas amostras (1 e 2) este metal foi determinado em meio aquoso, enquanto que diretamente em etanol isso não foi possível, embora o limite de detecção estimado abrangesse esta concentração. Este pode ser considerado como mais um indício de contaminação durante o pré-tratamento das amostras, provocando este erro sistemático nas determinações de chumbo.

O limite de detecção ($\text{SNR} = 3$) para a determinação de cobre e chumbo em etanol foi estimado em 120 e 235 ng L^{-1} , respectivamente. Este cálculo foi realizado com base em voltamogramas com tempo de deposição de 900 s (demais parâmetros voltamétricos indicados na Tabela 8) em solução etanol-água de 75% (v/v). Os valores de concentração encontrados na literatura para cobre variaram de 2 a 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ [181-190], enquanto que para chumbo, em geral, as concentrações situaram-se na faixa de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ [184,185,187].

3.4. Determinação de íons inorgânicos em álcool combustível por eletroforese capilar

Além de íons cobre, devem ser monitorados os íons cloreto, sulfato e sódio no álcool combustível, segundo especifica a ANP [39]. Sódio tem sido monitorado por fotometria de chama [191,192] como é recomendado pela ANP, enquanto a cromatografia de íons é indicada para a determinação de cloreto e sulfato.

Em nosso laboratório, o grupo do Prof. Claudimir L. do Lago tem se destacado no desenvolvimento de instrumentação e metodologias em eletroforese capilar. Esta técnica

capilar já havia sido aplicada para a separação e quantificação de cloreto e sulfato em álcool combustível empregando sistema de detecção indireta por UV, tendo sido salientada a economia de reagentes e amostra, rapidez e baixo custo de análise frente à cromatografia de íons [193]. Na presente tese são apresentados os estudos de avaliação e otimização da eletroforese capilar com sistema de detecção condutométrico para a determinação de cátions e ânions em álcool combustível.

Testes iniciais foram realizados com o objetivo de verificar a possibilidade da injeção direta de amostra de álcool combustível no capilar. Foi possível detectar os sinais para cátions e ânions, mas estes não apresentaram tempos de migração repetitivos ao longo de separações consecutivas sob as mesmas condições de injeção e separação. Uma das possíveis causas desta irreprodutibilidade é a adsorção de compostos orgânicos à superfície interna do capilar, provocando sua modificação. Também foi verificada grande diferença entre os tempos de migração dos sinais obtidos pela injeção direta de álcool combustível e os sinais obtidos pela injeção de soluções padrão aquosas. Essa discrepância deve ter sido causada pela diferença de condutividade da amostra e do eletrólito de corrida.

Dessa forma, foi necessária a realização de um tratamento da amostra, para torná-la adequada para injeção no capilar. Optou-se inicialmente pela utilização de uma membrana de difusão de íons (membrana de diálise) acoplada em uma célula de Teflon, de forma que a membrana intercalasse a amostra e solução coletora (água desionizada). A amostra permanecia na parte superior da célula, sob agitação, enquanto que na parte inferior, em vazão baixa ($< 1 \text{ mL/min}$), a solução de coleta ($v_{\text{total}} = 1 \text{ mL}$) circulava várias vezes junto à membrana, ao longo de 30 minutos. Não se obteve recuperação considerável dos íons neste intervalo de tempo, sendo este procedimento descartado.

Bons resultados foram obtidos por meio da evaporação da amostra, em chapa elétrica a 90°C . Rapidamente 1 mL de amostra era evaporado, existindo ainda a possibilidade deste procedimento ser realizado para várias amostras simultaneamente. Em seguida era feita adição do mesmo volume de água desionizada para a recuperação dos íons.

Nas Figuras 21a e 21b tem-se os eletroferogramas respectivos de ânions e cátions para uma amostra de álcool combustível pré-tratada. As Figuras 21c e 21d se referem aos

eletroferogramas da mesma amostra pré-tratada, mas com adição de $1,94 \text{ mg L}^{-1}$ de cada íon previamente ao tratamento.

Figura 21. Eletroferogramas de ânions (a) e cátions (b) para uma amostra de álcool combustível pré-tratada e após adição de $1,94 \text{ mg L}^{-1}$ de cada ânion (c) e cátion (d), antes do pré-tratamento. Eletrólito de corrida para ânions: 20 mmol L^{-1} de MES/HIS e $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ CTAH; potencial de separação: -15 kV ; picos: (1) cloreto, (2) nitrato e (3) sulfato. Lactato (4) foi utilizado como padrão interno ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$). Eletrólito de corrida para cátions: 20 mmol L^{-1} de ácido láctico/HIS e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de éter-coroa; potencial de separação: $+15 \text{ kV}$; picos: (1) amônio, (2) potássio, (3) sódio, (4) cálcio e (5) magnésio. Lítio (6) foi utilizado como padrão interno ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$). Outras condições: injeção por gravidade a 100 mm por 30 s ; capilar de sílica de $75 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro interno e 50 cm de comprimento.

A substituição de CTAB por CTAH no eletrólito usado para a separação de ânions facilita a integração (obtenção da área) de pico de cloreto no eletroferograma, uma vez que íons brometo proveniente do CTAB (contra-íon) geram um pico negativo junto ao pico do cloreto [194]. O éter coroa adicionado ao eletrólito para separação dos cátions promove um atraso na migração de íons K^+ , por meio do equilíbrio da complexação entre o éter e íons

K⁺. Dessa forma, os picos de K⁺ e NH₄⁺ que co-migravam, agora são separados como pode ser visto na Figura 21d. A substituição do MES [195] pelo ácido láctico neste mesmo eletrólito melhorou a resolução de picos do Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.

Na Tabela 18 são apresentadas as concentrações obtidas de ânions e cátions para duas amostras de álcool combustível e os respectivos valores de recuperação para a adição de 1,94 mg L⁻¹ de cada íon.

Tabela 18. Valores de concentração dos ânions e cátions para duas amostras e os respectivos valores de recuperação para as adições prévias de cada analito ^A (n = 4).

Íons	Amostra A		Amostra B	
	Encontrado (mg L ⁻¹)	Rec. (%)	Encontrado (mg L ⁻¹)	Rec. (%)
Cl ⁻	0,19 ± 0,02	101 ± 5	0,45 ± 0,05	98 ± 6
NO ₃ ⁻	2,3 ± 0,1	123 ± 5	3,5 ± 0,2	97 ± 3
SO ₄ ²⁻	0,98 ± 0,03	98 ± 4	0,48 ± 0,05	100 ± 8
NH ₄ ⁺	< LD	97 ± 4	< LD	117 ± 6
K ⁺	0,63 ± 0,06	103 ± 1	0,49 ± 0,06	109 ± 4
Na ⁺	0,68 ± 0,08	96 ± 5	0,90 ± 0,05	95 ± 3
Ca ²⁺	< LD	98 ± 9	0,94 ± 0,08	99 ± 8
Mg ²⁺	< LD	99 ± 3	< LD	97 ± 3

^A adição de 1,94 mg L⁻¹ de cada íon.

Os tempos de migração dos íons para a injeção de amostras pré-tratadas (contendo todos íons pré-adicionados) e de soluções padrão aquosas são comparados, listados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores de tempo de migração dos íons analisados (n = 4).

Ânions	Padrões (min)	Amostras (min)	Cátions	Padrões (min)	Amostras (min)
Cl ⁻	3,11 ± 0,02	3,11 ± 0,02	NH ₄ ⁺	3,53 ± 0,02	3,55 ± 0,01
NO ₃ ⁻	3,29 ± 0,02	3,33 ± 0,02	K ⁺	3,80 ± 0,02	3,82 ± 0,01
SO ₄ ²⁻	3,44 ± 0,03	3,46 ± 0,02	Na ⁺	4,65 ± 0,01	4,69 ± 0,01
-	-	-	Ca ²⁺	5,11 ± 0,02	5,16 ± 0,02
-	-	-	Mg ²⁺	5,31 ± 0,03	5,36 ± 0,02

Verifica-se grande proximidade entre os tempos de migração das soluções padrão e das amostras pré-tratadas para todos os íons analisados (desvio padrão relativo menor que 0,8%). Portanto, o pré-tratamento que transfere os íons do álcool para a fase aquosa é indispensável e confere boa repetibilidade dos tempos de migração tanto para cátions como para ânions analisados.

Algumas características analíticas do método de separação, como os limites de detecção e quantificação, resolução de pico, sensibilidades e mobilidades de cada íon, são sumarizadas na Tabela 20.

Tabela 20. Características analíticas do método proposto.

Analitos	LD ^A (mg L ⁻¹)	LD ^A (mol L ⁻¹)	LQ ^B (mg L ⁻¹)	LQ ^B (mol L ⁻¹)	Sensibilidade (V min mg L ⁻¹)	Mobilidade (10 ⁻⁸ m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	R ^C
Cl ⁻	0,06	1,7 x 10 ⁻⁶	0,20	5,6 x 10 ⁻⁶	1,38 ± 0,04	5,73	-
NO ₃ ⁻	0,08	1,3 x 10 ⁻⁶	0,27	4,4 x 10 ⁻⁶	0,72 ± 0,02	5,42	1,8
SO ₄ ²⁻	0,08	8,3 x 10 ⁻⁷	0,27	2,8 x 10 ⁻⁶	1,02 ± 0,03	5,18	1,6
NH ₄ ⁺	0,12	6,7 x 10 ⁻⁶	0,40	2,2 x 10 ⁻⁵	0,22 ± 0,01	5,05	-
K ⁺	0,18	4,6 x 10 ⁻⁶	0,60	1,5 x 10 ⁻⁵	0,10 ± 0,01	4,69	3,6
Na ⁺	0,13	5,6 x 10 ⁻⁶	0,43	1,9 x 10 ⁻⁵	0,13 ± 0,01	3,84	10,6
Ca ²⁺	0,14	3,5 x 10 ⁻⁶	0,47	1,2 x 10 ⁻⁵	0,15 ± 0,01	3,49	5,3
Mg ²⁺	0,14	5,8 x 10 ⁻⁶	0,47	1,9 x 10 ⁻⁵	0,23 ± 0,01	3,36	2,1

^A Limite de detecção (SNR = 3); ^B limite de quantificação (SNR = 10), ^C Resolução entre o pico correspondente e o pico anterior. SNR: razão sinal-ruído.

Em resumo, o tratamento das amostras de álcool combustível, que envolveu a simples evaporação do etanol e redissolução em água desionizada, foi imprescindível para que se obtivesse precisão e exatidão para a determinação dos íons inorgânicos regulamentados pela ANP (página 19, seção 1.1) além dos demais. A concentração de sulfato encontrado por outros autores [193] em diferentes amostras de álcool combustível variou de 0,36 a 1,31 mg L⁻¹ enquanto que a de cloreto foi inferior a 0,064 mg L⁻¹. O conteúdo de sódio determinado por fotometria de chama variou de 0,2 a 1,1 mg L⁻¹ [191,192].

CAPÍTULO 4

4. Conclusões

Este projeto de pesquisa previa inicialmente o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para as determinações de metais pesados em gasolina, óleo diesel, gás e álcool. No decorrer dos trabalhos, alguns destes aspectos (gasolina e gás) não foram contemplados. No entanto, muito mais foi realizado.

Ao longo de pouco mais de três anos de trabalho no tema, foi possível examinar muitos aspectos de interesse na área de combustíveis. Um universo de amostras bastante amplo (petróleo, óleo lubrificante, óleo diesel e álcool combustível), de estratégias para o preparo destas amostras (digestões assistida por microondas) e de técnicas de análise (redissolução potenciométrica a corrente constante e por agente químico oxidante, voltametria de redissolução anódica e eletroforese capilar) para a determinação de várias espécies (cobre, mercúrio, chumbo, zinco, sódio, potássio, cálcio, nitrato, cloreto e sulfato) foi avaliado, sendo que soluções alternativas para as análises foram encontradas.

Métodos de decomposição de amostras de petróleo, óleos lubrificantes, óleo diesel e óleos combustíveis em diferentes fornos de microondas foram desenvolvidos. Estes métodos apresentam diferentes características que permitiram a adequação da melhor técnica eletroquímica de detecção. O forno de microondas com cavidade é recomendado quando um analito volátil é foco de estudo (neste caso, o mercúrio), enquanto que o forno com radiação focalizada permite o emprego de maiores massas de amostra diminuindo ainda mais o limite de detecção do método. Eletrodos de ouro foram aplicados com sucesso para a determinação de mercúrio e cobre nos digeridos, sendo que a redissolução potenciométrica a corrente constante foi a técnica que apresentou maior sensibilidade e melhores limites de detecção (104 ng g^{-1} para Hg empregando forno com cavidade, e 15 e 98 ng g^{-1} para Cu quando as amostras foram digeridas por microondas com radiação focalizada e com cavidade, respectivamente). A mesma técnica não conferiu bons resultados para chumbo sobre eletrodos de ouro. Dessa forma, eletrodos de filme de mercúrio foram utilizados e seu potencial explorado com sucesso para determinar não só chumbo como zinco nos digeridos pela técnica de redissolução potenciométrica empregando o oxigênio dissolvido como agente de redissolução. Interferências da matriz que foram observadas sobre os eletrodos de ouro mesmo após a decomposição das

amostras, não foram verificadas quando eletrodos de filme de mercúrio foram usados. Como o forno com radiação focalizada permitiu melhora no limite de detecção dos analitos por empregar maiores massas de amostra, chumbo e zinco foram determinados nos digeridos resultantes deste forno.

A utilização de banhos ultrassônicos, aparelhos acessíveis a qualquer laboratório, para o desenvolvimento de método de extração de metais de óleos lubrificantes para a fase aquosa foi descrita. O aumento considerável da frequência analítica em vista da possibilidade de tratar dezenas de amostras simultaneamente no mesmo banho torna o método bastante interessante para aplicações em laboratórios de análise de rotina. A implementação de métodos de extração auxiliados por ultra-som também trouxe vantagens no sentido de que todo o procedimento foi executado nas condições ambientes de temperatura e pressão, oferecendo maior segurança para o analista. Neste caso, a voltametria de redissolução anódica de onda-quadrada foi usada para a determinação simultânea de cobre e chumbo usando eletrodos de ouro. Como nenhuma interferência de matéria orgânica residual foi verificada durante as determinações, eletrodos de filme de mercúrio não foram aplicados neste método.

A exatidão de todas as determinações de cobre, chumbo e zinco nas amostras de óleo lubrificante, óleo diesel e petróleo foi avaliada por meio de análises feitas em paralelo pela técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

O desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação direta de cobre e chumbo em álcool combustível mais uma vez evidenciou as vantagens dos métodos voltamétricos de redissolução quando uma análise de elementos ao nível de traço é exigida. A voltametria de redissolução anódica em eletrodo comercial de ouro foi empregada para a determinação simultânea de cobre e chumbo. A sensibilidade do sinal voltamétrico de chumbo foi mais afetada pelo meio etanólico, sendo necessário o emprego de tempos de deposição acima de 10 minutos para alcançar a faixa de concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. O conteúdo de cobre nas amostras de álcool combustível estava na faixa de 10 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, dentro do valor limite estabelecido pela ANP.

A eletroforese capilar foi eficaz na separação e determinação de íons inorgânicos em álcool combustível. As amostras passaram por rápido pré-tratamento, evaporação do etanol e redissolução, que permitiu que as análises fossem realizadas com grande grau de

reprodutibilidade. Os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- foram encontrados nas amostras de álcool combustível dentro da faixa de concentração que atende à norma da ANP.

A redução de custos de análise é uma marca em todas as metodologias desenvolvidas neste projeto. As técnicas eletroanalíticas por si só requerem instrumentação considerada de baixo custo. O emprego de células eletroquímicas e eletrodos de ouro descartáveis, eletrodo de referência miniaturizado de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ e o equipamento de eletroforese capilar construído no próprio laboratório conferem um elevado grau de versatilidade para a realização dos estudos aqui descritos. A redução de volumes de reagentes e amostras com conseqüente redução de rejeitos químicos também foi fator de destaque nas metodologias propostas.

Metodologias para a análise de traços e ultra-traços de metais (e também de outros elementos) em gasolina e gás natural são temas a serem desenvolvidos no futuro por nosso grupo de pesquisa.

Perspectivas

Este trabalho abriu várias perspectivas de estudos para o desenvolvimento de métodos mais simples de preparo de amostras.

A utilização de banhos ultrassônicos para a extração de analitos de matrizes orgânicas para posterior determinação em meio aquoso pode ser estendida para diversas amostras e analitos. Parâmetros como a geometria e forma dos tubos onde se promove o preparo das amostras, a adição de surfactantes na água do banho para o aumento de eficiência de propagação das ondas mecânicas do ultra-som e ainda a associação de aquecimento (controle de temperatura adicional em alguns banhos ultrassônicos), são parâmetros que podem ser avaliados em função da eficiência de um processo de extração ou digestão.

Adicionalmente, o emprego de uma sonda ultrassônica com fonte de energia variável de maior potência permite o desenvolvimento de métodos ainda mais rápidos de preparo de amostras. O acoplamento da mesma sonda ultrassônica a uma célula eletroquímica (sonoeletroanálise, descrita no capítulo 1, seção 1.2.3) para a determinação por técnicas eletroquímicas de redissolução e extração ultrassônica simultaneamente pode ser aplicado nas amostras de petróleo, óleos lubrificante e diesel.

A ANP regulamenta a presença de íons inorgânicos não só em álcool combustível, mas também em petróleo, óleo diesel, gasolina entre outros. Métodos de preparo de amostras eficazes que permitiam a extração destes íons para a fase aquosa, livre de compostos orgânicos residuais e sem o emprego de meios fortemente ácidos ou básicos, são de grande interesse para o emprego da eletroforese capilar, técnica que apresentou elevada potencialidade para a determinação de íons (rapidez, redução de volumes de amostras e reagentes além do baixo custo dos capilares e instrumentação, em comparação à tradicional cromatografia de íons).

Os conhecimentos adquiridos no decorrer do presente estudo sugerem que para gasolina é possível realizar o tratamento das amostras em fornos de microondas (sistema fechado). Para quantificar traços e ultra-traços de metais em gás, o desafio maior é encontrar uma forma eficiente de coleta destas espécies. Colunas contendo sílica modificada com ouro são altamente eficientes para reter mercúrio e poderão vir a ser exploradas. Para outros metais, outras formas de coleta deverão ser buscadas.

Apêndice – Trabalhos em paralelo

A experiência adquirida no desenvolvimento deste projeto permitiu a resolução de outros problemas analíticos, empregando métodos semelhantes aos descritos no texto. Algumas das metodologias desenvolvidas podem ser consideradas perspectivas do momento em que se desenvolviam as metodologias referentes a esta tese. Tais perspectivas foram concretizadas durante o desenvolvimento desta tese e são apresentadas a seguir.

A técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante em CDtrodo de ouro foi aplicada para a determinação de mercúrio em baixíssimas concentrações (ng L^{-1}) em águas naturais [196]. A decomposição de matéria orgânica presente nas amostras por irradiação ultra-violeta não foi necessária, uma vez que não se verificou fenômenos de passivação do eletrodo. A exatidão do método foi avaliada por meio da análise de um material de referência certificado (NIST 1640), ao qual mercúrio foi previamente adicionado, uma vez que este material não possuía em sua composição o metal, mas conferiu uma matriz de referência também analisada em outros trabalhos.

A mesma técnica foi empregada com sucesso na determinação de mercúrio em amostras de pescados. Estas foram previamente digeridas em forno de microondas em sistema fechado, para evitar perdas do mercúrio por volatilização. Estudos de recuperação foram realizados, comprovando que não houve perda de mercúrio, e análise de um material de referência certificado (*fish fresh homogenate* (MA-A-2) *International Atomic Energy Agency*) avaliou a exatidão do método. O método foi aplicado para 9 espécies de pescados, sendo que no cação, o conteúdo de mercúrio foi superior ao limite estabelecido pela legislação brasileira [197].

O emprego do banho ultrassônico na presença da mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc} e H_2O_2 foi aplicado para a resolução de outros dois problemas analíticos: a determinação de mercúrio em urina [198] e de zinco em água de coco [199]. Ambos os métodos empregaram a mistura oxidante em menor proporção do que foi empregada nesta tese para a extração de metais de óleos lubrificantes. Diferentemente dos óleos, amostras teoricamente menos complexas (urina e água de coco) foram tratadas por este procedimento. A intenção nestes casos foi a decomposição da matéria orgânica presente nas amostras para liberação dos respectivos metais das diferentes matrizes. Mercúrio em urina

pré-tratada em ultra-som foi determinado por redissolução potenciométrica a corrente constante em eletrodo de ouro, similarmente às determinações de mercúrio descritas no texto. O método teve sua exatidão avaliada pela análise do material de referência certificado NIST SRM 2670 (*Toxic Metals in Freeze-Dried Urine*). Zinco em água de coco pré-tratada em ultra-som foi determinado por redissolução potenciométrica (oxigênio dissolvido como agente de redissolução) em eletrodo de filme de mercúrio. Os resultados obtidos com o método proposto foram comparados com os da análise por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, ficando demonstrado haver um elevado grau de concordância entre ambos.

Com intuito de estudar a aplicação da sonoeletroanálise (acoplamento de uma sonda ultrassônica e análise por redissolução), este pós-graduando trabalhou por seis meses no laboratório do Prof. Richard Compton visando o desenvolvimento de metodologias para a determinação de metais em petróleo e produtos derivados, seguindo a linha desta tese. Diante do problema analítico proposto no projeto de seis meses de duração, o Prof. Compton propôs a realização de experimentos prévios utilizando técnicas alternativas à sonoeletroquímica. Estes experimentos consistiam no estudo voltamétrico de interfaces líquido | líquido imiscíveis, com intuito de investigar reações eletroquímicas em sistemas bifásicos. Para tal, um método alternativo aos métodos tradicionais para o estudo eletroquímico de interfaces líquido | líquido foi utilizado. Este método propõe a imobilização de microgotas de óleo (querosene ou gasolina), contendo um composto eletroativo (metil-ciclopentadienil manganês(I) tricarbonila, aditivo de gasolinas européias) solúvel nesta fase orgânica, sobre a superfície de um eletrodo que posteriormente é imerso em uma solução aquosa contendo eletrólito, onde são também imersos os eletrodos de referência e auxiliar [200]. Estudo semelhante foi realizado com tetrafenilporfirina de ferro(III) em microgotas de benzonitrila [201].

Referências

- [1] J. Beens, U.A.Th. Brinkman, Trends Anal. Chem. 19 (2000) 260.
- [2] E.W. Baker, S.E. Palmer, The Porphyrins, Vol. 1, D. Dolphin Ed Academic Press, New York, 1978 (Chapter 11, pp 486-552).
- [3] A. Doukkali, A. Saoiabi, A. Zrineh, M. Hamad, M. Ferhat, J.M. Barbe, R. Guillard, Fuel 81 (2002) 467.
- [4] O.I. Milner, J.R. Glass, J.P. Kirchner, A.N. Yurick, Anal. Chem. 24 (1952) 1728.
- [5] Y. Zeng, J.A. Seeley, T.M. Dowling, P.C. Uden, M.Y. Khuhawar, J. Chromatogr. 15 (1992) 669.
- [6] H.M. Al-Swaidan, Talanta 43 (1996) 1313.
- [7] M.Y. Khuhawar, S.N. Lanjwani, Talanta 43 (1996) 767.
- [8] J.H. Karchmer, E.L. Gunn, Anal. Chem. 24 (1952) 1733.
- [9] S.M. Wilhelm, N.S. Bloom, Fuel Proc. Technol. 63 (2000) 57.
- [10] <http://www.atsdr.cdc.gov/> ou <http://www.lef.org/protocols/prtcl-156.shtml>, último acesso em janeiro de 2006.
- [11] *Mercury Study Report to Congress*, Volume II: An Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions in the United States, US Environmental Protection Agency, December 1997; EPA-452/R-97-004.
- [12] *Mercury Study Report to Congress*, Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment, US Environmental Protection Agency, December 1997; EPA-452/R-97-004.
- [13] N.S. Bloom, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 438.
- [14] Emergency planning and community right-to-know act – sect 313; guidance for reporting toxic chemicals: mercury and mercury compounds category, US Environmental Protection Agency, August 2000 FINAL; EPA-260-B-01-004.

- [15] <http://www.24horasnews.com.br/>, por Sonia Corina Hess em 05 de outubro de 2003, último acesso em janeiro de 2006.
- [16] Portaria ANP N° 309 de 27 de dezembro de 2001, acesso pelo website <http://www.anp.gov.br/portarias>, último acesso em janeiro de 2006.
- [17] Portaria ANP N° 310 de 27 de dezembro de 2001, acesso pelo website <http://www.anp.gov.br/portarias>, último acesso em janeiro de 2006.
- [18] W. Jambers, V. Dekov, R. Van Grieken, *Sci. Total Environ.* 256 (2000) 133.
- [19] E. Vassileva, V. Velez, C. Daiev, T. Stoichev, M. Martin, D. Robin, W. Haerdi, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 78 (2000) 159.
- [20] B.G. Rawlins, T.R. Lister, A.C. Mackenzie, *Environ. Geol.* 42 (2002) 612.
- [21] B. Herut, M. Nimmo, A. Medway, R. Chester, M.D. Krom, *Atmosph. Environ.* 35 (2001) 803.
- [22] A. Elik, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82 (2002) 37.
- [23] M.A. Palácios, M. Gómez, M. Moldovan, B. Gómez, *Microchem. J.* 67 (2000) 105.
- [24] H.P. König, R.F. Hertel, W. Koch, G. Rosner, *Atmosph. Environ. A* 26 (1992) 741.
- [25] M. Moldovan, M.M. Gómez, M.A. Palácios, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 14 (1999) 1163.
- [26] B. Gómez, M. Gómez, J.L. Sanchez, R. Fernandez, M.A. Palácios, *Sci. Total Environ.* 169 (2001) 131.
- [27] M.E. Kylander, S. Rauch, G.M. Morrison, K. Andam, *J. Environ. Monitor.* 5 (2003) 91.
- [28] F. Alt, H.R. Eschnauer, B. Mergler, J. Messerschmidt, G. Tolg, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 1013.
- [29] M. Schwarzer, M. Schuster, R. von Hentig, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 240.
- [30] M.S. Fragueiro, F. Alava-Moreno, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 215, e referências citadas.
- [31] C. Colmenares, S. Deutsch, C. Evans, A.J. Nelson, L.J. Terminello, J.G. Reynolds, J.W. Roos, I.L. Smith, *App. Surf. Sci.* 151 (1999) 189.
- [32] D.J. Butcher, A. Zybin, M.A. Bolshov, K. Niemax, *Anal. Chem.* 71 (1999) 5379.

- [33] S. Audrey, L. Takser, M. Andre, S. Martin, M. Donna, S. Genevieve, B. Philippe, H. Georgette, H. Guy, *Sci. Total Environ.* 290 (2002) 157.
- [34] http://www.epa.gov/otaq/regs/fuels/additive/mmt_cmts.htm, último acesso em janeiro de 2006.
- [35] T.D. Saint’Pierre, L.F. Dias, S.M. Maia, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 551.
- [36] T.D. Saint’Pierre, L.F. Dias, D. Pozebon, R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, B. Whelz, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1991.
- [37] M.N.M. Reyes, R.C. Campos, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 615.
- [38] R.C. Campos, H.R. dos Santos, P. Grinberg, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 15.
- [39] Portaria ANP N° 2 de 16 de janeiro de 2002, acesso pelo website <http://www.anp.gov.br/portarias>, último acesso em janeiro de 2006.
- [40] <http://www.cetesb.sp.gov.br/>, último acesso em janeiro de 2006.
- [41] http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/pem01.htm, último acesso em janeiro de 2006.
- [42] A.D. Jorgensen, J.R. Sletter, *Anal. Chem.* 54 (1982) 381.
- [43] J.C. Moreira, Y. Gushikem, *Anal. Chim. Acta* 176 (1985) 263.
- [44] D.B. Taylor, R.E. Synovec, *Talanta* 40 (1993) 495.
- [45] E.J. Ekanem, J.A. Lori, S.A. Thomas, *Talanta* 44 (1997) 2103.
- [46] J. Zieba-Palus, *Forensic Sci. Int.* 91 (1998) 171.
- [47] J. Zieba-Palus, P. Koscielniak, *Forensic Sci. Int.* 112 (2000) 81.
- [48] G.C. Baker, I.L. Jenkins, *Analyst* 77 (1952) 685.
- [49] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 1994, VCH.
- [50] J. Wang, B. Tian, Jianyan Wang, J. Lu, C. Olsen, C. Yarnitzky, K. Olsen, D. Hammerstrom, W. Bennett, *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 429.
- [51] C.M.A. Brett, *Electroanalysis* 11 (1999) 1013.
- [52] D. Jagner, A. Granelli, *Anal. Chim. Acta* 83 (1976) 19.

- [53] D. Jagner, M. Josefson, S Westerlund, K. Aren, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1406.
- [54] P. Ostapczuk, *Clin. Chem.* 38 (1992) 1995.
- [55] D. Jagner, M. Josefson, S Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 155.
- [56] D. Jagner, S Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 159.
- [57] C. Marin, P. Ostapczuk, *Fresenius J. Anal. Chem.* 343 (1992) 881.
- [58] Y. Li, F. Wahdat, R. Neeb, *Fresenius J. Anal. Chem.* 251 (1995) 678.
- [59] D. Jagner, L. Renman, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* 267 (1992) 165.
- [60] F. Wahdat, S. Hinkel, R. Neeb, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1993) 393.
- [61] J.L. Guiñón, R. Grima, *Analyst* 113 (1989) 613.
- [62] M. Stadlober, K. Kalcher, G. Raber, *Electroanalysis* 9 (1997) 225.
- [63] P.C. Lai, K.W. Fung, *Analyst* 103 (1978) 1244.
- [64] S.B. Adeloju, A.M. Bond, M.H. Briggs, *Anal. Chim. Acta* 164 (1984) 181.
- [65] T.R. Williams, D.R. Foy, C. Denson, *Anal. Chim. Acta* 75 (1975) 250.
- [66] R.M. Tripathi, R. Raghunath, V.N. Sastry, T.M. Krishnamoorthy, *Sci. Total Environ.* 227 (1999) 229.
- [67] S.M. Pyle, J. M. Nocerino, S.N. Deming, J.A. Palasota, J.M. Palasota, E.L. Miller, D.C. Hillman, C.A. Kuharic, W.H. Cole, P.M. Fitzpatrick, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 204.
- [68] M. Turunen, S. Peraniemi, M. Ahlgren, H. Westerholm, *Anal. Chim. Acta* 311 (1995) 85.
- [69] P. K. Tamrakar, K. S. Pitre, *Bull. Electrochem.* 18 (2002) 35.
- [70] M.H. Pournaghi-Azar, A.H. Ansary-Fard, *Talanta* 46 (1998) 607.
- [71] F. Lo Coco, L. Ceccon, L. Ciralo, V. Novelli, *Food Control* 14 (2003) 55.
- [72] G. Dugo, L. La Pera, A. Bruzzese, T.M. Pellicano, V. Lo Turco, *Food Control* 17 (2006) 146.
- [73] E. Szlyk, A. Szydłowska-Czeriak, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 4064.
- [74] G. Dugo, L. La Pera, A. Bruzzese, V. Lo Turco, E. Mavrogeni, M. Alfa, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 3722.

- [75] I. Karadjova, S. Girousi, E. Iliadou, I. Stratis, *Mikrochim. Acta* 134 (2000) 185.
- [76] M. Kopanica, V. Stara, *Electroanalysis* 3 (1991) 925.
- [77] L. Danielsson, D. Jagner, M. Josefson, S. Weterlund, *Anal. Chim. Acta* 127 (1981) 147.
- [78] P. Mader, J. Szakova, E. Curdova, *Talanta* 43 (1996) 521.
- [79] J.L. Luque-García, M.D.L. de Castro, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 90.
- [80] Q. Jin, F. Liang, H. Zhang, L. Zhao, Y. Huan, D. Song, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 479.
- [81] J.L. Luque-García, M.P da Silva, *Trends Anal. Chem.* 16 (1997) 16.
- [82] J. A. Nóbrega, L.M. Costa, D.M. Santos, *Analytica* 1 (2002) 32.
- [83] <http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/>, último acesso em janeiro de 2006.
- [84] J.A. Nóbrega, L.C. Trevizan, G.C.L. Araújo, A.R.A. Nogueira, *Spectrochim. Acta B* 557 (2002) 1855.
- [85] M. Bettinelli, S. Spezia, U. Baroni, G. Bizarri, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 10 (1995) 555.
- [86] T. Wondimu, W. Goessler, K.J. Irgolic, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 35.
- [87] C. Sanz-Segundo, M.P. Hernandez-Artiga, J.L. de Cisneros, D. Bellido-Milla, I. Naranjo-Rodriguez, *Mikrochim. Acta* 132 (1999) 89.
- [88] C. Sanz-Segundo, J.L. de Cisneros, M.P. Hernandez-Artiga, I. Naranjo-Rodriguez, D. Bellido-Milla, *Bull. Electrochem.* 18 (2002) 165.
- [89] P. Schramel, S. Hasse, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 794.
- [90] L. Dunemann, M. Meinerling, *Fresenius J. Anal. Chem.* 342 (1992) 714.
- [91] G. Sanna, M.I. Pilo, P.C. Piu, A. Tapparo, R. Seeber, *Anal. Chim. Acta* 415 (2000) 165.
- [92] L.M. Costa, F.V. Silva, S.T. Gouveia, A.R.A. Nogueira, J.A. Nóbrega, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 1981.
- [93] J.H. Liu, R.E. Sturgeon, S.N. Willie, *Analyst* 120 (1995) 1905.
- [94] R.D. Rowe, *Anal. Chem.* 37 (1965) 368.
- [95] D. Liederma, J.R. Glass, *Microchem. J.* 10 (1966) 211.

- [96] R.N. Wheatley, R.J. Barger, *Hydrocarb. Proces.* 47 (1968) 133.
- [97] E. Kunkel, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 285 (1972) 337.
- [98] E. Kunkel, F. Umland, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 288 (1977) 273.
- [99] E.D. Erber, L. Quick, J. Roth, K. Cammann, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 420.
- [100] E.D. Erber, L. Quick, F. Winter, J. Roth, K. Cammann, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 502.
- [101] K. Hoppstock, M. Michulitz, *Anal. Chim. Acta* 350 (1997) 135.
- [102] L. Liang, M. Horvat, P. Danilchik, *Sci. Total Environ.* 187 (1996) 57.
- [103] L. Liang, S. Lazoff, M. Horvat, E. Swain, J. Gilkeson, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 8.
- [104] S.P. Osborne, *App. Spectrosc.* 44 (1990) 1044.
- [105] L. Liang, M. Horvat, V. Fajon, N. Pronsenc, H. Li, P. Pang, *Energy Fuels* 17 (2003) 1175.
- [106] F. Lo Coco, P. Monotti, S. Rizzotti, L. Ceccon, *Anal. Chim. Acta* 386 (1999) 41.
- [107] P. K. Tamrakar, K. S. Pitre, *Bull. Electrochem.* 16 (2000) 537.
- [108] L. La Pera, S. Lo Curto, A. Visco, G. Dugo, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2002) 3090.
- [109] L. La Pera, M. Saitta, G. Di Bella, G. Dugo, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2003) 1125.
- [110] L. La Pera, R. Lo Curto, G. Di Bella, G. Dugo, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 5084.
- [111] T.G. Díaz, A. Guiberteau, M.D.L. Soto, J.M. Ortiz, *Food Chem.* 96 (2006) 156.
- [112] G. Dugo, L. La Pera, G.L. La Torre, D. Giuffrida, *Food Chem.* 87 (2004) 639.
- [113] G. Dugo, L. La Pera, D. Pollicino, M. Saitta, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 5598.
- [114] G. Dugo, L. La Pera, D. Giuffrida, F. Salvo, V. Lo Turco, *Food Chem.* 88 (2004) 135.
- [115] G. Dugo, L. La Pera, V. Lo Turco, R.M. Palmieri, M. Saitta, *Food Chem.* 93 (2005) 703.
- [116] G. Dugo, L. La Pera, V. Lo Turco, D. Giuffrida, S. Restuccia, *Food Addit. Contamin.* 21 (2004) 649.
- [117] P. Laukkanen, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 693.

- [118] V. Camel, Trends Anal. Chem. 19 (2000) 229.
- [119] H. Lachas, R. Richaud, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti, Rapid Commun. Mass Spectrom. 14 (2000) 335.
- [120] J.J. Morales-Riffo, P. Richter, Anal. Bioanal. Chem. 380 (2004) 129.
- [121] B. Pérez-Cid, I. Lavilla, C. Bendicho, Anal.Chim. Acta 378 (1999) 201.
- [122] B. Pérez-Cid, A.F. Alborés, E.F. Gómez, E.F. López, Anal.Chim. Acta 431 (2001) 209.
- [123] A.M. González, R.M. Barnes, Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 255.
- [124] S. Zhang, A. Lu, X. Shan, Z. Wang, S. Wang, Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 942.
- [125] R. Rodil, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, M. Abuín, R. Cela, J. Chromatogr. A 963 (2002) 313.
- [126] M. Monperrus, R.C.R. Martin-Doimeadios, J. Scancar, D. Amouroux, O.F.X. Donard, Anal. Chem. 75 (2003) 4095.
- [127] S. Hirata, H. Toshimitsu, Anal. Bioanal. Chem. 383 (2005) 454.
- [128] M.J. Ruiz-Chancho, R. Sabé, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, P. Thomas, Microchim. Acta 151 (2005) 241.
- [129] J.L. Capelo, C. Maduro, C. Vilhena, Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 225.
- [130] F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, Trends Anal. Chem. 22 (2004) 644.
- [131] J.L. Luque-García, M.D.L. de Castro, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 41.
- [132] S.J. Doktycz, K.S. Suslick, Science 247 (1990) 1067.
- [133] A. Marin, A. López-González, C. Barbas, Anal. Chim. Acta 442 (2001) 305.
- [134] R. Al-Merey, M.S. Al-Masri, R. Bozou, Anal. Chim. Acta 452 (2002) 143.
- [135] K. Ashley, R.N. Andrews, L. Cavazos, M. Demange, J. Anal. Atom. Spectrom. 16 (2001) 1147.
- [136] A. Elik, Talanta 66 (2005) 882.
- [137] K. Ashley, Electroanalysis 7 (1995) 1189.

- [138] S.C.C. Arruda, A.P.M. Rodríguez, M.A.Z. Arruda, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 470.
- [139] C.C. Nascentes, M. Korn, M.A.Z. Arruda, *Microchem. J.* 69 (2001) 37.
- [140] M. Liva, R. Muñoz-Olivas, C. Câmara, *Talanta* 51 (2000) 381.
- [141] E.A. Zakharova, V.I. Deryabina, G.B. Slepchenko, *J. Anal. Chem.* 60 (2005) 503.
- [142] A. El Azouzi, M.L. Cervera, M. de la Guardia, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 533.
- [143] P.N. Bangroo, C.R. Jagga, H.C. Arora, G.N. Rao, *Atom. Spectrosc.* 16 (1995) 118.
- [144] A. Fontana, C. Braekman-Danheux, C.G. Jung, *Fuel Process. Technol.* 502 (1996) 107.
- [145] L. Amoedo, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 14 (1999) 1221.
- [146] S. Mamba, B. Kratochvil, *Intern. J. Anal. Chem.* 60 (1995) 295.
- [147] R.M. García-Rey, R. Quiles-Zafra, M.D.L. de Castro, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 316.
- [148] H. Méndez, F. Alava, I. Lavilla, C. Bendicho, *Anal. Chim. Acta* 452 (2002) 217.
- [149] E.C. Lima, F. Barbosa, F.J. Krug, M.M. Silva, M.G.R. Vale, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 15 (2000) 995.
- [150] J.L. Capelo, A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, *Talanta* 50 (1999) 905.
- [151] J. Ruiz-Jiménez, J.L. Luque-García, M.D.L. de Castro, *Anal. Chim. Acta* 480 (2003) 231.
- [152] A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 451.
- [153] A.V. Filgueiras, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, *Talanta* 53 (2000) 433.
- [154] I. Lavilla, B. Perez-Cid, C. Bendicho, *Intern. J. Anal. Chem.* 72 (1998) 47.
- [155] J.L. Luque-García, M.D.L. de Castro, *Analyst* 127 (2002) 1115.
- [156] A. Marin, A. López-González, C. Barbas, *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) 305.
- [156] M.I. Saleh, M.S. Jab, I.A. Rahman, S. Norasiah, *Analyst* 116 (1991) 743.
- [157] G. Wibetoe, D.T. Takuwa, W. Lund, G. Saluwa, *Fresenius J. Anal. Chem.* 363 (1999) 46.
- [158] C. Colombo, C.M.G. van den Berg, *Intern. J. Anal. Chem.* 71 (1998) 1.
- [159] K.B. Olsen, J. Wang, R. Setlagil, J. Lu, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 2074.

- [160] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, G.H.W. Sanders, J. Booth, J. Phys. Chem. 98 (1998) 12410.
- [161] N.A. Madigan, T.J. Murphy, J.M. Fortune, C.R.S. Hagan, L.A. Coury Jr., Anal. Chem. 67 (1995) 2781.
- [162] C.E. Banks, R.G. Compton, Analyst 129 (2004) 678.
- [163] C.E. Banks, R.G. Compton, Electroanalysis 15 (2003) 329
- [164] A.J. Saterlay, R.G. Compton, Fresen. J. Anal. Chem. 367 (2000) 308.
- [165] A.N. Blythe, R.P. Akkermans, R.G. Compton, Electroanalysis 12 (2000) 16.
- [166] L. Angnes, E.M. Richter, M.A. Augelli, G.H. Kume, Anal. Chem. 72 (2000) 5503.
- [167] E.M. Richter, M.A. Augelli, S. Magarotto, L. Angnes, Electroanalysis 13 (2001) 760.
- [168] E.M. Richter, M.A. Augelli, G.H. Kume, R.N. Mioshi, L. Angnes, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 444.
- [169] E.M. Richter, J.J. Pedrotti, L. Angnes, Electroanalysis 15 (2003) 1871.
- [170] J.J. Pedrotti, L. Angnes, I.G.R. Gutz, Electroanalysis 8 (1996) 673.
- [171] C.C. Nascentes, M. Korn, C.S. Souza, M.A.Z. Arruda, J. Braz. Chem. Soc. 12 (2001) 57.
- [172] R.D. Riso, M. Waeles, P. Monbet, C.J. Chaumery, Anal. Chim. Acta 410 (2000) 97.
- [173] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry – The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [174] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998.
- [175] A.M. Green, A.C. Clark, G.R. Scollary, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 711.
- [176] C. Marin, P. Ostapczuk, Fresenius J. Anal. Chem. 343 (1992) 881.
- [177] N.Y. Stozhko, L.I. Kolyadina, J. Anal. Chem. 60 (2005) 1015.
- [178] G. Dugo, L. La Pera, T.M. Pallicano, G. Di Bella, M. D’Imperio, Food Chem. 91 (2005) 355.
- [179] A.I. Kamenev, M.A. Kovalenko, J. Anal. Chem. 55 (2000) 594.

- [180] M.F. de Oliveira, A.A. Saczk, L.L. Okumura, N.R. Stradiotto, *Eclet. Quim.* 27 (2002) 153.
- [181] M.F. de Oliveira, A.A. Saczk, L.L. Okumura, A.P. Fernandes, M. de Moraes, N.R. Stradiotto, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 135.
- [182] A.P. de Oliveira, M. de Moraes, J.A.G. Neto, E.C. Lima, *Atom. Spectrosc.* 23 (2000) 39.
- [183] A.P. de Oliveira, M. de Moraes, J.A.G. Neto, E.C. Lima, *Atom. Spectrosc.* 23 (2002) 190.
- [184] T.S. Pierre, R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, *Microchem. J.* 75 (2003) 59.
- [185] T.D. Saint’Pierre, T.A. Maranhão, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 605.
- [186] C. Pesco, E.A. de Campos, C.M.M. Costa, *Mikrochim. Acta* 127 (1997) 229.
- [187] L.A.M. Gomes, P.M. Padilha, J.C. Moreira, N.L.D. Filho, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 494.
- [188] P.S. Roldan, I.L. Alcantara, G.R. Castro, J.C. Rocha, C.C.F. Padilha, P.M. Padilha, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 574.
- [189] I.L. Alcantara, R.P. dos Santos, M.A.L. Margionte, G.R. Castro, C.C.F. Padilha, A.D. Florentino, P.D. Padilha, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 366.
- [190] E.L da Silva, D. Budziak, E. Carasek, *Anal. Lett.* 37 (2004) 1909.
- [191] L.F. Almeida, V.L. Martins, E.C. Silva, P.N.T. Moreira, M.C.U. Araújo, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 249.
- [192] A.P. Oliveira, L.L. Okumura, J.A.G. Neto, M. Moraes, *Eclet. Quim.* 27 (2002) 285.
- [193] E.A. Pereira, A. Stevanato, A.A. Cardoso, M.F.M. Tavares, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 178.
- [194] F.R. Rocha, J.A.F. da Silva, C.L. do Lago, A. Fornaro, I.G.R. Gutz, *Atmosph. Environ.* 37 (2003) 105.
- [195] J.A.F. da Silva, N.L. Ricelli, A.Z. Carvalho, C.L. do Lago, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 265.

- [196] M.A. Augelli, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, A.G. Junior, L. Angnes, *Electroanalysis* 17 (2005) 755.
- [197] M.A. Augelli, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, M.I. Cantagallo, L. Angnes, *Food Chem.* (no prelo).
- [198] R.A.A. Munoz, F.S. Felix, M.A. Augelli, T. Pavesi, L. Angnes, *Anal. Chim. Acta* 571 (2006) 93.
- [199] R.A.A. Munoz, M. Kolbe, R.C. Siloto, P.V. Oliveira, L. Angnes, *J. Braz. Chem. Soc.* (no prelo).
- [200] R.A.A. Munoz, C.E. Banks, T.J. Davies, L. Angnes, R.G. Compton, *Electroanalysis* 18 (2006) 621.
- [201] R.A.A. Munoz, C.E. Banks, T.J. Davies, L. Angnes, R.G. Compton, *Electroanalysis* 18 (2006) 649.

Curriculum Vitae

DADOS PESSOAIS

Nome: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Data de nascimento: 01/11/1980

Local de nascimento: São Paulo

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Ensino Fundamental e Médio

Escola São Vicente de Paulo, São Paulo – 1997.

Graduação

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2001.

Curso: Bacharelado em Química – Atribuições tecnológicas.

Pós-Graduação:

Estágio de doutorado no grupo do Prof. Richard G. Compton.

Theoretical and Physical Chemistry Laboratory, Oxford University, Oxford, Reino Unido.

De 01/03/05 a 31/08/05.

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS INTERNACIONAIS

1. **Munoz RAA**, M. Kolbe, R.C. Siloto, P.V. Oliveira, L. Angnes, *Ultrasound-Assisted Treatment of Coconut Water Samples for Potentiometric Stripping Determination of Zinc*, J. Braz. Chem. Soc. (no prelo).

2. **Munoz RAA**, Felix FS, Augelli MA, Pavesi T, Angnes L, *Fast Ultrasound-Assisted Treatment of Urine Samples for Chronopotentiometric Stripping Determination of Mercury at Gold Film Electrodes*, Anal. Chim. Acta 571(1): 93-98 **2006**.

3. Augelli MA, Munoz RAA, Richter EM, Cantagallo MI, Angnes L, *Analytical procedure for total mercury determination in fishes and shrimps by Chronopotentiometric Stripping Analysis at gold film electrodes after microwave digestion*, Food Chem. (no prelo).

4. **Munoz RAA**, Banks CE, Davies TJ, Angnes L, Compton RG, *The Electrochemistry of Tetraphenyl Porphyrin Iron (III) Within Immobilised Droplets Supported on Platinum Electrodes*, Electroanalysis 18 (6) 649-654 **2006**.

5. **Munoz RAA**, Banks CE, Davies TJ, Angnes L, Compton RG, *Electrochemistry Inside Microdroplets of Kerosene: Electroanalysis of (Methylcyclopentadienyl) Manganese(I) Tricarbonyl(I)*, *Electroanalysis* 18 (6): 621-626 **2006**.
6. **Munoz RAA**, Oliveira PV, Angnes L, *Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: an effective and reliable way for the determination of copper and lead in lubricating oils*, *Talanta* 68 (3): 850-856 **2006**.
7. Richter EM, de Jesus DP, **Munoz RAA**, do Lago CL, Angnes L, *Determination of inorganic ions in coconut waters by capillary electrophoresis*, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (6A): 1134-1139 **2005**.
8. **Munoz RAA**, Silva CS, Correia PRM, Oliveira PV, Angnes L, *Potentiometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils after total digestion in a focused microwave-assisted oven*, *Microchim. Acta* 149 (3-4): 199-204 **2005**.
9. Augelli MA, **Munoz RAA**, Richter EM, Junior AG, Angnes L, *Chronopotentiometric stripping analysis using gold electrodes, an efficient technique for mercury quantification in natural waters*, *Electroanalysis* 17 (9): 755-761 **2005**.
10. **Munoz RAA**, Richter EM, de Jesus DP, do Lago CL, Angnes L, *Determination of inorganic ions in ethanol fuel by capillary electrophoresis*, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (4): 523-526 **2004**.
11. **Munoz RAA**, Angnes L, *Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry*, *Microchem. J.* 77 (2): 157-162 **2004**.
12. **Munoz RAA**, Matos RC, Angnes L, *Gold electrodes from compact discs modified with platinum for amperometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical formulations*, *Talanta* 55 (4): 855-860 **2001**.
13. **Munoz RAA**, Matos RC, Angnes L, *Amperometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations with a flow cell containing gold electrodes from recordable compact discs*, *J. Pharmac. Sci.* 90 (12): 1972-1977 **2001**.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

1. **Munoz RAA**, Angnes L, *Simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils by Anodic Stripping Voltammetry after ultrasonic extraction*. In: 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, 2004.
2. **Munoz RAA**, Nomura CS, Oliveira PV, Angnes L. *Potentiometric stripping analysis for the determination of cadmium, copper, lead and zinc in bovine liver*. In: 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, 2004.

3. **Munoz RAA**, Augelli MA, Richter EM, Angnes L, *Quantification of free and total mercury in natural waters utilizing potentiometric stripping analysis and gold electrodes*. In: 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, 2004.
4. **Munoz RAA**, Agnes L, *Development of an electroanalytical method for copper analysis in ethanol fuel*. In: 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, São Pedro, 2003.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

1. **Munoz RAA**, Davies TJ, Banks CE, Angnes L, Compton RG, *The Electrochemical Reduction of Tetraphenyl Porphyrin Iron (III) within Immobilised Droplets Supported on Platinum Electrodes*. In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Londrina, 2005.
2. Augelli MA, **Munoz RAA**, Richter EM, Angnes L, *Determinação de mercúrio em águas naturais por redissolução cronopotenciométrica em eletrodos de filme de ouro*. In: XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Teresópolis, 2004.
3. **Munoz RAA**, Augelli MA, Cantagallo MI, Angnes L, *Quantificação de mercúrio total em pescado via cronopotenciometria de redissolução usando em eletrodos de filme de ouro*. In: XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Teresópolis, 2004.
4. **Munoz RAA**, Angnes L, *Quantificação de mercúrio em óleos por cronopotenciometria de redissolução em eletrodos de filme de ouro após extração ultrassônica*. In: XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Teresópolis, 2004.
5. **Munoz RAA**, Silva CS, Correia PRM, Oliveira PV, Angnes L, *Determinação de cobre, chumbo e zinco em óleo diesel por redissolução potenciométrica*. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, 2004.
6. **Munoz RAA**, Richter EM, Angnes L. *Quantificação de cátions e ânions em água de coco por eletroforese capilar*. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, 2004.
7. **Munoz RAA**, Silva CS, Correia PRM, Oliveira PV, Angnes L. *Digestão de amostras de óleo lubrificante em forno de microondas focalizadas para a determinação de cobre*. In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2003.
8. **Munoz RAA**, Silva CS, Correia PRM, Oliveira PV, Angnes L. *Digestão de óleos lubrificantes em forno de microondas focalizadas visando a determinação eletroquímica de cobre e chumbo*. In: 12^o Encontro Nacional de Química Analítica, São Luís, 2003.

9. **Munoz RAA**, Richter EM, Jesus DP, Lago CLL, Angnes L, *Determinação de íons inorgânicos em álcool etílico combustível por eletroforese capilar*. In: 12^o Encontro Nacional de Química Analítica, São Luís, 2003.
10. **Munoz RAA**, Matos RC, Angnes L., *Desenvolvimento de metodologia para a quantificação de riboflavina sobre eletrodos de ouro*. In: Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas, 2001.
11. **Munoz RAA**, Matos RC, Angnes L, *Uso de eletrodos de ouro ,modificados com platina obtidos a partir de CDs graváveis para a determinação de ácido ascórbico em formulações farmacêuticas*. In: XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, 2001.
12. **Munoz RAA**, Matos RC, Angnes L, *Sistema amperométrico para determinação de dipirona em formulações farmacêuticas usando eletrodo de ouro a partir de CDs graváveis*. In: 23^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000.