UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação Tecnologia em Química e Bioquímica

SANDRA PATRÍCIA DE ANDRADE MARIANO

SANTOS

**Otimização de métodos para a determinação de
Pb, Si e P em gasolinas
por ICP-OES**

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

24/11/2017

SANDRA PATRÍCIA DE ANDRADE MARIANO
SANTOS

**Otimização de métodos para a determinação de
P, Pb e Si em gasolinas
por ICP-OES**

*Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado Profissional Tecnologia em
Química e Bioquímica, do Instituto de
Química da Universidade de São Paulo,
para obtenção do Título de Mestre
Ciências.*

Orientador: Prof. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S237o Santos, SANDRA PATRICIA DE ANDRADE MARIANO
Otimização de métodos para determinação de P, Pb e Si em gasolinas por ICP-OES / SANDRA PATRICIA DE ANDRADE MARIANO Santos. - São Paulo, 2017.
75 p.

Mestrado Profissional - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Oliveira, Pedro Vitoriano

1. Gasolina. 2. ICP-OES. 3. Emulsão. 4. Determinação elementar. 5. Si, Pb e P. I. T. II. Oliveira, Pedro Vitoriano, orientador.

Nome: Santos, Sandra Patrícia de Andrade Mariano

Título: Otimização de métodos para a determinação de P, Pb e Si em gasolinas por ICP-OES

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre Ciências.

Ao meu **Deus** por todas as oportunidades que me concede nessa caminhada, a fim de cumprir o propósito que me deu.

Ao meu pai, Arlindo Mariano (*In memoriam*) e à minha mãe, Jucilena Mariano pela dedicação e estímulo com minha formação e desenvolvimento. Ao meu esposo, Irineu pela parceria em todos os momentos, aos meus filhos Eliel, Bruna e Melissa, pelo amor e principalmente pela compreensão à minha ausência. E toda minha família, em especial tia Mirian, pelo apoio nesse projeto.

“Ousar sem saber é arriscado, porém saber sem ousar é vão”

Frederico Mayor

“Tocamos em poucas coisas, mas deixamos sempre as impressões digitais”

Richard Baxter

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu DEUS, por me ensinar o que é útil e me guiar pelo caminho em que devo andar, conforme registrou na Bíblia o profeta Isaías cap. 48 verso 17. E nessa caminhada nunca estamos só, Deus nos presenteia com AMIGOS e nos surpreende com novas oportunidades!!!!

Agradeço aos meus pais, Arlindo Mariano (*In memorian*) e Jucilena Mariano, que me ensinaram a amar e sempre buscar o conhecimento, com prioridade o de Deus! Ao meu esposo Irineu Bento pelo amor, cuidado, cumplicidade e parceria em todos os momentos. Aos nossos filhos Eliel, Bruna e Melissa pelo incentivo e paciência por minha ausência na dedicação desse projeto científico. Aos meus irmãos Marcelo, Fábio (*In memorian*), Renato, cunhadas Cristiane, Mara e Mari, meu sobrinhos Felipe, Daniel, Fábio e Juliana pelo carinho. A minha tia Mirian pelo apoio. Tios Cesar, Marlene, Salma, Osmar, Salema, Selma, em fim por toda família pela torcida.

Aos meus amigos e irmãos de Fé pelas intercessões, Sandra Melo, Sandra Ayres, Geane Duarte, Cláudio e Rose Leandro, Elias e Meire Toledo, Teresa e J. Carlos, Marcos e Roseli, Edmar e Carla, Ozias e Ivone, Eumiro e Selma. Meus pastores Natalino e Eliana Prado, Luis Fernando e Cerímidis e João Carlos e Sueli.

Agradeço à Petrobras (RPBC) pela oportunidade de desenvolvimento profissional ao me confiar a responsabilidade de ser o elo de união dessa parceria de pesquisa entre Petrobras e USP. A refinaria de Paulínia (REPLAN), colegas do laboratório e ao Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES), colegas da divisão de Química e de Combustíveis pelo apoio analítico nesse projeto. Aos colegas da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão, Eng^o e Consultor Claudio Neves por me apresentar o desafio, Gerente Sônia Lobo e Supervisor Silvio Rodrigues que me confiaram esse desafio e oportunidade, a todos os colegas do laboratório em especial ao meu grupo de turno (G-1), Cláudia, Lamarck, Jorge, Realino, Vasco e Lúcia que sempre me deram suporte analítico.

Um agradecimento especial as amigas da Petrobras que me ensinaram os princípios da Química Analítica na companhia: Maria Cristina Natário (RPBC), Teresa Cristina Oliveira Fonseca (Consultora - CENPES) e Maria Teresa Ferreira

Wanderley Conceição (Especialista em ICP-OES - CENPES), ao amigo Josemar Travassos (in memória). E a colega de disciplina Thais Fulgeri.

Ao Professor Dr. **Pedro Vitoriano de Oliveira** que abraçou esse projeto de pesquisa em parceria com a Petrobras (RPBC), por sua brilhante orientação, por aceitar o desafio de me preparar para solucionar essa demanda analítica da empresa. Obrigada por seus ensinamentos, incentivo, apoio que me fizeram crescer não só como profissional mas como pessoa também. Ao privilégio de participar do Grupo de Análises e Pesquisa em Espectrometria (GAPE) com os colegas que compartilharam seus conhecimentos, são eles:

Daniel (*In memorian*), Vivian, Gisleyne, Diego, Leandro, Gabriel, Luísa, Pedro, Rogério, Vinícius e em especial colegas que hoje posso chamar de Amigos Alexandrina, Aline e **Alexandre Fioroto**, meu parceiro na parte experimental. Também as técnicas dos laboratórios GAPE, Aline e Luciana.

Aos professores Alcindo Santos, Cassiana Seimi, Cassius Stevita, Claudemir Lago, Pedro Vitoriano, Roberto Salinas e Rômulo Ando por compartilhar seus conhecimentos e em especial à Prof^a Dra. Denise Petri por coordenar de forma brilhante o Mestrado Profissional.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo por abraçar o Mestrado Profissional e pela infraestrutura oferecida para seu desenvolvimento. Em particular nesse projeto de pesquisa pelo apoio na realização dos ensaios de Tensão Superficial, no laboratório da Prof^a Denise Petri, realizados pelo método do anel de Du Noüy, no equipamento Krüss K100, o qual foi adquirido com recursos da FAPESP Auxílio 2010/51219-4 / equipamento de Tensão Superficial.

À CAPES pelo Mestrado Profissional.

Meu muito obrigado!!!!

RESUMO

Santos, S.P.A.M. **Otimização de métodos para a determinação de Pb, Si e P em gasolinas por ICP OES.** 2017. 80p. Dissertação Mestrado Profissional – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos para a determinação simultânea de Pb, Si e P em gasolinas por ICP OES em conformidade com a Agência Nacional de Petróleo (ANP). O mercado da gasolina no Brasil é regulado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e pela Lei Federal 9.478/97 (Lei do Petróleo) e, conforme Resolução ANP nº40, de 25.10.2013, a determinação de chumbo é exigida quando houver suspeita de contaminação. O chumbo era adicionado, desde 1922 para elevar o índice antidetonante da gasolina, mas devido a sua toxicidade foi mundialmente substituído. A determinação do silício passou a ser exigida em 1 de Janeiro de 2014 nas gasolinas, porque frações leves contaminadas com silício, quando usadas como combustíveis, podem gerar problemas aos motores automotivos, uma vez que os aditivos antiespumantes, a base de oligômeros contendo silício, são adicionados durante o processo de refino. O fósforo é um aditivo estimulante da extração do petróleo, sua determinação também é exigida quando houver suspeita de contaminação, pois concentrações acima do limite máximo podem desativar os catalisadores dos carros. No preparo de amostras foram utilizadas duas estratégias, a primeira diluição da gasolina com solventes orgânicos 10% da gasolina e 90% de Premisolv-Constan, com a vantagem da introdução direta, porém necessita câmara refrigerada e fluxo de O₂. E preparo da amostra por emulsão tipo óleo/água (O/W), preparada utilizando 1 mL de gasolina com 3 mL de surfactante Tergitol TMN-6® (20% m v⁻¹), o qual foi escolhido entre 4 surfactantes (Triton™ X-100, Triton™ X-114, Tergitol™ TMN-6 e Tergitol™ 15-S-9) por ter apresentado melhor desempenho na formação da emulsão e menor branco analítico. Essa segunda estratégia apresentou vantagens em relação a primeira, pois reduz a introdução da matéria orgânica para 10% e dispensa o uso de câmara especial e fluxo de O₂. As amostras foram analisadas com a construção de curvas de adição padrão a fim de eliminar os efeitos de matriz. Também foram analisadas amostras dopadas com padrão orgânico nas concentrações dos limites estabelecidos pela Resolução ANP. As recuperações foram de 86% a 98% para Pb, 90% a 106% para Si e 86% a 110% para P. Portanto o método desenvolvido demonstrou a possibilidade da determinação simultânea de Si, Pb e P nos limites estabelecidos pela legislação (Pb = 5 mg L⁻¹, P = 1,3 mg L⁻¹ e Si limite máximo ainda não estabelecido) e está de acordo com a Química Verde e Gestão de Saúde Meio Ambiente e Segurança.

Palavra-chave: gasolina, emulsão, ICP-OES, chumbo, silício e fósforo

ABSTRACT

Santos, S.P.A.M. **Optimization of methods for the determination of Pb, Si and P in gasolines by ICP-OES.** 2017. 80 p. Professional Thesis Dissertation – Graduate Science Program (Chemistry). Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

The objective of this work was to develop methods for the simultaneous determination of Pb, Si and P in gasoline by ICP-OES in accordance with the National Petroleum Agency (ANP). The Brazilian gasoline market is regulated by the National Petroleum Agency (ANP) and Federal Law 9.478 / 97 (Petroleum Law) and according to ANP Resolution No. 40, dated 10.25.2013, the determination of lead is required when there is suspected contamination. Lead was added since 1922 to raise the antiknock index of gasoline, but because of its toxicity it has been worldwide replaced. The determination of silicon was required on 1 January 2014 in gasoline. Light fractions contaminated with silicon, when used as fuel, can cause problems for automotive engines, since antifoaming additives, based on silicon-containing oligomers, are added during the refining process. Phosphorus is a stimulating additive to petroleum extraction; its determination is also required when contamination is suspected, as concentrations above the upper limit can deactivate the catalysts of the cars. In the preparation of samples, two strategies were used, the first dilution of gasoline with organic solvents 10% of the gasoline and 90% of Premisolv-Constan, with the advantage of direct introduction, however, requires refrigerated chamber and O₂ flow. Preparation of the sample by oil / water (O / W) emulsion, using 1 ml of gasoline with 3 ml of Tergitol TMN-6 surf surfactant (20% m v-1), which was chosen among 4 surfactants (Triton™ X-100, Triton™ X-114, Tergitol™ TMN-6 e Tergitol™ 15-S-9), because it showed better performance in the formation of the emulsion and lower analytical blank. This second strategy presents advantages over the first one because it reduces the introduction of the organic matter to 10% and dispenses with the use of special chamber and O₂ flow. Samples were analyzed by constructing standard addition curves to eliminate matrix effects. We also analyzed doped samples with organic standards in the concentrations of the limits established by ANP Resolution. The recoveries were 86% to 98% for Pb, 90% to 106% for Si and 86% to 110% for P. Therefore, the method developed demonstrated the possibility of simultaneous determination of Si, Pb and P within the limits established by the legislation (Pb = 5 mg L⁻¹, P = 1,3 mg L⁻¹ and Si maximum limit not yet established) and is in accordance with the Green Chemistry and Health Management Environment and Safety.

Keywords: gasoline, emulsion, ICP-OES, lead, silicon phosphorus

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo

API - American Petroleum Institute

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais

CEN - Comitê Europeu de Normas

CENPES - Centro de Pesquisa da Petrobras

CIMA - Conselho Internacional do Açúcar e do Alcool

CMC - Concentração Micelar Crítica

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

GF AAS - Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

GLP - Gás Liquefeito do Petróleo

IAD – Índice Ante Detonante

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LD - Limites de Detecção

LQ - Limites de Quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

PDMS - Polidimetilsiloxano

PVR - Pressão de Vapor Reid

QAV - Querosene de Aviação

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão

RSD - Desvio padrão relativo, *Relative Standard Deviations*

SD - Desvio padrão, *Standard Deviation*

TEL -Chumbo Tetraetila, Lead tetraethyl

TS - Tensão Superficial

UBTE - Ultra Baixo Teor de Enxofre

UNEP - United Nation Environmental

WDXRF – Espectroscopia de fluorescência de Raio-X com comprimento de onda Dispersivo e Monocromático

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Composição média (%m/m) dos principais componentes do Petróleo Fonte: ATHAYDE,2007.....	24
Figura 2. Sistema de introdução de amostras do ICP-OES,modelo 725 ES(Varian, Austrália) (A) e detalhe do sistema de introdução de fluxo de O ₂	44
Figura 3. Relação entre potência aplicada no plasma e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).....	51
Figura 4. Relação entre altura de visualização do plasma e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).....	51
Figura 5. Relação entre fluxo de gás de nebulização e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).....	52
Figura 6. Relação entre taxa de introdução da amostra e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).....	53
Figura7. Desenho esquemático mostrando emulsão de gasolina.....	56
Figura 8. Otimização da escolha da concentração de surfactante (1 a 8% v v ⁻¹) com gasolina “A”.....	59
Figura 9. Otimização da escolha da concentração de surfactante (1 a 8% v v ⁻¹) com gasolina Podium.....	59
Figura 10. Otimização da preparação com gasolina “A” com sonicação (A) e sem sonicação (B).....	60

Figura 11. Curvas de calibração para Si, em meio branco ($6\% \text{ m v}^{-1}$ Tergitol TMN⁻⁶) (◆), com emulsão de gasolina Podium® (▲) e com microemulsão de gasolina “A” (■).....62

Figura 12. Curvas de calibração para Pb, em meio branco ($6\% \text{ m v}^{-1}$ Tergitol TMN⁻⁶) (◆), com emulsão de gasolina Podium® (▲) e com microemulsão de gasolina “A” (■).....63

Figura 13. Curvas de calibração para P, em meio branco ($6\% \text{ m v}^{-1}$ Tergitol TMN⁻⁶) (◆), com emulsão de gasolina Podium® (▲) e com microemulsão de gasolina “A” (■).....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos do refino dos diferentes tipos de petróleo e suas características. Fonte: MIGUEL, 2008.....	21
Tabela 2. Produtos provenientes do refino do petróleo por faixa de destilação e principais aplicações. Fonte: MIGUEL, 2008.....	22
Tabela 3. Concentração típica de alguns metais em níveis de traços em combustíveis destilados. Fonte: MIGUEL, 2008.....	25
Tabela 4. Informações sobre as três principais gasolinas produzidas pela Petrobras. Fonte: PETROBRAS, 2017.....	29
Tabela 5. Limites máximos permitidos dos elementos Si, Pb e P em gasolinas tipo “A” e Podium®. Fonte: ANP, 2013.....	31
Tabela 6. Resultados dos testes físico químicos da gasolina	49
Tabela 7. Resultado da otimização do ICP-OES no modo radial avaliados no meio aquoso e orgânico.....	54
Tabela 8. Resultado das curvas de silício e da razão silício com padrão interno de ítrio.....	55
Tabela 9. Resultado da otimização dos parâmetros do preparo das emulsões.....	58
Tabela 10. Resultado da otimização do ICP-OES no modo radial para determinação por emulsão.....	61

Tabela 11.Resultados das concentrações de Si, Pb e P em 3 amostras de gasolina “A”64

Tabela 12.Resultados das concentrações de Si, Pb e P em 3 amostras de gasolina Podium®65

Tabela 13.Resultados das recuperações após adição de 5 mg L⁻¹ de Pb e 1 mg L⁻¹ P e Si de padrão orgânico nas gasolinas “A”, após determinação pelo método de emulsão proposto.....66

Tabela 14.Resultados das recuperações após adição de 5 mg L⁻¹ de Pb e 1 mg L⁻¹ P e Si de padrão orgânico nas gasolinas Podium® , após determinação pelo método de emulsão proposto.....66

Tabela 15.Concentração de Pb pelo método ASTM recomendado pela ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas “A” e Podium®67

Tabela 16.Concentração de P pelo método ASTM recomendado pela ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas “A” e Podium®68

Tabela 17.Concentração de Si pelo método ASTM recomendado pela ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas “A” e Podium®69

SUMÁRIO

1. Introdução	19
1.1 Petróleo: Histórico e Composição.....	19
1.2 Elementos metálicos e metalóides.....	23
1.3 Gasolinas.....	27
1.3.1. Elementos metálicos e metalóides em gasolinas.....	29
1.3.2. Métodos recomendados pela Agência Nacional de Petróleo(ANP).....	31
1.4. Técnicas para determinações elementares em gasolinas.....	33
2. OBJETIVO.....	37
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Instrumentação.....	38
3.2. Materiais, Reagentes e Soluções.....	39
3.3. Amostras.....	40
3.4. Procedimentos.....	40
3.4.1. Amostragem.....	40
3.4.2.Ensaio físico-químico.....	41
3.4.2.1. Tensão Superficial.....	41
3.4.2.2. Pressão de Vapor.....	41
3.4.2.3. Densidade.....	42
3.4.3. Determinação de Si, Pb e P por diluição em solvente orgânico.....	42

3.4.3.1. Preparo das amostras por diluição em solventes orgânicos.....	42
3.4.3.2. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-OES.....	42
3.4.3.3. Análises das amostras de gasolinas por diluição.....	44
3.4.4. Determinação de Si, Pb e P por emulsão.....	45
3.4.4.1. Preparo das amostras de gasolina por emulsão.....	45
3.4.4.2. Otimização dos parâmetros instrumentais.....	46
3.4.4.3. Análises das amostras de gasolina por emulsão.....	46
3.4.4.4. Comparação com os métodos ASTM recomendados pela ANP.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Determinação de Si, Pb e P por diluição com solvente orgânico.....	48
4.1.1. Otimização dos parâmetros do ICP-OES em meio aquoso e orgânico.....	50
4.1.2. Determinação de Si, Pb e P por diluição.....	55
4.2. Determinação de Si, Pb e P por emulsão.....	56
4.2.1. Preparo de amostras de gasolina por emulsão.....	57
4.2.2. Otimização instrumentas do ICP-OES por emulsão.....	60
4.2.3. Determinação de Si, Pb e P por emulsão.....	61
4.2.4 Comparação dos resultados por emulsão e os métodos ASTM recomendados pela ANP.....	66

5. CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS.....	71
SÚMULA CURRICULAR.....	i

1. INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo: histórico e composição

A palavra petróleo vem do latim *petroleum*, onde *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), encontrado em fraturas, em geral, de rochas sedimentares, em estados que variam desde as formas mais fluidas até as mais viscosos (MIGUEL,2008). O petróleo é uma mistura heterogênea, cujas características estão intrinsecamente relacionadas ao campo onde foi prospectado, ou seja, sua composição pode variar dependendo da região, profundidade e idade do reservatório petrolífero. Também podem ser encontradas diferenças no petróleo de origem continental e marítima.

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, 2002) define o petróleo como uma mistura de ocorrência natural e que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, o qual pode ser removido da terra, em geral, no estado líquido. Os elementos majoritários dessa mistura são o carbono e hidrogênio, que estão combinados em diferentes tipos de hidrocarbonetos: parafinas (de 15 a 60% m/m), naftenos (de 30 a 60% m/m), substâncias aromáticas (de 3 a 30% m/m) e asfaltenos (até 10% m/m) (MIGUEL, 2008). Por este motivo, podem ser encontrados petróleos com grande variação de cor e viscosidade, variando de castanho claro para preto e de líquido fluído para material viscoso (SOUZA,2007).

A teoria mais aceita para explicar a origem do petróleo diz que essa fonte de energia não renovável foi formada ao longo de milhões de anos, a partir de depósitos de detritos de erosão e de organismos mortos (animais e vegetais) sob altas pressões e temperaturas, associado à ação de bactérias em meio de pouca

oxigenação (CRUZ, 2003; LUZ,2013).Nos depósitos onde se encontra o petróleo existe também água salgada (chamada de água de formação ou de produção). O petróleo é, portanto, uma emulsão do tipo água em óleo (LUZ,2013). Também há gases, os quais são responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do mesmo através das perfurações de poços.

O termo “óleo cru” tem sido utilizado para descrever o petróleo encontrado na forma *in natura* e para diferenciá-lo do óleo refinado. O óleo cru é considerado o produto mais importante de todo mercado internacional que faz parte do dia-a-dia da sociedade moderna (SOUZA, 2007). Há três tipos de óleos crus: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os parafínicos são excelentes para produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas; os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes; enquanto que os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolinas, solventes e asfaltos (MIGUEL, 2008). Essas classes de hidrocarbonetos apresentam características bem distintas entre si, o que reflete sobre as propriedades físicas dos óleos crus, podendo estas variarem de acordo com o tipo de hidrocarbonetos predominantes.

Com o refino do petróleo pode-se obter diversos produtos com amplas aplicações em diversos seguimentos. As frações básicas de refino são aquelas obtidas pelo processo de destilação (gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene, diesel, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo) e que vão servir para produzir os principais derivados de petróleo. Podemos dividir esta grande diversidade de produtos em duas classes principais: (i) os combustíveis ou energéticos de uso doméstico, industrial, automotivo e na aviação; e (ii) os não-combustíveis ou não-

energéticos usados como lubrificantes, matéria-prima para petroquímica, fertilizantes, asfaltos, coque, extrato aromático e outros (MIGUEL,2008).

Na Tabela 1 estão relacionados os principais produtos provenientes do refino dos três diferentes tipos de petróleo e suas características principais.

Tabela 1 - Produtos do refino dos diferentes tipos de petróleo e suas características.(Adaptado de MIGUEL,2008)

Tipo de petróleo	Produtos	Características
Parafínicos	QAV	Combustão limpa
	Diesel	Facilidade de ignição
	Lubrificantes	Constância da viscosidade com
	Parafinas	atemperatura Facilidade de cristalização
Aromáticos	Gasolina	Ótima resistência à detonação,
	Solventes	solubilização de substâncias,
	Asfaltenos	agregados moleculares e
	Coque	elevado conteúdo de carbono
Naftênicos	Gasolina	Solução de compromisso entre a qualidade e a quantidade do derivado
	Nafta Petroquímica	
	QAV	
	Lubrificantes	

Na Tabela 2 estão indicados como se distribuem as frações de petróleo em função da faixa de destilação durante o refino e as principais aplicações desses produtos.

Tabela 2 - Produtos provenientes do refino do petróleo por faixa de destilação e principais aplicações.
(Adaptado de MIGUEL,2008)

Produtos	Faixa de destilação	Principais aplicações
GLP	C ₃ e C ₄	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial ou doméstico, corte de metais, aerossóis
Nafta ou gasolina	C ₅ a C ₉₋₁₂	Petroquímica (nafta leve) Combustível (nafta média e pesada)
Querosene	C ₁₀ a C ₁₈ (150-300°C)	Abastecimento de aeronaves pesadas e iluminantes
Óleo Diesel	C ₁₀ a C ₂₁ (170-370°C)	Abastecimento de veículos pesados, instalações de aquecimento de pequeno porte
Gasóleo	250-550°C	Combustível utilizada na metalúrgica, Combustível industrial leve
Óleo Combustível	Produto de fundo	Combustível industrial Combustível para navios Veículo para inseticida agrícola
Asfalto	Produto de fundo	Pavimentação, impermeabilização e pinturas.

Parafinas	Não saem na destilação	Fabricação de fósforos, aditivo na fabricação de pneumáticos e em curtumes, indústria de velas, papéis, vinhos, borrachas e certos produtos químicos.
Vaselina	Não saem na destilação	Produtos de beleza.

1.2. Elementos metálicos e metalóides em óleo cru

Além dos hidrocarbonetos, compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, o petróleo possui em sua composição certa quantidade de elementos metálicos e metaloides, que podem ser ligados a ácidos orgânicos ou grupos porfirinicos e dissolvido na água presente no óleo sobre a forma inorgânica (SPEIGHT, 2006).

Em termos percentuais, a composição do óleo cru possui carbono (83 a 87% m/m), hidrogênio (11 a 14% m/m), nitrogênio (0,11 a 1,7% m/m), oxigênio (0,1 a 2,0% m/m), enxofre (0,06 a 8,0% m/m) e metais (até 0,3% m/m), conforme resumido na Figura 1.

Figura 1 - Principais componentes do Petróleo, média (% m/m) (Adaptado de ATHAYDE, 2007)

Os elementos metálicos e metalóides estão presentes, principalmente, na forma de compostos organometálicos ou na forma de dispersão coloidal inorgânicos. Os principais grupos de espécies metálicas em óleo cru incluem: (a) metaloporfirinas de Ni, V, Fe ou Cu; (b) espécies não-porfirínicas; e (c) sais de ácidos naftênicos, principalmente de Ca, Mg, Zn e Ti. As espécies metálicas também podem estar fortemente associadas aos grupos ou agregados de asfaltenos e agregados de macromoléculas (SYCHRA *et al.*, 1981; SPEIGHT *et al.*, 2001; CAUMMTTE *et al.*, 2009; DUYCK *et al.*, 2007; LUZ, 2013). No geral, os elementos estão contidos no óleo cru desde concentrações inferiores a $\mu\text{g kg}^{-1}$ até concentrações superiores a mg kg^{-1} (LUZ, 2013).

Nas muitas frações de petróleo e produtos derivados, os metais podem ser introduzidos por diversas rotas (SYCHRA *et al.*, 1981). Uma delas seria durante o processo de destilação, no qual os compostos organometálicos mais voláteis são transferidos para as frações mais leves (CENPES, 2011). Processos de corrosão, durante a estocagem ou processamento também podem contribuir para o aumento

da concentração de elementos metálicos nos derivados do petróleo (SPEIGHT *et al.*, 2001). O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo do petróleo pode também ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento (SYCHRA *et al.*, 1981). Estes metalóides podem estar presentes como arsinas e estibinas, que são compostos de baixos pesos moleculares. Elementos como molibdênio e germânio podem ser encontrados como sais de ácidos carboxílicos (AUCÉLIO *et al.*, 2002).

Os sais inorgânicos são facilmente removidos por meio do processo de dessalgação do petróleo. Ao contrários, outros podem ter maior dificuldade, pois possuem formas orgânicas que podem estar intrinsecamente associados à composição do petróleo. Na Tabela 3 são indicados os intervalos típicos de concentrações de três metais encontrados em frações de combustíveis (MIGUEL, 2008).

Tabela 3 - Concentrações típicas de alguns metais em níveis de traço em combustíveis destilados. (Adaptado de MIGUEL, 2008)

Combustível	V ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Querosene	< 3,0	< 3,0	< 4,0
Querosene de aviação (QAV)	<0,01 a 0,05	< 0,05 a 2,0	< 0,01 a 0,1
Óleo diesel	<0,01 a 0,5	< 0,01 a 5,0	< 0,01 a 1,0

São vários os elementos metálicos e metalóides de interesse na análise de frações de petróleo, estando eles classificados como contaminantes indesejados que afetam o desempenho dos derivados, metais tóxicos que são emitidos para o ambiente, por causa do uso dos derivados, e os metais adicionados propositalmente na forma de espécies químicas e que melhoram as características dos derivados

(SYCHRA *et al.*, 1981; CENPES, 2011). O chumbo é concentrado nas frações pesadas e nos resíduos durante a destilação do óleo bruto, apesar disso a sua presença tem sido detectada em várias frações cujas fontes são a contaminação ou a adição proposital (SYCHRA *et al.*, 1981; UNEP, 1999).

Em unidades de refino ou de craqueamento catalítico, cobre, ferro, níquel e vanádio agem como envenenadores de catalisadores. Vanádio e níquel são os elementos mais avaliados em óleos combustíveis. Em geral, vanádio produz efeitos negativos nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas pela formação de vanadatos. As cinzas geradas a partir da combustão dos óleos combustíveis apresentam alto teor de pentóxido de vanádio, que também é um importante agente corrosivo (LUZ, 2013). No caso dos combustíveis, algumas das substâncias presentes, tais como pirróis, mercaptanas e ácidos naftênicos reagem com metais (Cu, Fe, Zn e Pb, entre outros) permitindo suas solubilizações sob a forma de sais organometálicos, o que facilita a ação catalisadora desses metais nas reações de oxidação, principalmente em altas temperaturas, degradando a estabilidade térmica, causando a formação de goma e grumos e, com isso, prejudicando seu uso como combustível. A degradação do produto por oxidação se inicia com a formação de peróxidos, seguido pela polimerização do produto (SYCHRA *et al.*, 1981).

Outros metais, desde os mais abundantes (Ni, V e Fe) até os presentes em quantidades muito menores, mas muito tóxicos (Hg, Cd e Pb), são liberados extensivamente no ambiente devido à queima de óleo e de derivados em automóveis, aeronaves e na produção de energia por termelétricas. A legislação de vários países vem limitando a emissão dessas espécies químicas por causa do comprovado efeito deletério no meio ambiente e na saúde humana. Em especial, os

níveis de elementos tais como Hg, Cd e Pb devem ser monitorados por causa do impacto causado pela emissão dos mesmos no ambiente, mesmo em quantidades traços (MIGUEL, 2008; API,2017).

1.3. Gasolinas

A gasolina é um combustível líquido e volátil, constituído por uma mistura de hidrocarbonetos normalmente com cadeias de 4 a 12 átomos de carbono, tais como parafina, naftenos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos, e em menor quantidade, por produtos oxigenados. A gasolina contém compostos de enxofre, nitrogênio e metálicos, todos eles em baixas concentrações (PEREIRA,2005; KORN,2007; API,2017; Petrobras,2017).

As refinarias da Petrobras produzem a gasolina automotiva denominada Gasolina A, a qual se torna a gasolina comum para consumo, denominada Gasolina C, após receber adição de etanol anidro. Desde 16 de março de 2015, o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina comum é de 27%(v v⁻¹), conforme Portaria Nº 75, do Ministério da Agricultura (MAPA,2015) e Resolução Nº 1, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA). O percentual na gasolina Podium® é de 25%(v v⁻¹). Esta adição de etanol acontece nos tanques da Petrobras Distribuidora (Petrobras,2017).

A gasolina comum possui octanagem mínima de 87 unidades, medida pelo índice antidetonante (IAD) e até 50 mg kg⁻¹ de teor de enxofre. É um combustível com ultrabaixo teor de enxofre (UBTE ou S-50), desenvolvido para permitir a introdução de veículos com novas tecnologias em controle de emissões

atmosféricas, e já reduz as emissões de gases no escapamento nos motores atuais de última geração (Petrobras,2017).

A Petrobras também produz vários outros tipos de gasolinas: (i) especiais, algumas exclusivamente na Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão-RPBC, como gasolinas para montadoras, por exemplo, FORD, AUDI, entre outras; (ii) gasolinas para competições, exemplo para equipe F1 William; (iii) gasolina de alta octanagem para monomotores, exemplo gasolina para aviação; (iv) gasolina Grid, que é a gasolina aditivada da Petrobras, possui coloração esverdeada e a mesma octanagem da gasolina comum (87 unidades) e mesmo teor de enxofre; (v) gasolina Premium tem octanagem mínima de 91 unidades, medida pelo índice antidetonante (IAD), e até 50 mg kg⁻¹ de teor de enxofre; e (vi) gasolina Petrobras Podium® , de alta performance, tem octanagem mínima de 95 unidades, medida pelo índice antidetonante (IAD), e até 30 mg kg⁻¹ de teor de enxofre. A Gasolina Petrobras Podium® é um combustível com ultra baixo teor de enxofre (UBTE, S < 30 mg kg⁻¹), proporcionando menor impacto ambiental aos veículos atualmente em circulação. Desde 2002 já era adequada às tecnologias de controle de emissões que serão introduzidas progressivamente nos veículos novos, produzidos a partir de 2014. Também mantém a eficiência energética do motor, evitando a formação de depósitos, além de aumentar a vida útil do lubrificante, reduzindo os custos de manutenção do veículo (Petrobras, 2017). A Tabela 4 apresenta as 3 principais gasolinas produzidas pelo sistema Petróleo Brasileiro (Petrobras,2017).

Tabela 4 – Informações sobre as três principais gasolinas produzidas pela Petrobras. (Adaptado de Petrobras,2017)

Octanagem (IAD) mínimo	Gasolina Comum 87	Petrobras GRID 87	PetrobrasPodium® 97* (maior desempenho)
Enxofre (mg kg ⁻¹) máximo	50	50	30 (menos poluente)
Aditivos	Não	Sim	Sim (menor nível de depósitos)
Corantes	Não*	Sim (verde)	Não**

(*) Valor médio; (**) Apresenta coloração levemente alaranjada em razão do corante laranja adicionado no etanol anidro

1.3.1. Elementos metálicos e metaloides em gasolina

Muitos compostos organometálicos são adicionados como aditivos nas gasolinas para melhorar suas características. O caso clássico é o do chumbo na forma de derivados orgânicos (como o tetraetil e o tetrametil-chumbo) que eram geralmente adicionados às gasolinas como agentes antidetonantes (UNEP,1999; ANP,2013). Contudo, esses compostos de Pb são altamente tóxicos e contribuem para o aumento da poluição atmosférica. O que, incentivado pelo rigor das modernas legislações ambientais, motivou sua substituição por outros aditivos automobilísticos (por exemplo, os organometálicos de Mn). O Brasil foi um dos primeiros países, na década de 80, a fazer essa mudança. Com a facilidade na obtenção do etanol, usado como antidetonante alternativo, o chumbo foi totalmente banido da gasolina automotiva (UNEP,1999). No entanto, o chumbo tetraetila (TEL) ainda é, um aditivo antidetonante autorizado em vários países para querosene de

aviação e gasolina de aviação (MIGUEL, 2008). E no Brasil é o único antidetonante autorizado para gasolina de aviação (Petrobras, 2017; ANP,2017)

Os aditivos antiespumantes são adicionados ao óleo cru durante a extração para aumento da recuperação a partir do reservatório, pois a agitação do óleo cru em separadores provoca o aparecimento de espumas (bolhas), causadas pela saída de gás. Por sua vez, a presença de espuma nos separadores de fase pode causar problemas operacionais, conduzindo a necessária parada da plataforma para sua remoção. As bolhas no óleo cru são estabilizadas por substâncias com características muito similares à dos surfactantes, como resinas, asfaltenos e ácidos naftênicos. Os antiespumantes mais utilizados na indústria do petróleo são compostos por oligômeros contendo silício, por exemplo, polidimetilsiloxanos (PDMS) que possuem baixa tensão superficial e grande estabilidade térmica inicial. Apesar da alta estabilidade térmica do PDMS (300°C), durante os processos de craqueamento térmico do óleo residual, há degradação deste composto, resultando em compostos mistos e voláteis, tais como os siloxanos, ciclosiloxanos e silanos (CENPES,2011;LUZ, 2013). Os aditivos antiespumantes, a base de oligômeros contendo silício, também são adicionados durante o processo de refino, na etapa de descoqueamento. Os siloxanos, ciclosilanos e silanos gerados da decomposição dos antiespumantes se depositam na superfície dos catalisadores, bloqueando seus sítios ativos, consequentemente, acarretando a desativação do mesmo. Assim, quantidades traços de silício irão para as frações mais leves do processo, ou seja, as naftas, as quais compõem a gasolina (CENPES,2011). As frações mais leves contaminadas com silício, quando usadas como combustíveis, podem gerar problemas aos motores automotivos, por exemplo, depósito de cristais de silício nas velas de automóveis (CHAINET *et al.*,2011).

O fósforo está presente em um aditivo utilizado na perfuração dos poços de petróleo a fim de melhorar a extração do mesmo, o qual pode ser carregado, a nível de traços, às correntes de refino (KREMER,2014) o que pode causar incrustações em equipamentos das unidades de refino, como também desativar os conversores catalíticos dos automóveis (CEN,2004).

Como já mencionado, o monitoramento dos três aditivos em questão (Pb, Si e P) é de grande importância, pois a presença desses elementos na gasolina, nos níveis acima dos especificados pela ANP (Pb = 5mg L⁻¹, P = 1,3 mg L⁻¹ e Si até a presente data anotar) pode prejudicar os motores dos automóveis e afetar o ambiente (ANP, 2013)

1.3.2. Métodos recomendados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP)

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), conforme Resolução ANP nº40, de 25.10.2013, passou a exigir a determinação de silício nas gasolinas, e de chumbo e fósforo quando houver suspeita de contaminação. As concentrações máximas recomendadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Limites máximos permitidos dos elementos Si, Pb e P em gasolinas

Elemento	ANP nº 40	Valor máximo permitido (mg L ⁻¹)
Si	Especificação	A anotar
Pb	Contaminante	5
P	Contaminante	1,3

A resolução da ANP recomenda para a determinação dos elementos silício, chumbo e fósforo os métodos da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). Para silícioo método D-7757(Silício em gasolina e produtos relacionados)deve ser feito por espectrometria por fluorescência de Raio-X em comprimento de onda dispersivo (WDSXRF) e comprimento de onda monocromático (ASTMD-7757,2012). É um método não destrutivo, relativamente rápido (1 a 40 minutos por amostra) e fácil de ser executado. É método multielementar e seu limite de quantificação(LQ) é alto, em torno de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja não adequado para determinação de traços. Para a determinação de chumbo é recomendado o métodoD-3237, chumbo em gasolina por espectrometria de absorção atômica(AAS). É um método monoelementar, utiliza o modo de atomização por chama(FAAS), necessita de várias diluições de gasolina com solventes orgânicos como metil isobutil cetona, cloreto de tricapil metil amônio, além da solução de iodo em tolueno e do padrão de chumbo orgânico (ASTM D-3237, 2012). O LQ é alto, em torno de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, sendo difícil a determinação a níveis de traços. Para a determinação de fósforo, o método ASTM D-3231 é o recomendado como método padrão de fósforo em gasolina, o qual utiliza espectrofotometria molecular, na região do UV-Vis para a determinação. Também é um método monoelementar, onde a amostra de gasolina é incinerada em meio ao óxido de zinco e se utiliza de soluções de molibdato de amônio, sulfato de hidrazina (cancerígena), ácido sulfúrico, e sal de dihidrogenofosfato de potássio para preparar as soluções padrões e amostras (ASTM D-3231, 2013). O LQ é em torno de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$.

1.4. Técnicas para determinações elementares em gasolinas

Devido à grande procura de petróleo e seus derivados e a necessidade de determinação de elementos para diferentes finalidades, vários métodos analíticos foram propostos nos últimos anos, usando diferentes técnicas (KORNet *al.*, 2007; KORNet *al.*, 2010; AMAISet *al.*, 2012). A seleção da técnica está fortemente relacionada com o elemento alvo e à sua concentração. Portanto, para V, Ni e Fe, todos presentes em concentrações relativamente elevadas (mg kg^{-1}), as técnicas analíticas comumente utilizados são espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) (Welz, 1999; ASTM D-3237, 2012), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (SOUZA, 2003; PEREIRA *et al.*, 2005; SOUZA, 2007; SANCHEZ *et al.*, 2013) e espectrometria fluorescência de raios-X com comprimento de onda dispersivo (WDXRF) (ASTM D-7757, 2012). Enquanto isso, para elementos presentes em níveis de traços ($\mu\text{g kg}^{-1}$) é necessário usar técnicas que oferecem maior sensibilidade, como a espectrometria absorção atômica com atomização por forno de grafite (GF AAS) (AUCÉLIO *et al.*, 2007; DUYCK *et al.*, 2007; CASSELLA *et al.*, 2011; LUZ, 2013) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (HEILMANN *et al.*, 2004). Em geral, o número de elementos de interesse na análise, determina o uso das técnicas comumente utilizadas para realizar a caracterização do óleo cru e seus derivados. A literatura mostra que as técnicas recomendadas, na maior parte das vezes, são aquelas baseados em absorção e emissão de luz (KORNet *al.*, 2007; BUTCHER, 2013).

A espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) ou por forno de grafite (GF AAS) são mais tolerantes para as matrizes orgânicas do

que o ICP-OES e ICP-MS. No entanto, a principal desvantagem destas técnicas é que elas são monoelementares ou que permitam determinações simultâneas de um baixo número de elementos. Além disso, a sensibilidade para F AAS obtidos para alguns elementos é suficiente, não alcançando os limites de detecção (LOD) pretendidos (WELZ e SPERLING,1999). O ICP-OES e ICP-MS fornecem um intervalo linear mais ampla do que a espectrometria de absorção atômica (AAS). Uma vantagem significativa do ICP-MS é a capacidade de detectar os elementos em níveis residuais, ou seja, em concentrações de até fentog L^{-1} , além disso, podendo fornecer informações isotópicas (MONTASER, 1998; BECKER, 2007). No entanto, a presença de solventes orgânicos em ICP-OES e ICP-MS pode afetar negativamente as características do plasma, mesmo se a massa de solvente que chega ao plasma for baixa, o qual poderia causar sua extinção. Além disso, a combustão incompleta do carbono no plasma pode provocar depósitos de fuligem afetando assim a amostragem, particularmente em ICP-MS, a estabilidade do plasma e, conseqüentemente, a resposta analítica. No caso de ICP-MS estes problemas são mais graves do que para ICP-OES, porém, em ambos os casos interferências espectrais ou isobáricas podem dificultar as determinações quantitativas.

Em ICP-OES, geralmente um aumento da taxa de fluxo de gás auxiliar é usado para evitar depósito de carbono sobre o tubo interior ou a adição de O_2 . Por outro lado, a adição de O_2 pode ser obrigatória em ICP-MS para evitar o bloqueio do dispositivo de amostragem. A quantidade ótima de O_2 é atingida quando a zona brilhante, devido a bandas de emissão C_2 no interior do plasma, desaparecem. A adição de O_2 é geralmente da ordem de algumas dezenas de mL min^{-1} (SANCHEZ *et al.*, 2013).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

(ICP-OES) é uma técnica bem consolidada e permite atingir as melhores condições analíticas (seletividade, repetibilidade, estabilidade a longo prazo, robustez e limites de detecção) para determinações multielementares com relativa facilidade (MERMET *et al.*, 1995). Outro fator importante desta técnica é que o ICP-OES permite não somente a quantificação dos elementos que são determinados por AAS (Pb e Si), como também do fósforo. Essa diferença reside na limitação do uso das 3 linhas ressonantes de fósforo, que são emitidas entre 167,2 nm e 178,8 nm, fora do alcance da maior parte dos equipamentos de AAS comerciais, pois para trabalhar nessa faixa de emissão do ultra-violeta, seria necessário que o caminho percorrido pela luz estivesse no vácuo ou em meio purgado com gás inerte. São usadas, linhas menos intensas de fósforo, 213,5 e 213,6 nm, que são cerca de 100 vezes menos sensíveis que as linhas ressonantes. No caso do ICP-OES, a emissão que ocorre no plasma passa por uma óptica purgada com argônio, de modo que não haja limitações relacionadas a esta faixa de emissão espectral (RAINONE, 2011).

Uma alternativa para o preparo de amostras visando determinações elementares por GFAAS, ICP-OES e ICP-MS é a diluição da amostra petroquímica por emulsão ou microemulsão (Rebouças *et al.*, 2010; Burguera *et al.*, 2012). Este método de preparo de amostra, assim como na diluição com solvente orgânico, apresenta a desvantagem de não eliminar a matriz, porém apresenta a vantagem da simplicidade no preparo. As emulsões, comumente empregados na análise de óleo cru e seus derivados, são tipicamente do tipo O/W (do inglês *oil in water*), ou óleo em água, onde uma pequena quantidade de amostra é estabilizada em um meio aquoso. Para isso, diversos surfactantes tem sido empregados, sendo os mais comum Triton X-100 e Triton X-114 (LUZ, 2013). Os surfactantes são substâncias que apresentam grupamentos químicos com caráter polar e apolar. Acima de certa

concentração, dependendo de cada surfactante, tem-se a chamada concentração micelar crítica (CMC), na qual as moléculas do surfactante são organizadas de maneira a diminuir as forças de repulsão entre os seus grupos polares com os grupos apolares do meio, ou vice-versa (LUZ, 2013)

No caso das emulsões do tipo O/W, as micelas são formadas no sentido de manter pequenas gotículas da amostra orgânica no interior das micelas. A diferença existente entre emulsões e microemulsões está relacionada com a estabilidade termodinâmica. Enquanto a primeira não é termodinamicamente estável, a segunda é devido ao menor tamanho das gotículas da amostra em seu interior, geralmente diminuídas com uso de ultrassom (LUZ, 2013; KRUG, 2016)

No geral, a maior vantagem deste método de preparo de amostra é a possibilidade de realizar a calibração da técnica de análise com padrões inorgânicos em meio aquoso e a facilidade de introdução, seja no modo discreto, como no GF AAS ou no modo dinâmico, por nebulização, como no ICP-OES e ICP-MS.

2. OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo avaliar e desenvolver método para a determinação simultânea de baixas concentrações de Si, Pb e P em gasolinas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em conformidade com as recomendações estabelecidas na Resolução da Agência Nacional de Petróleo (ANP) nº40, de 25.10.2013. Limites máximos (Pb = 5mg L⁻¹, P = 1,3 mg L⁻¹ e Si até a presente data anotar)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Na primeira parte deste trabalho, em que foi utilizado o preparo de amostras de gasolinas por diluição em solvente orgânico, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo 725 ES (Varian, Austrália) com vista radial, fonte de 27 MHz, sistema óptico formado por policromador Echelle, com intervalo espectral entre 167,019 a 766,491 nm, potência variável de 0,80 kW a 1,45 kW e detector de CCD. Para introdução da amostra por diluição em solvente orgânico, foi usada uma câmara ciclônica refrigerada modelo Iso-Mist (GE, Austrália) e introdução de oxigênio na linha de gás auxiliar.

Um banho de ultrassom foi utilizado na formação das emulsões, modelo 75D Acquasonic (VWR Scientific Instruments, USA).

Para pesagem das amostras e reagentes, foi utilizada uma balança analítica Ohaus Adventurer (Mettler Toledo, Brasil), com precisão de até 0,0001g.

Para os ensaios físico-químicos da gasolina foram utilizados:

- Determinação da densidade - densímetro digital modelo DMA 4500 (Anton Paar, Áustria);
- Determinação da pressão de vapor - equipamento MiniVap VPXPERT (Grabner, Áustria);
- Determinação da tensão superficial - tensiômetro K-100 (Krüss, Alemanha).

Para os ensaios recomendados pela ANP, visando a comparação com o método de emulsão desenvolvido, foram usados:

- Para a quantificação do chumbo (ASTM D-3237), espectrômetro de absorção atômica com atomização com chama AA-55 (Varian, Áustria);
- Para a quantificação do silício (ASTM D-7757), espectrômetro de fluorescência por Raio-X por dispersão de comprimento de onda, S8 Tiger (Kunker, Alemanha);
- Para a quantificação de fósforo (ASTM D-3231) espectrômetro de absorção molecular UV-VisDR5000 (Hach, USA).

3.2. Materiais, reagentes e soluções

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de elevado grau de pureza (18,2 MΩ cm a 25° C), obtida por um deionizador com sistema de ultra purificação Mili-Q® (Milipore Corporation, EUA).

As soluções analíticas de referência foram preparadas a partir de soluções estoques contendo 1000 mg L⁻¹ de fósforo, a partir do H₃PO₄, chumbo, a partir do Pb(NO₃)₂ em meio de 0,1% (v v⁻¹) de ácido nítrico e silício, a partir de SiCl₄ em meio de 14% (v v⁻¹) de hidróxido de sódio (Merck KgaA). Solução analítica de 1000 mg L⁻¹ Y³⁺, preparada a partir de Y₂O₃, foi utilizada para adição aos padrões e amostras como padrão interno. A partir de uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Mg²⁺ (MgCl₂) foi preparada uma solução de 1 mg L⁻¹ de Mg²⁺ para avaliar o desempenho do ICP-OES.

As soluções analíticas orgânicas de referência foram preparadas a partir de soluções estoques de padrões organometálicos de silício, chumbo, fósforo, ítrio e magnésio contendo 1000 mg kg⁻¹ em solvente Premisolv (Conostan, Canadá).

Foram avaliados quatro surfactantes para formação de emulsões: Triton™ X-100, Triton™ X-114, Tergitol™TMN-6 e Tergitol™15-S-9 (Dow Química, USA).

Para os métodos da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) foram utilizados metil isobutil cetona (MIBK), cloreto de tricapril metil amônio(Aliquat336), solução de iodo em tolueno, solução de chumbo em Aliquat (Aliquat 336), óxido de zinco, ácido sulfúrico, molibdato de amônio, sulfato de hidrazina e solução de fósforo em ácido sulfúrico (1:10), todos da Merck (Merck KgaA,Brasil)

3.3. Amostras

Os tanques de gasolina “A” são compostos por uma mistura de naftas que foram utilizadas para análises. Em sua maior parte, da corrente de nafta craqueada e por outras naftas como, nafta de coque, nafta aromática, naftas petroquímicas entre outras. Portanto são uma mistura de destilados leves. As gasolinas Podium® , também analisadas nesse trabalho, tem como sua base naftas de especiais. Foram analisadas 3 gasolinas “A” (A1, A2 e A3) e 3 gasolinas Podium® (P1, P2 e P3).

3.4. Procedimentos

3.4.1. Amostragem

A amostragem é uma etapa de suma importância para o sucesso da análise química. As amostras de gasolina A e Podium® foram coletadas diretamente dos tanques de gasolinas da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão (RPBC). As

coletas foram feitas em frascos de polipropileno, de uso exclusivo, previamente descontaminados com ácido nítrico 50% (v v⁻¹). Imediatamente após a amostragem os frascos foram condicionados em recipiente com gelo, visando manter a integridade da amostra.

3.4.2. Ensaios físico-químicos

As gasolinas possuem característica físico-químicas que influenciam na aspiração e nebulização da amostra, entre elas a tensão superficial (TS), pressão de vapor (PVR) e densidade.

3.4.2.1. *Tensão superficial*

Os ensaios de tensão superficial foram feitos pelo método do anel de Du Noüy, com o tensiômetro K100 (Krüss, Alemanha) do laboratório de Macromoléculas em interfaces e superfícies, coordenado pela Dra. Prof^a Denise F. S. Petri (IQ-USP), com as amostras de gasolinas, solvente orgânico Premisov (Conostan) e suas diluições de 10% a 50% (v v⁻¹).

3.4.2.2. *Pressão de vapor*

Foram realizados ensaios de Pressão de Vapor Reid à 37,8°C no equipamento Minivap VPXPERT (Grabner, Áustria), pelo método ASTM D-5191, do

laboratório da Refinaria Presidente Bernardes-Sistema Petrobras, com as amostras de gasolinas, solvente Premisolv (Conostan) e suas diluições de 10% a 50% (v v⁻¹).

3.4.2.3. Densidade

Os ensaios foram realizados no densímetro automático DMA 4500 (Anton Paar, Áustria), pelo método ASTM D-4052, no laboratório da Refinaria Presidente Bernardes-Sistema Petrobras, com as amostras de gasolinas, solvente Premisolv (Conostan) e suas diluições de 10% a 50% (v v⁻¹).

3.4.3. Determinação Pb, Si e P por diluição em solvente orgânico

3.4.3.1. Preparo das amostras por diluição em solvente orgânico

As amostras foram preparadas adicionando de 1 a 5 mL de gasolina, em tubo de polipropileno de 15mL, por simples diluição em solvente orgânico Premisolv (Conostan, Canadá) para volume final de 10 mL, na presença de ítrio como padrão interno (PI), na concentração de 1mg L⁻¹. Desta forma, as diluições ficaram no intervalo entre 10 a 50%(v v⁻¹).

3.4.3.2. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-OES

Os seguintes parâmetros instrumentais do ICP-OES foram otimizados: potência, vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar, altura de visualização, taxa de introdução da amostra e taxa de introdução de oxigênio. Esta otimização foi

feita, visando minimizar possíveis variações nos sinais de emissão, o que poderia resultar em aumento nos desvios padrões e inexatidão dos resultados. De maneira geral, para esta etapa de introdução de amostras a partir da diluição em solvente orgânico procurou trabalhar em condições robustas do ICP-OES.

A avaliação da robustez do método empregado para as análises foi feita a partir da razão das intensidades das linhas de emissão iônica (280,270 nm) e atômica (285,213 nm) do magnésio (Mg II/ Mg I) de uma solução aquosa e outra orgânica de 1,0 mg L⁻¹, conforme proposto por Mermet e colaboradores (1995). Uma razão com valor acima de 10 demonstra que o método se encontra com robustez notável, ou seja, o método tolera melhor variações das matrizes das amostras, sem alterar significativamente os sinais analíticos. Valores inferiores a 4 indicam que o método está muito susceptível as interferências de matriz. A resolução foi avaliada analisando-se as linhas de Ba λ =233,424nm (região UV) e Ba λ =455,403 nm (região do visível), a qual foi calculada pela largura da meia altura do pico. Valores menores que 5 pm são considerados notáveis e maiores que 16 pm precisa de aperfeiçoamento. A estabilidade temporal instrumental do ICP-OES foi observada também pelo RSD das linhas de Ar λ = 404,442 nm; Mg λ =280,264 nm e Ba λ =230,424nm. Uma jornada de trabalho de 2h o equipamento é considerado notável quando os valores de desvios padrão relativo (RSD) para n=8 medidas consecutivas, são < 1%, e quando os resultados são > 10% precisa de aperfeiçoamento (MERMET *et al.*, 1995).

As linhas de emissão avaliadas foram Si (288,158nm), Pb (220,253 nm) , P(213,618 nm). Os limites de detecção foram calculados de acordo com a equação abaixo, a partir dos desvios padrões relativos (RSD) de dez medidas do branco

analítico, a concentração equivalente à radiação de fundo ($BEC = C_{Sr} / SBR$) e a razão sinal / ruído ($SBR = (I_{SR} - I_{branco}) / I_{branco}$):

$$LD = \frac{3 \cdot BEC \cdot RSD}{100}$$

onde C_{Sr} é a concentração da solução de referência contendo Pb, Si, P e Mg (1 mg L^{-1}), I_{SR} é a intensidade de emissão dessa solução e I_{branco} é a intensidade de emissão do branco. Para a determinação do limite de quantificação, o LD foi multiplicado por 10 (MERMET, 2008; NAOZUKA *et al.*, 2011).

3.4.3.3. Análises das amostras de gasolinas por diluição

Foram preparadas curvas analíticas de calibração com padrão organometálico de Si, Pb e P diluídos em solvente Premisolv, no intervalo de 0,50 a $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ na presença do padrão interno (PI) ítrio na concentração de 1 mg L^{-1} . As soluções resultantes foram aspiradas para o ICP-OES via bomba peristáltica para o sistema de introdução de amostra, adaptado com câmara de nebulização refrigerada e fluxo de oxigênio, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2. Sistema de introdução de amostra do ICP-OES, modelo 725 ES (Varian, Austrália): (A) câmara refrigerada modelo Iso-Mist (GE,Austrália); e (B) detalhe do sistema de introdução de fluxo de O₂.

Foram analisadas 3 amostras de gasolina “A” e a determinação de silício foi realizada pelas curvas analíticas, considerando a intensidade de silício e a intensidade da razão (Si/Y).

3.4.4. Determinação Pb, Si e P por emulsão

3.4.4.1. *Preparo das amostras de gasolina por emulsão*

O preparo de amostra de gasolina por emulsão (O/W) foi escolhido por introduzir no plasma um teor menor de matéria orgânica. Foram estudados os seguintes parâmetros: volume de amostra de 0,30 a 1,50 mL, quatro tipos de surfactantes (Triton™ X-100, Triton™ X-114, Tergitol™ 15-S-9 e Tergitol™ N-6) e concentração dos surfactantes de 1 a 8% m v⁻¹. As emulsões foram preparadas utilizando de 0,30 a 1,50 mL de gasolina, em tubo de polipropileno de 15 mL. Em seguida, foram adicionados volumes de 0,5 a 4,0mL de surfactante (20% m v⁻¹) e diluídas com água deionizada para 10 mL. Além disso foi avaliada a homogeneização com e sem banho de ultrassom (30 min). Foram avaliados aspectos das emulsões formadas, bem como a estabilidade e a formação de espuma. De acordo com essa avaliação foram escolhidas as melhores condições de preparo de amostra para ser analisada por ICP-OES.

3.4.4.2. Otimização dos parâmetros instrumentais

Os parâmetros instrumentais, do ICP-OES foram otimizados com uma emulsão de gasolina na qual foi adicionada padrão aquoso de 1 mg L^{-1} de Mg para estabelecer a condição de melhor robustez (Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213 nm) para a determinação de Pb (220,153 nm), Si (288,158nm) e P (213,618nm). Os parâmetros otimizados foram vazão do gás de nebulização, altura de visualização e taxa de introdução da amostra. Também foram avaliadas o limite de detecção (LD) e limite de quantificação(LQ). Os limites de determinação e quantificação foram calculados de acordo com a equação descrita na seção3.4.3.2.

3.4.4.3. Análises das amostras de gasolinas por emulsão

Para as determinações dos elementos Pb, Si e P foram estudadas a calibração externa em meio do surfactante e calibração por adição de padrão no intervalo de 0,50 a 2,00 mg L^{-1} . Foram analisadas 3 gasolinas “A” e 3 gasolinas Podium® por emulsão. Também foram analisadas amostras de gasolinas acrescidas de padrão orgânico de Si, Pb e P com valores próximos aos estipulados na Resolução ANP nº40, 5 mg L^{-1} de Pb e 1,0 mg L^{-1} para P e Si. Como a concentração máxima permitida de Si ainda não foi estabelecida pela ANP, foi adotada a adição de 1 mg L^{-1} .

3.4.4.4. Comparação com os métodos da ASTM

As mesmas amostras preparadas por emulsão também foram analisadas pelos métodos recomendados pela ANP:

- I. *Quantificação de silício pelo método ASTM D-7757.* Em célula de amostra de polipropileno foram pesadas 7g de cada amostra e fechada com filme plástico específico, levadas para quantificação no espectrômetro de fluorescência de Raio-X em comprimento de onda dispersivo (WSDXRF) e monocromático (XRF).
- II. *Quantificação de chumbo pelo método ASTM D-3237.* As amostras de gasolinas foram diluídas com metil isobutil cetona e os componentes de ligação de alquilo foram estabilizados por reação com iodo e um sal de amônio quaternário. O teor de chumbo da amostra foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama a 283,3 nm.
- III. *Quantificação de fósforo pelo método ASTM D-3231.* A matéria orgânica das amostras foram decompostas por combustão na presença de óxido de zinco. Os resíduos foram dissolvido em ácido sulfúrico e reagiram com molibdato de amônio esulfato de hidrazina. A absorbância do complexo azul de molibdênio é proporcional à concentração de fósforo nas amostras, as quais foram lidas por espectrometria de UV-Vis a 820 nm.

4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação de Pb, Si e P por diluição com solvente orgânico

Existe um consenso que a maior fonte de erros em uma análise química está concentrada nas etapas de preparo da amostra. Em geral, quanto menor o número de etapas do método, mais confiável ele será e quanto mais complexo o método, maior deverá ser o nível de habilidade e experiência dos analistas químicos para realizá-lo sem problemas de perdas ou contaminações (KRUG *et al.*, 2016).

Seguindo este pressuposto, a estratégia de diluição com solventes orgânicos foi escolhida por ser simples, rápido e preservar as amostras, ou seja sem fazer uso de decomposição das amostras via ácidos ou calcinação. Embora esta estratégia seja simples há um ponto a ser considerado, o fato de introduzir no equipamento toda matriz orgânica, o que pode acarretar em efeito de matriz e perda de sensibilidade (CAUMMETTE *et al.*, 2009). O uso de padrão interno (PI) foi adotado para contornar as interferências de transporte de matriz das amostras, pois estas são causadas pelas diferenças entre as propriedades físicas da amostra e dos padrões (como viscosidade, tensão superficial e pressão de vapor). Também foi utilizada uma câmara de nebulização refrigerada entre - 8°C a - 10°C a fim minimizar o efeito de matriz causado pela alta volatilidade da amostra, ou seja da pressão de vapor característica das amostras de gasolinas. Já a interferência espectral, a qual eleva os valores das emissões de fundo (*background*), a qual é resultado da presença do carbono residual, foi controlada pelo uso do fluxo de oxigênio na linha de gás auxiliar de argônio.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos testes físico-químicos da gasolina “A”, solvente orgânico e suas diluições de 10 a 50%(v v⁻¹). A diferença de densidade entre as diluições ficaram entre 0,004 a 0,008 g mL⁻¹ e entre a maior e menor diluição foi de 0,0233 g mL⁻¹concluindo que essa característica não exerce grande influência nessa tomada de decisão.

Tabela 6 - Resultados dos testes físico-químicos

Amostras (diluição v v⁻¹)	Densidade(g/mL)	PVR (KPa)	Tensão Superficial (mN/m)
Gasolina “A”	0,7372	55,2	21,65
Solvente Premisolv	0,8205	12,5	27,69
Diluição 10%	0,8122	5,2	26,92
Diluição 20%	0,8052	12,6	26,16
Diluição 25%	0,8052	15,1	25,94
Diluição 30%	0,8012	19,6	25,61
Diluição 40%	0,7970	26,4	24,87
Diluição 50%	0,7889	32,6	24,45

A pressão de vapor Reid (PVR) e a tensão superficial (TS) são características de grande influência na introdução e nebulização das amostras. Quanto menor forem esses dois parâmetros, melhor será a qualidade do aerossol formado. A diluição que apresentou menor PVR foi a diluição 10% (v v⁻¹) e a que apresentou menor TS foi a diluição 50% (v v⁻¹). A diferença máxima encontrada entre a maior e menor diluição para TS foi de 2,47 (mN/m). A tensão superficial em solventes orgânicos são próximos. Portanto menos significativo que a PVR, cujo diferença das diluições foi de 27,4 KPa. Portanto a diluição escolhida foi a de 10% (v v⁻¹) pois contém a menor quantidade de matéria orgânica a ser introduzida no ICP-OES. A escolha do fator de diluição é muito importante para obter uma relação de

compromisso de menor efeito de matriz, sem afetar a detectabilidade dos elementos de interesse (LUZ, 2013).

4.1.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-OES em meio aquoso e orgânico

A otimização do ICP-OES foi realizada com padrão aquoso e orgânico de Pb, Si e P no qual foi adicionado 1 mg L⁻¹ de Mg para estabelecer a condição de melhor robustez (Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213nm). Para o meio aquoso o resultado de robustez obtido para o ICP-OES, ou seja o valor da razão MgII/MgI foi de 7, o qual é classificado como bom (MERMET *et al.*, 1995). A robustez é uma propriedade muito mais significativa no meio orgânico devido seu grande efeito de matriz. Para este meio o resultado de robustez diferiu do meio aquoso em 1 ponto, ou seja o valor da razão MgII/MgI foi de 6, que também pode ser classificado como bom segundo Merment e colaboradores (1995).

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam os resultados da otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-OES (725 Varian, Australia) para potência, altura de visualização, taxa de nebulização e taxa de introdução de amostra, usando a razão MgII/MgI como referência para a escolha da melhor condição.

A melhor potência para ambos os meios foi a máxima do equipamento, 1,45kW, conforme Figura 3.

Figura 3. Relação entre potência aplicada no plasma e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).

A melhor altura de visualização para ambos os meios, aquoso e orgânico, foi de 3 mm, como mostra a Figura 4.

Figura 4. Relação entre altura de visualização do plasma e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).

O melhor fluxo para o gás de nebulização para meio aquoso foi de 0,45 mL min⁻¹, enquanto que para o meio orgânico foi um pouco menor, 0,40 mL min⁻¹, como mostra a Figura 5.

Figura 5. Relação entre o fluxo do gás de nebulização da amostra e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).

A melhor taxa de introdução de amostra, controlada pela bomba peristáltica do ICP-OES, para o meio aquoso foi de 0,7 mL min⁻¹ e para o meio orgânico foi de 0,3 mL min⁻¹ um pouco menor que a metade do meio aquoso, pois como já foi mencionado, a introdução de matriz orgânica pode perturbar o plasma e consequentemente, comprometer o resultado analítico.

Figura 6. Relação entre a taxa de introdução de amostra e razão Mg(II)/Mg(I), em meio aquoso (●) e em meio orgânico (■).

Também foram avaliados outros dois parâmetros, a resolução, avaliada pela largura da meia altura da linha de Ba $\lambda=455,403\text{nm}$, na região do visível, onde o valor obtido foi de 7 pm, e para região do ultra violeta, em que a medida foi feita na linha Ba $\lambda=233,424\text{nm}$, onde o valor encontrado foi de 8 pm. Ambos resultados são classificados como bom para Merment e colaboradores (1995). A estabilidade temporal instrumental do ICP-OES foi observada pelo valor do RSD das linhas de Ar $\lambda=404,442\text{ nm}$; Mg $\lambda=280,264\text{ nm}$ e Ba $\lambda=230,424\text{nm}$. No caso do Mg e Ba foram introduzidas soluções de $1,0\text{ mg L}^{-1}$ no ICP-OES, usando as melhores condições encontradas nas Figuras 3 a 6. Em uma jornada de trabalho de 2h o equipamento se mostrou notável, pois para $n=8$, os resultados de RSD obtidos nas 3 linhas monitoras foram $< 1\%$ (MERMET *et al.*, 1995).

A Tabela 7, apresenta os resultados da otimização do ICP-OES em meio aquoso e orgânico para comparação entre os meios. As diferenças mais significativas foram na taxa de introdução da amostra, o meio aquoso trabalha com a

taxa de introdução de amostra maior que o dobro da taxa orgânica e a taxa de introdução de oxigênio (TIO), ou seja o meio orgânico necessita de um pequeno fluxo de oxigênio a fim de eliminar o carbono residual da matriz orgânica. Quanto ao fluxo de nebulização, este apresentou uma pequena diferença $0,45 \text{ L min}^{-1}$ no meio aquoso e $0,40 \text{ L min}^{-1}$ no meio orgânico. Os parâmetros que permaneceram iguais foram fluxo de gás auxiliar e altura de visualização. E a diferença de robustez, a qual pode ser consequência da introdução do fluxo de oxigênio, foi de apenas 1 ponto, sendo robustez = 7 no meio aquoso e robustez = 6 no meio orgânico, resultados estes classificados como bom (MERMENT *et al.*, 1995).

Tabela 7. Resultado da otimização do ICP-OES no modo radial avaliados em meio aquoso e orgânico

	Melhores parâmetros em meio aquoso	Melhores parâmetros em meio orgânico
Potência	1,45 kW	1,45 kW
Fluxo de argônio	15 L min^{-1}	18 L min^{-1}
Fluxo de argônio auxiliar	$1,50 \text{ L min}^{-1}$	$1,50 \text{ L min}^{-1}$
Fluxo argônio nebulização	$0,45 \text{ L min}^{-1}$	$0,40 \text{ L min}^{-1}$
Altura de visualização	3mm	3mm
Taxa de introdução de amostra (TIA)	$0,7 \text{ mL min}^{-1}$	$0,3 \text{ mL min}^{-1}$
Taxa de introdução de oxigênio (TIO)	-	100 mL min^{-1}
Robustez	7	6

4.1.2. Determinação Pb, Si e P por diluição com solvente orgânico

A Tabela 8 apresenta os resultados da determinação de silício em três amostras de gasolina “A”, pelo método de diluição 10% (v v⁻¹) em solvente orgânico Premisolv (Conostan, Canadá), na ausência e presença de padrão interno, bem como as equações das curvas analíticas e os respectivos coeficientes de determinação (R²). Foi observado que o coeficiente angulares da curva 1 é diferentes, variando sua sensibilidade em intervalos de dias de trabalho. Os coeficientes angulares da curva 2 são semelhantes, mantendo uma constância de sensibilidade no mesmo intervalo de tempo, devido o uso da razão da intensidade do silício em relação a intensidade do padrão interno (Si/Y). Para amostra A os resultados foram semelhantes. Na amostra B, a determinação com PI foi praticamente o dobro daquela sem PI e a amostra C também apresentou uma diferença nos resultados. Uma hipótese para explicar esses resultados pode estar relacionada com interferências de transporte.

Tabela 8. Resultados das curvas de silício e da razão silício com padrão interno de ítrio

Amostras	Si mg L ⁻¹ (sem PI)	Si mg L ⁻¹ (com PI)	Curva 1 (Si)	Curva 2 (Si/Y)*
A	0,20 ± 0,02	0,22 ± 0,02	y = 769,4x + 40,43 R ² = 0,998	y = 0,040x + 0,003 R ² = 0,996
B	0,35 ± 0,01	0,59 ± 0,02	y = 513,2x + 21,02 R ² = 0,999	y = 0,037x + 0,001 R ² = 0,999
C	3,27 ± 0,03	4,08 ± 0,02	y = 598,0x + 38,87 R ² = 0,998	y = 0,040x + 0,002 R ² = 0,996

* Y utilizado como padrão interno.

4.2. Determinação de Pb, Si e P por emulsão

Emulsões são sistemas heterogêneos, contendo uma fase líquida, dispersa na forma de microgotas, em uma segunda fase líquida (Figura 7). Os componentes das emulsões têm pouca ou nenhuma solubilidade mútua, resultando em sistemas de estabilidade limitada que são mantidos por meios mecânicos (agitação dos componentes) ou por um terceiro componente que pode ser um surfactante (agente tensoativo) ou solvente comum aos dois componentes imiscíveis. Alguns autores fazem uma distinção entre emulsões e microemulsões, baseada nas características físico-químicas e no tamanho das gotículas. Assim, microemulsões são sistemas formados pela dispersão de gotas microscópicas e por isso, são opticamente transparentes e termodinamicamente mais estáveis (SOUZA,2003; SOUZA,2007; LUZ, 2013).

Figura 7. Desenho esquemático mostrando emulsão gasolina/água

As emulsões do tipo O/W (óleo em água) tem microgotas de óleo, estabilizadas por uma camada de moléculas anfífilas (interfase) do surfactante ou do co-solvente, dispersas no meio contínuo, no caso, a água. O diâmetro das

partículas na fase dispersa, em uma emulsão, está entre 0,01 e 0,10 μm e a tensão interfacial produzida pelas moléculas do surfactante é inferior a 10 mN/m. A maior parte de trabalhos já publicados em análise de óleo cru, lubrificantes e combustíveis fazem uso de emulsões O/W, pois estas oferecem condições para dispersão homogênea da amostra de óleo com a minimização de carga orgânica, em geral necessária para o uso das técnicas espectrométricas (SOUZA, 2003; LUZ *et al.*, 2013). O preparo de amostra com base na formação de emulsão dispensa o uso de dois importantes aparatos, necessários quando a determinação é feita por diluição em solventes orgânicos, câmara de nebulização refrigerada, para baixar a pressão de vapor da amostra a fim de controlar a interferência de matriz e o uso de fluxo de oxigênio para eliminar o carbono residual o qual apresenta interferência espectral.

4.2.1. Preparo de amostras de gasolinas por emulsão

A preparação de amostras de gasolina na forma de emulsão é um procedimento atrativo por ser extremamente simples e rápido. Assim, como na diluição direta em solvente orgânico, a emulsificação exige um mínimo de manipulação da amostra, com praticamente o mesmo fator de diluição e com a vantagem da diminuição em até 90 % ($v\ v^{-1}$) da carga orgânica da amostra. Em ICP-OES, em particular, essas características atenuam os problemas relacionados com a introdução da amostra, com a instabilidade do plasma e, o mais importante, minimiza-se interferências da matriz no sinal dos analitos (SOUZA, 2007; LUZ, 2013).

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros que foram avaliados no preparo das amostras de gasolinas “A” e Podium® por emulsão. A emulsão com volume de 1mL de gasolina com a concentração de 6% de surfactantes foi a que apresentou

maior estabilidade, como ilustram as Figura 8 e 9. Foi observado que a gasolina “A” formou uma microemulsão enquanto a gasolina Podium® uma emulsão estável o suficiente para o tempo de análise. A agitação em banho de ultrassom por 30 minutos permitiu melhor homogeneidade como ilustra a Figura 10. A escolha do surfactante foi avaliada pela menor formação de espuma, a qual afeta o transporte da amostra e consequentemente, a nebulização. Essa condição foi atingida por 2 dos surfactantes avaliados. Porém, o fator decisivo para escolha do surfactante Tergitol™ TMN-6 foi o menor teor dos elementos alvos no branco analítico, em particular o teor de fósforo abaixo do LD do método.

Tabela 9. Resultados da otimização dos parâmetros do preparo das emulsões.

Variáveis	Condições dos testes	Condições escolhidas
Volume das amostras	0,30 a 1,5 mL	1,0 mL
Surfactantes	Triton™ X-100 / Triton™ X-114, Tergitol™ 15-S-9/Tergitol™ TMN-6	Tergitol™ TMN-6
Concentração dos surfactantes	1% a 8% (v v ⁻¹)	6% (v v ⁻¹)
Homogeneização	com agitação em banho de ultrassom sem agitação em banho de ultrassom	com agitação em banho de ultrassom

Figura 8. Otimização da escolha da concentração de surfactante(1 a 8% v v⁻¹) com gasolinas “A”.

Figura 9. Otimização da escolha da concentração de surfactante (1 a 8% v v⁻¹) com gasolinas “Podium®”.

Figura 10. Otimização da preparação com gasolinas “A”: (A) com sonicação; e (B) sem sonicação.

4.2.2. Otimização instrumental ICP-OES por emulsão

A otimização do ICP-OES, foi realizada com microemulsão da gasolina “A” e emulsão da gasolina Podium® com padrão aquoso de Pb, Si e P no qual foi adicionado 1 mg L^{-1} de Mg para estabelecer a condição de melhor robustez (Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213nm). Foram otimizados os parâmetros mais relevantes na vista radial, altura de visualização e taxa de nebulização considerando a robustez e a melhor intensidade de sinal para os três analitos pesquisados (Si, Pb e P). A melhor taxa de nebulização, com compromisso das melhores intensidades para os elementos de interesse e a robustez foi de $0,55 \text{ ml min}^{-1}$ e altura de visualização de 4mm. Os outros parâmetros foram mantidos fixos, como demonstrado na Tabela 10, pois já foram estudados no meio aquoso uma vez que o comportamento das emulsões são semelhantes ao meio aquoso. A razão de (MgII/MgI) para ambas emulsões, gasolina “A” e Podium®, na vista radial foi 7, podendo concluir que o preparo das gasolinas por emulsão é semelhante ao meio aquoso.

Tabela 10. Resultados da otimização do ICP-OES com vista radial para a determinação por emulsão

Otimização dos parâmetros instrumentais com emulsão de gasolina adicionado 1 mg L⁻¹ de Mg	
Potência RF	1450 W
Altura de visualização	4 mm
Gás do plasma	18 L min ⁻¹
Gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Gás de nebulização	0,55 L min ⁻¹
Taxa de introdução de amostra	1,2 mL min ⁻¹
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de expansão	Ciclônica sem restrição
Linhas de emissão escolhidas	
Pb (II) 220.353 nm	
Si (II) 288.158 nm	
P (II) 213.618 nm	

4.2.3. Determinação de Si, Pb e P em amostras de gasolina por emulsão

A fim de avaliar a ocorrência de interferências espectrais e de matriz, foram construídas curvas analíticas de calibração em meio ao 6% (m v⁻¹) do Tergitol TM N6 (concentração e surfactante escolhidos) e outras 2 curvas, uma com emulsões de gasolinas “A” e outra com emulsão de gasolina Podium® ambas com adição de padrão. Foi realizada a comparação dos coeficientes angulares das curvas, pois a razão entre os coeficientes angulares deve ser de aproximadamente, 1, para que

possa ser considerado que os efeitos de matriz são inexistentes, permitindo calibração externa do instrumento (FIOROTO,2013). As Figuras 11, 12 e 13 ilustram a comparação entre as curvas analíticas de calibração para quantificação de Si, Pb e P em gasolinas “A” e gasolina Podium®. Embora as diferenças encontradas entre as curvas, para gasolina “A”, sejam inferiores a 10% e para gasolina Podium® máximo de 22%, optou-se pela curva de emulsão de gasolina com adição de padrão a fim de garantir a eliminação do efeito de matriz da amostra, uma vez que cada tanque de gasolina corresponde a uma mistura de naftas específicas, ou seja não tendo uma composição fixa.

Figura 11. Curvas de calibração para Si, em meio branco (6% m v⁻¹ Tergitol™ TMN-6) (◆), com a emulsão de Gasolina Podium® (▲) e com microemulsão de Gasolina “A” (■).

Figura 12. Curvas de calibração para Pb, em meio branco (6% m v⁻¹ Tergitol™ TMN-6) (♦), com a emulsão de Gasolina Podium® (▲) e com microemulsão de Gasolina “A” (■).

Figura 13. Curvas de calibração para P, em meio branco (6% m v⁻¹ Tergitol™ TMN-6) (♦), com a emulsão de Gasolina Podium® (▲) e com a emulsão de Gasolina “A” (■).

A Tabela 11 apresenta os resultados de Si, Pb e P em três gasolinas “A” com preparo de amostras por emulsão e os teores foram quantificados pela curva de adição de padrão na amostra. As concentrações de silício variaram de 0,30 a 5,80 mg L⁻¹, do chumbo ficou abaixo do LQ (0,50 mg L⁻¹) e de fósforo ficou abaixo do LQ (0,30 mg L⁻¹) para duas amostras e apresentou valor de 1,12 mg L⁻¹ para a amostra A3.

Tabela 11. Resultado das concentrações de Si, Pb e P em 3 amostras de gasolina Apor emulsão

Amostras	Concentração deSi (mg L ⁻¹)	Concentração dePb (mg L ⁻¹)	Concentração deP (mg L ⁻¹)
A1	0,300 ± 0,002	< LQ	< LQ
A2	3,72 ± 0,02	< LQ	<LQ
A3	5,80 ± 0,04	<LQ	1,12 ± 0,02

A Tabela 12 apresenta os resultados de Si, Pb e P em três gasolinas Podium® com preparo de amostras por emulsão e os teores foram quantificados pela curva de adição de padrão. As concentrações de silício variaram de 0,75 a 5,42 mg L⁻¹, o chumbo ficou abaixo do LQ (0,50 mg L⁻¹) e o fósforo também ficou abaixo do LQ (0,30 mg L⁻¹).

Tabela 12. Resultado das concentrações de Si, Pb e P em 3 amostras de gasolina Podium® por emulsão

Amostras de Gasolinas	Concentração de Si (mg L ⁻¹)	Concentração de Pb (mg L ⁻¹)	Concentração de P (mg L ⁻¹)
P1	0,750 ± 0,002	< LQ	<LQ
P2	1,30 ± 0,01	< LQ	< LQ
P3	5,42± 0,02	< LQ	< LQ

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados de recuperação das gasolinas “A” e Podium® respectivamente, as quais foram adicionadas com padrão orgânico de Si, Pb e P com valores próximos ao valor da Resolução ANP nº40, 5 mg L⁻¹ de Pb e 1,0 mg L⁻¹ para P e Si. As recuperações de silício na gasolina “A” variaram de 80 a 100% e para gasolina Podium® de 80 a 106% ; para chumbo as recuperações foram de 82 a 92% na gasolina “A” e de 86 a 98% na gasolina Podium® e, por fim, para as determinações de fósforo ficaram entre 86 a 110% na gasolina “A” e 80 a 90% na gasolina Podium® . O que nos permite concluir que o método desenvolvido, com o preparo de gasolinas por emulsão, é um método promissor, pois apresenta boas recuperações para as concentrações estabelecidas pela portaria nº40 da Agência Nacional de Petróleo.

Tabela 13. Resultado das recuperações após adições de 5 mg L⁻¹ de Pb e 1,0 mg L⁻¹ de P e Si de padrão orgânico nas gasolinas “A”, após determinações pelo método de emulsão proposto

Gasolinas	Recuperações		
	Si adicionado 1,00 mg L ⁻¹	Pb adicionado 5,00 mg L ⁻¹	P adicionado 1,00 mg L ⁻¹
A1	100%	92%	86%
A2	80%	82%	90%
A3	100%	84%	110%

Tabela 14. Resultado das recuperações após adições de 5 mg L⁻¹ de Pb e 1,0 mg L⁻¹ de P e Si de padrão orgânico nas gasolinas “Podium®”, após determinações pelo método de emulsão proposto

Amostra	Recuperações		
	Si adicionado 1,00 mg L ⁻¹	Pb adicionado 5,00 mg L ⁻¹	P adicionado 1,00 mg L ⁻¹
P1	106%	98%	80%
P2	90%	86%	90%
P3	80%	92%	85%

4.2.4. Comparação de resultados por emulsão com os métodos recomendados pela ANP

Foram analisadas amostras de gasolina “A” e Podium® com os métodos recomendados pela ANP, chumbo por espectrometria de absorção atômica com

atomização por chama, silício por espectroscopia de fluorescência de Raio-X com comprimento de onda dispersivo e monocromático e fósforo por espectrometria de absorção molecular UV-Vis. Para comparação, as mesmas amostras foram analisadas pelo método desenvolvido de preparo de amostras de gasolinas por emulsão. Os resultados comparativos são apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17.

A Tabela 15 apresenta os resultados da determinação de chumbo, nas amostras de gasolina “A” e Podium®, pelo método recomendado pela ANP e pelo método de preparo de amostras de gasolinas por emulsão. Em ambos métodos os resultados de chumbo ficaram abaixo dos limites de quantificação de cada método a saber: ASTM D-3231 LQ = 2,50 mg L⁻¹ e método por emulsão LQ = 0,50 mg L⁻¹.

Tabela 15. Concentrações de Pb pelo método ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas A e Podium®

Gasolinas “A”	Pb - ASTM D-3231 (LQ = 2,5 mg L ⁻¹)	Pb - Método Emulsão (LQ = 0,50 mg L ⁻¹)
A1	<LQ	<LQ
A2	<LQ	<LQ
A3	<LQ	<LQ
Gasolina “Podium® ”	Pb - ASTM D-3231 (LQ = 2,5 mg L ⁻¹)	Pb - Método Emulsão (LQ = 0,50 mg L ⁻¹)
P1	<LQ	<LQ
P2	<LQ	<LQ
P3	<LQ	<LQ

A Tabela 16 apresenta os resultados da determinação de fósforo, nas amostras de gasolina “A” e Podium®, pelo método recomendado pela ANP e pelo

método de preparo de amostras de gasolinas por emulsão. Para gasolina Podium® , em ambos métodos, os resultados de fósforo ficaram abaixo dos limites de quantificação de cada método a saber: ASTM D-3237 LQ = 0,20 mg L⁻¹ e método por emulsão LQ = 0,30 mg L⁻¹. Porém, para uma das gasolinas “A”, apresentou resultados de fósforo no método D-3227 = 1,00 mg L⁻¹ e método por emulsão = 1,12 ± 0,02mg L⁻¹.

Tabela 16. Concentrações de P pelo método ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas A e Podium® .

Gasolinas “A”	P - ASTM D-3237 (LQ = 0,20 mg L ⁻¹)	P - Método Emulsão (LQ = 0,30 mg L ⁻¹)
A1	<LQ	<LQ
A2	<LQ	<LQ
A3	1,00	1,12 ± 0,02
Gasolina “Podium® ”	P - ASTM D-3237 (LQ = 0,20 mg L ⁻¹)	P – Método Emulsão (LQ = 0,30 mg L ⁻¹)
P1	<LQ	<LQ
P2	<LQ	<LQ
P3	<LQ	<LQ

A Tabela 17 apresenta os resultados da determinação de silício, nas amostras de gasolina “A” e Podium® , pelo método recomendado pela ANP e pelo método de preparo de amostras de gasolinas por emulsão. Os resultados de silício pelo método por emulsão ficaram entre 0,30 a 5,80 mg L⁻¹, já o método ASTM D-7757 apresentou

resultados no mínimo 5 vezes maior, ou seja de 15 a 30 mg L⁻¹ na gasolina “A” e de 19 a 39 mg L⁻¹ na gasolina Podium® . Não há uma explicação para esta discrepância nos valores.

Tabela 17. Concentrações de Sipel pelo método ANP e método desenvolvido por emulsão nas gasolinas A e Podium®

Gasolinas “A”	Si - ASTM D-7757 (LQ = 3,00 mg L ⁻¹)	Si - Método Emulsão (LQ = 0,30 mg L ⁻¹)
A1	15	0,300 ± 0,002
A2	30	3,72 ± 0,02
A3	29	5,80 ± 0,04
Gasoliana “Podium® ”	Si - ASTM D-77577 (LQ = 3,00 mg L ⁻¹)	Si - Método Emulsão (LQ = 0,30 mg L ⁻¹)
P1	39	0,750 ± 0,002
P2	20	0,30 ± 0,01
P3	19	5,42 ± 0,02

5. Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que o método proposto com preparo de amostras por emulsão tem potencial para ser aplicado em escala de rotina para rastreamento das concentrações de Si, Pb e P em gasolinas por ICP-OES pois:

- Demonstrou a possibilidade de determinação simultânea de Si, Pb e P nos limites estabelecidos pela legislação, possibilitando o controle de qualidade de gasolinas.
- Menor quantidade de matéria orgânica no plasma (10%), facilitando a introdução e nebulização da amostra sem uso de câmara especial, pois minimizou o efeito de matriz e instabilidade do plasma causado pela alta pressão de vapor (PVR) das amostras introduzidas, com diluição em solvente orgânico. Também eliminou a introdução de oxigênio a qual era necessária para eliminar o carbono residual que provocava interferências espectrais, elevava o background e causava problemas operacionais.
- É um método de menor custo pois apresenta menor técnico/hora, menor uso de padrões orgânicos e elimina o uso de solventes orgânicos.
- Está de acordo com a Química Verde e Gestão de Saúde Meio Ambiente e Segurança.

Referências Bibliográficas

AMAI, R.S.; DONATI, G.L.; SCHIAVO, D.; NOBREGA, J.A. **A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry.** Microchemical Journal, v106, p318-322, 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Resolução ANP Nº 40 DE 25/10/2013, Regula as especificações das gasolinas de uso automotivo.

API - American Petroleum Institute. Disponível em: <http://www.api.org>. Acesso em: 2017

ASTM - American Society for Testing and Materials, 2002

ASTM - D-3231 Standart Test Method for Phosphorus in Gasoline, 2013.

ASTM-D-3237 Standart Method for Lead by Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS), 2012.

ASTM - D-4052. Standart Test Method for Density, Relative Density, and PAI Gravity of Liquida by Digital Density Meter, 2016

ASTM - D-5191. Standart Test Method for Vapor Pressure Petroleum Products (Mini Method), 2015.

ASTM - D-7757 Silicon in Gasoline and Related Products by Monochromatic Wavelenth Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2012.

ATHAYDE, G.P.B. **Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS.** Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

AUCÉLIO, R. Q., CURTIUS, A. J. **Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification.** *Jorunal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 242-247, 2002.

AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R.M.; CAMPOS, R.C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P.

The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectroscopy, Spectrochimica Acta, Part B, 62, 952- 961, Second Edition, Wiley VCH, (2007).

BECKER, J.S. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications, **John Wiley, 2007.**

BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta v.96 (2013), p11-20.**

BUTCHER, D.J. Molecular Absorption Spectrometry in flames and furnaces: A Review. *Analytica Chimica ACTA*, v 804, (2013), p 1-15.

CASSELLA, R.J.; BRUM, D.M.; LIMA, C.F.; FONSECA, T.C.O. Stabilization of aviation gasoline as detergent emulsion for lead determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fuel Processing Technology 92 (2011) 933–938.**

CAUMMETTE, G.; LIENEMANN, C. P.; MERDRIGNAC, I.; BOUYSSIERE, B.; LOBINSKI, R. Element speciation analysis of Petroleum and related materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24, 263-276, 2009.**

CEN - Comité Européen de Normas, E 228, 2004.

CENPES – Revisão dos Métodos de Espectrometria atômica para quantificação de silício -Petrobras, RT-QM 05/2011.

CHAINET, F.; COURTIADÉ, M.; LIENEMANN, C. P.; PONTIUS, J.; DONARD, O. F. X. Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. **Journal of Chromatography A, v1218, p9269-9278, 2011.**

CIMA - Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool.

CRUZ, J.F. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN**, 2003.

DUYCK,C.;MIEKELEY,N.; SILVEIRA,C.L.P.; AUCÉLIO,R.Q.; CAMPO,R.C.; GRINBERG,P.; BRANDÃO,G.P. **The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B, v.62,p939-951,2007

FIOROTO, A. M. **Stydy of methods to assess the bioavailability of Fe, Cu and Zn in the presence of mesocarpo of babaçu.**2013.93p. Maters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Quimica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HEIMANN,J.; BOULYGA,S.F.; HEUMANN,K.G. Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP–MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion.**Analytical and Bioanalytical Chemistry,v 380,Issue 2, (2004),pp 190-197.**

Kremer,L.N, **Crude oil and quality variations.**Site visitado em 09/11/2017.

Korn, M.G.A. Atomic spectrometric methds for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – **A review, 2007.**

Korn, M.G.A.; D.C.M.B.Santos, M.A.B. Guida, I.S.Barbosa,M.L.C. Passos, M.L.M.S. Saraiva, J.L.F.C.Lima, Evaluation of digestion procedures for simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **J.Braz.Chem.Soc.21(2010) 2278-2284**

Krug, F. J.; ROCHA,S.R.P. **Métodos de Preparo de Amostras para análises elementar.** São Paulo, SBQ,2016.

LUZ,M.S.; NASCIMENTO,A.N ; OLIVEIRA, P. V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu,Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta 115 (2013) 409–413**

Luz,M.S.**Elementos traços em óleo cru: determinação total e estudo de especiação.2013.154p** Tese- Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química).Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução nº 75 de 05/03/2015, regulariza o percentual obrigatório de etanol anidro nas gasolinas de acordo com na Resolução nº 1, de 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool –**CIMA**

Mermet, J. M., **Limit of quantitation in atomic spectrometry, Spectrochimica ACTA Parte B 63**, 2008,166-182.

Mermet, J. M., Poussel, E. **ICP emission spectrometers – 1995 analytical figures of merits, Applied Spectroscopy, 49**, 1995, A12-A-18.

MIGUEL,E.M. **Determinação de chumbo em querosene e em óleo lubrificante por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado**,2008,132p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Química, Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro.

MONTASER, A. Ed., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Wiley-VCH, New York, 1998**

NAOZUKA, J; VIEIRA,E.C.; NASCIMENTO,A,N; OLIVEIRA, P.V. Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP-OES. **Food Chemistry**, v.124,p.1667-1672,2011.

Pereira,R.C.C. ; Pasa,V.M.D. **Energy Fuel** 19,2005.

PETROBRAS–Petróleo Brasileiro. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br> site visitado 2017.

Rainone R. **Avaliação de métodos analíticos para determinação de Na, K, Ca, Mg, P e S em biodiesel por ICP-OES. 2011. 95p.** Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

REBOUÇAS,M.V.; DOMINGOS,D.; SANTOS,A.S.O.; SAMPAIO,L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures.

Fuel Processing Technology 91 (2010) 1702–1709

SANCHEZ, R.; Todolí,J.L, Lienemann,C.P.; Mermet,J.M. **Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review.** Spectrochimica Acta Part B 88 ,2013,p.104–126

SOUZA, R.M. **Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP-OES após emulsificação da amostra.** Dissertação de Mestrado,Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro,2003.

SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traços em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS.** Tese de Doutorado, Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

SPEIGHT, J. G., Winefordner, J. D. **Handbook of Petroleum Analysis** (Editor), John Wiley, New York, 2001.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**, Taylor & Francis Group, New York, USA, 2006.

SYCHRA, V., LANG, I., SEBOR, G., **Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques.** *Program Analytical Atomic Spectroscopy*, **4**, 341-426, 1981.

UNEP- .United Nations Environmental. Program.Phasing lead out of gasoline,1999.14p.site visitado em:<http://www.unep.fr/energy/act/tp/ldgas/index.htm>
Acessoem: 03/11/2017.

WELZ,B.; Sperling,M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 2^a ed.Winhein: Wiley-UCH,1999.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Sandra Patrícia de Andrade Mariano Santos

Local e data de nascimento: Santos, 14 de Agosto de 1971.

EDUCAÇÃO

- Escola Técnica 1º de Maio– Guarujá - SP, 1990.
- Universidade Santa Cecília , Santos - SP, 1994. Graduação (Bacharel em em Química, com atribuições tecnológicas.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Curso de Segurança em laboratório, Universidade Petrobras, Aracajú - SE, 2003.
- Curso de Espectrometria FAAS, Universidade Petrobras, Natal – RN, 2004.
- Curso de Espectrometria ICP-OES, Universidade Petrobras, Aracajú - SE, 2005.
- Curso de Preparo de amostra por Microondas, Universidade Petrobras, Aracajú - SE, 2006.
- Minicurso: “Microondas para o preparo de amostras.” CSI XXXVII, Búzios, RJ,Brazil,2011.
- Curso de Validação de Métodos. Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

OCUPAÇÃO

- Técnica em Química de Petróleo Pleno na empresa Petróleo Brasileiro S.A.(Petrobras – RPBC) Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão – SP, desde 16/12/1994 até a data vigente.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

- SANTOS, S.P.A. M.; FIOROTO, A.M.; OLIVEIRA, P. V. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM GASOLINAS POR ICP-OES COM AMOSTRAGEM DE EMULSÃO. **18º Encontro de Química Analítica (ENQA) 2016, Florianópolis, SC.**
- SANTOS, S.P.A. M.; FIOROTO, A.M.; OLIVEIRA, P. V. EMULSION-BASED METHOD EVALUATION FOR THE DETERMINATION OF LEAD AND SILICON IN GASOLINE BY ICP-OES. **46th World Chemistry Congress – IUPAC 2017, São Paulo – SP, Brazil.**
- SANTOS, S.P.A. M.; FIOROTO, A.M.; OLIVEIRA, P. V. DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO, CHUMBO E FÓSFORO EM GASOLINAS POR ICP-OES COM PREPARO DE AMOSTRA POR EMULSÃO. **V Congresso Analítica Latin América- Analítica 2017, São Paulo – SP.**

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- Feira de Analítica Latin América- Anaítica 2009, São Paulo – SP
- Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, Búzios, RJ, Brazil, 2011.
- Feira de Analítica Latin América- Anaítica 2011, São Paulo – SP
- Congresso de Gasolina – Petrobras, Rio de Janeiro, 2012 (apresentação oral)
- I Workshop do Mestrado Profissional. IQ – USP, 2013 (ouvinte)
- Feira de Analítica Latin América- Anaítica 2013, São Paulo – SP.
- II Workshop do Mestrado Profissional. IQ – USP, 2014 (apresentação pôster)
- X Workshop sobre Preparo de Amostras, Santa Maria – RS, 2014 (ouvinte)
- III Workshop do Mestrado Profissional. IQ – USP, 2015 (apresentação pôster)
- IV Congresso Analítica Latin América- Anaítica 2015, São Paulo – SP.
- IV Workshop do Mestrado Profissional. IQ – USP, 2016 (apresentação pôster)
- 18º Encontro Nacional de Química Analítica. 2016. (Congresso).
- V Workshop do Mestrado Profissional. IQ – USP, 2017 (pôster e Oral)
- 46th World Chemistry Congress – IUPAC 2017, São Paulo – SP, Brazil.
- 40ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2017, São Paulo-SP.
- V Congresso Analítica Latin América- Anaítica 2017, São Paulo – SP.