



# PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA APÓS PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO



## ANALYTICAL PROCEDURES FOR DETERMINING METALS IN GASOLINE AFTER PRE-TREATMENT ACID

SILVA, Leila Maria S. da.<sup>1\*</sup>; VIÉGAS, Deracilde Santana da S.<sup>2</sup>; MARQUES, Edmar Pereira<sup>3</sup>; AZEVEDO, Lorena Carvalho Martiniano de<sup>4</sup>; MARQUES; Aldaléa Lopes Brandes<sup>5</sup>.

<sup>1,2</sup> Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 98 3272 8681)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 983272 8683; fax: +55 983272 8683)

<sup>4,5</sup> Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Departamento de Tecnologia Química, Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga - CEP 65080-805, São Luís – MA, Brasil. (Fone: +55 98 3272 8683; fax: +55 98 3272 8683)

\* Autorcorrespondente

e-mail: lleilamary@hotmail.com

Received 19 February 2018; received in revised form 27 April 2018; accepted 02 May 2018

### RESUMO

O trabalho apresenta um estudo através de procedimentos eletroanalíticos para determinação de metais em amostras de gasolina. A determinação de metais em combustível é um assunto de relevância ambiental por considerar que estes elementos podem ser liberados para a atmosfera ocasionando danos ao meio ambiente e a saúde. Também, quando presentes fora do limite aceitável estabelecido, a reatividade destes elementos pode implicar diretamente na qualidade dos combustíveis. Dessa forma, o uso de técnicas de baixo custo e eficientes como as eletroanalíticas mostram-se como opção viável para esta finalidade. O acesso aos metais pelas técnicas voltamétricas, somente foi possível após a digestão ácida das amostras e dois procedimentos de digestão foram avaliados (Bloco digestor e Micro-ondas) em ácidos de diferentes purezas. A comparação entre os dois sistemas de digestão (aberto e fechado) utilizando as mesmas condições experimentais mostrou que a digestão em sistema fechado apresentou melhores resultados, devido o menor risco de contaminação da amostra. O procedimento avaliado apresentou resultados satisfatórios do ponto de vista analítico e estatístico e, portanto, foi considerada adequada para a matriz analisada.

**Palavras-chave:** Gasolina, Metais, Digestão Ácida.

### ABSTRACT

The work presents a study through electroanalytical procedures for the determination of metals in gasoline samples. The determination of metals in fuel is an issue of environmental relevance because it believes that these elements can be released into the atmosphere causing damage to the environment and health. Also when present outside the established acceptable limit, the reactivity of these elements may directly imply the quality of the fuels. Thus, the use of low cost and efficient techniques such as electroanalytic are shown as a viable option for this purpose. The access to the metals by voltammetric techniques was only possible after the acid digestion of the samples and two digestion procedures were evaluated (Digestor Block and Microwaves) in different acid purities. The comparison between the two digestion systems (open and closed) using the same experimental conditions showed that the digestion in the closed system presented better results, due to the lower risk of contamination of the sample. The evaluated procedure presented satisfactory results from an analytical and statistical point of view and, therefore, it was considered adequate for the analyzed matrix.

**Keywords:** Gasoline, Metals, Acidic Digestion.

## INTRODUÇÃO

A determinação de metais em combustíveis é um assunto de relevância ambiental por considerar as emissões veiculares como umas das fontes mais comuns de metais pesados no ambiente (SAINT'PIERRE *et al.*, 2004; SOUSA *et al.*, 2008). A reatividade destes elementos implica diretamente na qualidade dos combustíveis, onde a presença de metais está relacionada com a decomposição, baixo desempenho do combustível, corrosão do motor e formação de precipitados (AUCELIO e CURTIUS, 2002).

Na gasolina, os elementos metálicos estão normalmente presentes em baixas concentrações, requerendo técnicas sensíveis e procedimentos de pré-concentração para determinação dos mesmos. Com a utilização de técnicas analíticas é difícil a análise direta da gasolina devido sua volatilidade, baixa viscosidade, corrosividade e imiscibilidade com a água. Portanto, algumas estratégias analíticas são utilizadas em análise de combustíveis e bicompostíveis, principalmente em relação ao preparo da amostra por se tratarem de amostras bastante complexas. Dentre as principais formas de preparo de amostras utilizadas para esta finalidade estão a digestão da amostra (método tradicional ou micro-ondas), diluição da amostra (em solvente adequado) ou amostra micro emulsionada (LUZ, *et al.*, 2003; MARQUES, *et al.*, 2012).

Diferentes métodos são encontrados na literatura para determinação de constituintes orgânicos e inorgânicos em petróleo e seus derivados. Entre eles, destacam-se a Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) (LUZ, *et al.*, 2003; SOUSA *et al.*, 2008; DONATI *et al.*, 2013; JESUS *et al.*, 2014), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (GAZULLA *et al.*, 2017; ANJOS *et al.*, 2018; NOMNGONGO e NGILA, 2014; POIRIER *et al.*, 2016), Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (EFRX) (IWASAKI e TANAKA, 1982; DOYLE *et al.*, 2015), Análise com Injeção em Fluxo (FIA) (TAYLOR e TREVASKIS, 1986; GONZALO *et al.*, 1992) e técnicas voltamétricas (LOCATELLI e TORSI, 2001; CARDOSO, *et al.*, 2007; MIGUEL *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2016).

As técnicas voltamétricas têm sido utilizadas na determinação de íons metálicos em

baixas concentrações por serem uma opção de baixo custo, alta sensibilidade e considerável seletividade. Todavia, durante as análises podem ocorrer interferências devido à complexação dos metais pela matéria orgânica, possibilitando a quantificação apenas da fração eletroquimicamente lábil, com diminuição da intensidade do sinal do analito. Para minimizar tais efeitos, é necessário a introdução de uma etapa de pré-tratamento da amostra, antes da análise química, sendo a digestão química, um dos pré-tratamentos usados que propicia a determinação total do metal desejado. Vários estudos têm sido realizados envolvendo diferentes métodos eletroquímicos para a determinação de elementos traço em amostras de combustíveis onde requer um pré-tratamento da amostra matriz antes da análise. (CARDOSO, *et al.*, 2007; TRINDADE, *et al.*, 2012; MARTINIANO, *et al.*, 2013).

Dessa forma, o trabalho apresenta um estudo analítico para determinação dos metais (Cu, Pb, Ni e Co) em gasolina através de procedimentos eletroanalíticos após pré-tratamento ácido da amostra. O presente estudo oferece uma opção adicional de metodologia para a determinação de metais neste tipo particular de matriz, uma vez que há necessidade de desenvolvimento de novos métodos de análise para matrizes combustíveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes foram de pureza analítica e de procedência MERCK. As soluções foram preparadas em água purificada e deionizada no sistema NANOPURE, modelo 04741 (BARNSTEAD) de acordo com as normas "ASTM D1193 - 06(2011) *Standard Specification for Reagent Water*" Como reagente água tipo II com 1.0  $\mu\text{S} / \text{cm}$  a 298 K (25 ° C). As soluções estoque foram preparadas a partir de uma solução padrão dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto, com concentração de 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  e de procedência MERCK (TRITISOL). As soluções estoque de cobre e chumbo foram preparadas, cada uma, na concentração de  $1 \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$  e as soluções de níquel e cobalto foram preparadas, em concentrações de  $1 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para determinação dos metais cobre e chumbo foi utilizado a solução do tampão Britton Robinson avolumado para 1000 mL com água deionizada, esta foi usada como eletrólito suporte e o para ajuste do pH foi utilizado uma solução aquosa de NaOH (Merck)  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para a

determinação dos metais níquel e cobalto foi usada solução etanólica de dimetilglioxima (DMG) com concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e para o ajuste do pH foi utilizado a solução tampão amônia de concentração 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Os experimentos voltamétricos foram realizados, no modo diferencial de pulso, em um Sistema BAS modelo CV-50W, com os eletrodos HMDE(trabalho), platina(auxiliar) e Ag/AgCl (referência). Para decomposição das amostras foi utilizado dois procedimentos de digestão de acordo com a recomendação da literatura referente ao preparo de amostras, com vistas à análise de metais presentes em baixas concentrações (KNAPP,1998): Bloco digestor de marca QUIMIS, modelo Q-327A2, com capacidade para 42 tubos com controle eletrônico de temperatura e Micro-ondas em sistema fechado da marca MULTIWAVE Perkin-Elmer/Paarde alta pressão.

Estes experimentos foram realizados em duas instituições distintas: EMBRAPA Pecuária Sudeste – São Carlos, SP e Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Para a comparação dos resultados eletroanalíticos utilizou-se as medidas espectrométricas que foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica modelo AA 50 com Forno de Grafite, modelo GTA-110, marca VARIAN.

As amostras de gasolina foram provenientes de postos de distribuição do Estado do Maranhão. Para o tratamento das amostras foram realizados dois procedimentos de digestão (Bloco Digestor e Micro-ondas) em diferentes graus de pureza ácida.

A etapa de digestão é recomendada, especialmente, parametrizes que possuem grande complexidade em termos de matéria orgânica, necessitando em alguns casos de aumento de temperatura durante o processo.

O tratamento da digestão ácida foi feito com misturas de ácidos utilizando-se um bloco digestor (MOTRENKO *et al.*, 2000; KRUG e PIOVEZANI, 2016; AKINYELE e SHOKUNBI, 2015) e um micro-ondas (AGAZZI e PIROLA, 2000; MILLA e PEREZ, 2000; SASTRE *et al.*, 2002; BARBOSA *et al.*, 2015; ANJOS *et al.*, 2018) de acordo com a recomendação da literatura referente ao preparo de amostras, com vistas à análise de metais presentes em baixas concentrações.

*Digestão ácida por via úmida em sistema aberto (bloco digestor)*

a) Digestão nítrico-perclórico-peróxido de hidrogênio (ácidos não ultra-puros)

Neste procedimento, adicionou-se, em cada tubo digestor, 1mL da amostra, acrescentando-se 3mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de peróxido de hidrogênio. A mistura ficou em repouso por aproximadamente 12 horas. Iniciou-se o processo de aquecimento no bloco digestor durante 2-3 horas a uma temperatura controlada de 120°C, deixando-a resfriar em seguida. Adicionou-se paulatinamente, à solução fria, 1mL de ácido perclórico concentrado, deixando a mistura em repouso por mais 12 horas. Aqueceu-se, então, a solução aumentando a temperatura gradativamente até 20°C. Realizada a digestão, deixou-se evaporar até o volume final de 1mL e após a amostra digerida foi aferido para 10mL com água deionizada.

b) Digestão nítrico-perclórico(ácidos ultra-puros)

Adicionou-se em cada tubo digestor 1mL da amostra, acrescentando-se 2mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de ácido perclórico, seguindo o mesmo procedimento acima.

c) Digestão nítrico-clorídrico (ácidos não ultra-puros)

Adicionou-se em cada tubo 151µL da amostra e acrescentou-se 4mL de ácido nítrico e 1ml de ácido clorídrico. Em seguida aqueceu-se a uma temperatura de 200°C por um tempo de 3-4 horas. Após o esfriamento, a amostra digerida foi aferido para 25mL com água deionizada.

*Digestão ácida por via úmida em sistema fechado (micro-ondas)*

a) Digestão nítrico-clorídrico(ácidos não ultra-puros)

Adicionou-se 4mL de ácido nítrico e 1mL de ácido clorídrico, ambos ultra-puros, a 0,1g da amostra (151µL) sendo a mistura levada a um micro-ondas a uma temperatura de aproximadamente 200°C durante meia hora. Realizada a digestão, deixou-se evaporar até o volume final de 1mL. Em seguida a amostra digerida foi avolumado para 25mL com água deionizada.

b) Digestão nítrico-peróxido de hidrogênio (*ácido ultra-puro*)

Adicionou-se 2mL de ácido nítrico e 1mL de peróxido de hidrogênio a 0,21g da amostra (260 $\mu$ L) sendo a mistura levada a um micro-ondas a uma temperatura de aproximadamente 220°C durante meia hora. Em seguida amostra digerida foi avolumado para 10mL com água deionizada.

Para as medidas voltamétricas nas amostras digeridas, adicionou-se, na célula eletroquímica um volume de 10mL da amostra. Após o ajuste dos parâmetros operacionais do equipamento, otimizados, fez-se sucessivas adições padrão do metal de interesse, procedendo-se em seguida a medida voltamétrica, após cada adição. A concentração estoque de cada metal era  $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ou  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Para obtenção de um melhor sinal analítico foi necessária à realização de diluições das amostras digeridas. Estas foram diluídas, geralmente, na proporção de 1:100 ou 1:1000 e o pH da amostra final permaneceu abaixo de 2,0.

Nas amostras foi necessário um estudo do efeito do pH o qual foi ajustado com tampão BR pH 1,8, sendo, geralmente, 3 mL do tampão para 7mL da amostra digerida. O fator de diluição da amostra, neste caso foi de 1,4. Essa metodologia foi realizada para a determinação dos metais cobre e chumbo. Posteriormente, foram feitas as adições padrão com as soluções estoque de Cu(II) e Ni(II) de concentrações iguais a  $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Para determinação dos metais Ni e Co foi realizada em pH 9 conforme determinado pelo método da dimetilglioxima (ADELOJOU e BOND, 1984) que usa a técnica VAdR. Para tanto, foram usados cerca de 300 $\mu$ L de tampão amônia/cloreto de amônio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) na amostra digerida. Na célula eletroquímica adicionou-se 10 mL da amostra digerida e 20 $\mu$ L de solução etanólica de DMG de concentração igual a  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Posteriormente, foram feitas as adições padrão com as soluções estoque de Ni(II) e Co(II) de concentrações iguais a  $1 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O acesso aos metais pelas técnicas de Voltametria de Redissolução somente foi possível após a digestão ácida das amostras e dois procedimentos de digestão foram avaliados (sistema de bloco digestor tradicional e forno de

micro-ondas em sistema fechado à alta pressão) ambos em diferentes graus de pureza ácida.

Após a avaliação dos procedimentos de digestão foi realizado um estudo sobre a otimização dos parâmetros operacionais do equipamento, para cada metal, considerando as amostras de gasolina. Nesse estudo, foram determinadas as melhores condições para a obtenção de uma boa resolução de pico, pH mais adequado, potencial de pré-concentração e tempo de pré-concentração para a deposição de cada metal como está descrito na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros de otimização para determinação dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto em amostra digerida (Gasolina Comum) pela técnica de VRA e VAdR.

Metais	Tempo de pré-concentração ( $t_{pre}$ )	pH	Potencial de pré-concentração ( $E_i$ )
Cu	120s	2.0	-0,2V
Pb	300s	3.0	-0,7V
Ni	30s	9.0	-0,8V
Co	30s	9.0	-0,98V

Fonte : Autoria própria (2018)

A avaliação voltamétrica na determinação dos metais, foi realizada em dois modos da técnica Voltametria de Redissolução (VRA e VAdR), os quais foram escolhidos de acordo com o tipo particular de metal estudado. Neste sentido, por exemplo, os metais cobre e chumbo foram determinados por VRA, enquanto níquel e cobalto foram determinados por VAdR usando DMG como ligante complexante (ADELOJOU e BOND, 1984) em amostras de Gasolina Comum.

A otimização foi feita mantendo-se um parâmetro constante e variando-se os demais. Depois, um novo ciclo de otimização era repetido, considerando-se os valores previamente otimizados com a finalidade de refinar os valores ótimos encontrados anteriormente.

Uma visão geral dos resultados encontrados para os teores de metais utilizando diferentes procedimentos e diferentes graus de pureza de reagentes em amostras de Gasolina Comum encontram-se representadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Comparação dos teores dos metais Cu, Pb, Ni e Co em amostras de Gasolina Comum por diferentes métodos de digestão ácida.

Metal	Bloco digestor (ppm)			Micro-ondas (ppm)
	(A) HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ácidos P.A)	(B) HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> (ácidos ultrapuros)	(C) HNO <sub>3</sub> + HCl (ácidos P.A)	(D) HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ácido ultrapuro)
Cu	3,50	0,32	1,60	1,76
Pb	6,50	0,98	0,40	1,20
Ni	2,80	1,00	0,15	0,47
Co	1,00	0,24	0,04	0,18

Fonte : Autoria própria (2018)

Estes resultados (Tabela 2) consideram a medida dos metais nos brancos, submetidos aos mesmos processos de digestão, cujos teores de metais variaram entre 30 e 40%. O fato destes valores serem considerados altos sugere que uma avaliação mais criteriosa seja feita, buscando cada vez mais minimizar a contaminação (SURES, 1995) dos brancos (baixos teores de metais), fato que está diretamente ligado aos erros das amostras.

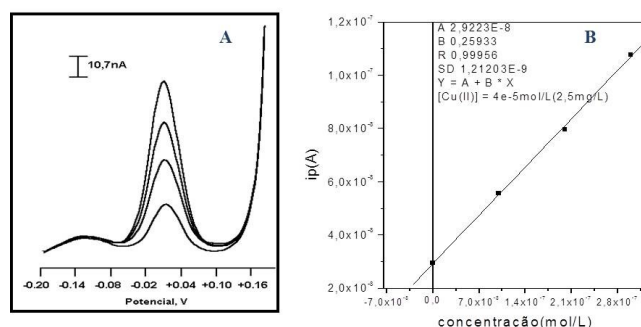
De acordo com os resultados apresentados na referida Tabela, observa-se que a digestão em micro-ondas, em comparação com a digestão em bloco digestor, mesmo quando não foram usados ácidos ultra-puros, mostrou-se mais eficiente. Isto é atribuído à redução da quantidade de ácidos utilizada no procedimento e também ao fato do procedimento possibilitar um risco menor de contaminação, por se tratar de um sistema fechado.

Os procedimentos B, C e D mostram resultados mais concordantes entre si, em comparação com os resultados do procedimento A. Nesse estudo, o ideal seria o uso de mistura (composição) igual de reagentes, entretanto, isto não foi possível. Por outro lado, a alternativa mais adequada para efeito comparativo, seria o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença e ausência de ácidos ultra-puros. Conforme pode ser observado, há grande diferença nos resultados entre A e D. Outro ponto importante seria a presença de HNO<sub>3</sub> nas quatro misturas de reagentes e, no entanto, a maior diferença de resultados estaria na comparação dos resultados de A em relação aos outros três procedimentos. Este pode ser um aspecto positivo quanto à eficiência e a aplicabilidade do HNO<sub>3</sub>.

Estudos realizados por Turunen, *et al* mostram justificativa para a diferença de resultados entre as diferentes misturas de reagentes.

A Figura 1 mostra o voltamograma e a respectiva curva de adição padrão do metal cobre em uma das amostras de Gasolina Comum, onde observou-se um pico característico do metal cobre em aproximadamente +0,01V vs Ag/AgCl.

Neste estudo, o pH da solução da amostra (1,4) foi ajustado para pH 2 com NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>), tendo em vista que a amostra, após a digestão, apresentou um pH muito baixo impossibilitando a determinação do íon cobre pela técnica VRA. O efeito da concentração sobre a corrente de pico mostrou uma relação linear no intervalo de 1x10<sup>-7</sup>mol.L<sup>-1</sup> a 3x10<sup>-7</sup>mol.L<sup>-1</sup>, com um coeficiente de correlação de 0,999.

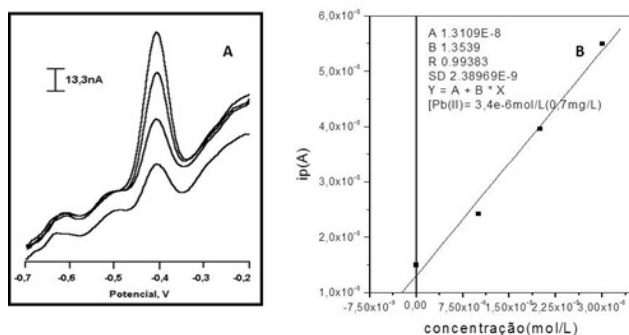


**Figura 1:** (A): Resposta Voltamétrica de Cu (II) em amostra de Gasolina comum (amostra digerida- nítrico-clorídrico) em diferentes concentrações: (1x10<sup>-7</sup>mol.L<sup>-1</sup>; 2x10<sup>-7</sup>mol.L<sup>-1</sup>; 3 x10<sup>-7</sup>mol.L<sup>-1</sup>). E<sub>pré</sub> = -0,2; E<sub>f</sub> = 0,2V; V = 20mVs<sup>-1</sup>; t<sub>pré</sub> = 30s, A = 25mV, Eletrólito suporte: Tampão BR, pH 2,0. (B):Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Cu(II). Dados retirados da Figura 1A.

O intervalo de confiança da média relativo ao teor dos metais, para cada amostra de Gasolina Comum, foi obtido com três determinações de cada amostra, e um nível confiança foi de 95%. Este procedimento foi feito para as determinações, subsequentes, de todos os outros metais.

As determinações de chumbo nestas condições otimizadas mostram um potencial de pico do metal em aproximadamente -0,38V vs Ag/AgCl. A Figura 2 mostra os voltamogramas e a respectiva curva de adição padrão para a determinação voltamétrica de chumbo em Gasolina Comum, onde se pode ver uma excelente performance em termos de resolução dos voltamogramas e sensibilidade (coeficientes angulares) das medidas.

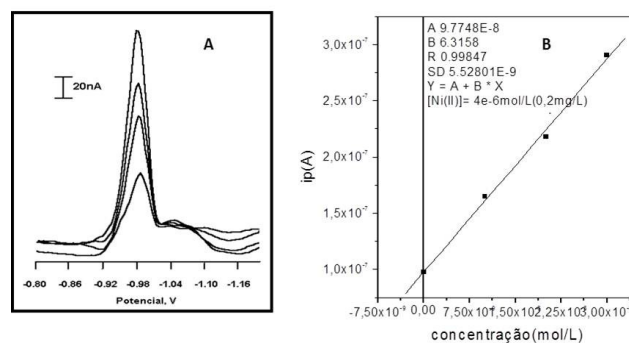
O procedimento otimizado foi aplicado em três amostras de Gasolina Comum e as concentrações de chumbo variaram entre  $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , enquanto o coeficiente de correlação de 0,994.



**Figura 2: (A)** Resposta Voltamétrica de Pb(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico em diferentes concentrações:  $(1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}; 2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, 3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1})$   $E_{pré} = -0,7\text{V}; E_f = -0,2\text{V}; V = 20\text{mVs}^{-1}; t_{pré} = 120\text{s}, A = 25\text{mV}$ . Eletrólito suporte: Tampão BR, pH 3,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Pb(II). Dados retirados da Figura 2A.

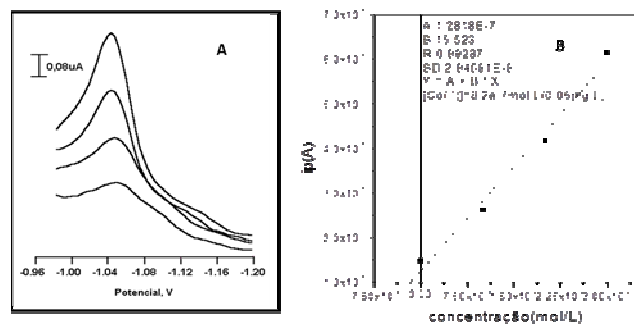
A determinação dos íons Ni(II) e Co(II) nas amostras de Gasolina Comum, conforme já mencionado, foi feita pela técnica VAdR. Estes íons são pouco solúveis no mercúrio, portanto foram determinados através da adsorção de seus complexos na superfície do eletrodo. Nesta determinação foi necessário o ajuste do pH das soluções das amostras, tendo em vista que estes íons são detectados na faixa de pH 9,0 (ADELOJOU e BOND, 1984).

A Figura 3 mostra os voltamogramas e respectiva curva de adição padrão relativos à determinação do íon níquel. Conforme pode ser observado, a curva apresentou linearidade na faixa linear de  $2 \times 10^{-8}$  a  $6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  e coeficiente de correlação de 0,998. Estes resultados indicam uma boa performance analítica, tanto no que diz respeito à resposta voltamétrica como para os gráficos de adição padrão (boa linearidade). O potencial de pico encontrado foi de aproximadamente  $-0,96\text{V}$  vs Ag/AgCl.



**Figura 3: (A)** Resposta Voltamétrica de Ni(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico em diferentes concentrações:  $(2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; 4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}, 6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1})$ ;  $E_{pré} = -0,8\text{V}; E_f = -1,2\text{V}; V = 20\text{mVs}^{-1}; t_{pré} = 30\text{s}, A = 25\text{mV}$ . Eletrólito suporte : Tampão Amônia pH 9,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Ni(II).

A Figura 4 apresenta os voltamogramas e respectiva curva de adição padrão para a determinação do íon cobalto. O efeito da concentração sobre a corrente de pico mostra bons resultados de linearidade no intervalo de concentração de  $2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação de 0,993. O potencial de pico observado para o cobalto foi de aproximadamente  $-1,08\text{V}$  vs Ag/AgCl.



**Figura 4: (A)** Resposta Voltamétrica de Co(II) em amostra de Gasolina Comum (amostra digerida-nítrico-clorídrico) em diferentes concentrações:  $(2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; 4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}, 6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1})$ .  $E_{pré} = -0,8\text{V}; E_f = -1,2\text{V}; V = 20\text{mVs}^{-1}; t_{pré} = 30\text{s}, A = 25\text{mV}$ . Eletrólito suporte: Tampão Amônia pH 9,0. **(B):** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Co(II).

A Tabela 3 apresenta os resultados da determinação dos metais cobre, chumbo, níquel e cobalto em amostra de Gasolina Comum, todas realizadas em triplicata.

**Tabela 3:** Determinação dos metais\* em amostra de Gasolina Comum pelas técnicas VRA e VAdR.

Amostra	Metal	Concentração, mol L <sup>-1</sup> / ppm	CV (%)
Gasolina Comum	Cu	4,0 x 10 <sup>-5</sup> ± 5,3x10 <sup>-6</sup> / (2,54)	2,5
	Pb	3,2 x 10 <sup>-6</sup> ± 8,8x10 <sup>-7</sup> / (0,66)	9,7
	Ni	3,9 x 10 <sup>-6</sup> ± 5,3x10 <sup>-7</sup> / (0,21)	2,4
	Co	1,0x 10 <sup>-6</sup> ± 4,9x10 <sup>-8</sup> / (0,06)	1,4

(\*) (Média de 3 determinações)  
Fonte : Autoria própria (2018)

Apesar do pequeno número de replicatas (Tabela3), o desvio padrão observado demonstra um grau de precisão bastante aceitável para os resultados obtidos, sendo que os resultados para cobalto foram os mais precisos enquanto que os resultados para o chumbo foram os que apresentaram maior valor de desvio padrão relativo.

Com o objetivo de avaliar melhor o procedimento proposto, além do limite de detecção, foram realizados estudos referentes a exatidão e precisão dos resultados.

O limite de detecção para ambos os métodos (VR e EAA) foi determinado através da análise da curva analítica, (LOD = 3SD/m), sendo o desvio padrão multiplicado por três e dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, (m). Foram encontrados os seguintes valores de LOD: 1,4x10<sup>-8</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o cobre, 5,3x10<sup>-9</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o chumbo, 2,6x10<sup>-9</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o níquel e 5,7x10<sup>-9</sup> mol.L<sup>-1</sup> para o cobalto. Para o método EAA foram encontrados os seguintes valores; 3,2x10<sup>-8</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o cobre, 2,5x10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> para o chumbo, 4,3x10<sup>-9</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o níquel e 3,0x10<sup>-9</sup>mol.L<sup>-1</sup> para o cobalto. Os valores de LOD encontrados para ambas as técnicas usadas, foram concordantes com os valores existentes na literatura (AZAR e FARD, 1998; LO COCO *et al.*, 1999; SAINT 'PIERRE *et al.*, 2004).

A precisão foi medida através da reprodutibilidade das medidas voltamétricas. Para tanto, cinco alíquotas diferentes de uma mesma amostra de Gasolina Comum, foram analisadas quanto ao teor dos metais Cu, Pb, Ni e Co. As medidas de cada alíquota foram feitas em cinco dias diferentes e consecutivos. Os valores de desvio padrão relativo (DPR)

encontrados foram os seguintes: Cu: 2,5%; Pb: 9,7%; Ni: 2,4% e Co: 1,4%. Conforme pode ser observado, o procedimento mostrou-se bastante preciso, considerando-se o nível de concentração avaliada.

A exatidão foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos pela técnica EAA. Para uma melhor comparação dos resultados uma avaliação segundo o teste t (*Student*, n = 3) foi realizada tendo como nível de confiança o valor de 95% de probabilidade (MENDHAM *et al.*, 2000).

A Tabela 4 apresenta os resultados da comparação entre as duas técnicas: VR e EAA. Conforme pode ser observado, não existe diferença significativa entre os dois métodos, pois os valores observados foram menores que o valor tabelado (t = 2,78), mostrando que estes resultados são aceitáveis, em se tratando de análise de traços (CALCUTT e BODDY, 1994; LOCATELLI e TORSI, 2001).

**Tabela 4:** Comparação dos teores de metais por VR e EAA.

Nº	Combustível	Metais	Técnica	Teor (ppm)	t Student
1	Gasolina Comum	Cu	VRA (EAA)	2,54 (2,12)	0,4
		Pb	VRA (EAA)	0,66 (1,20)	2,2
		Ni	VAdR (EAA)	0,21 (0,30)	1,3
		Co	VAdR (EAA)	0,06 (0,05)	0,5

Fonte : Autoria própria (2018)

## CONCLUSÕES

A comparação entre os dois sistemas de digestão (aberto e fechado) utilizando as mesmas condições experimentais mostrou que a digestão em sistema fechado apresentou melhores resultados, devido o menor risco de contaminação da amostra.

A resposta voltamétrica para todas as amostras digeridas foi satisfatória, tanto pela resolução dos voltamogramas, como pela sensibilidade (coeficiente angular das curvas analíticas).

O procedimento avaliado apresentou resultados significativos do ponto de vista analítico e estatístico e, portanto, foi considerada adequada para a matriz analisada.

## REFERÊNCIAS

- ADELOJOU, S. B. e BOND, A. M.

*Analytica Chimica Acta*, **1984**, 164, 181-194.

2. AGAZZI, A.; PIROLA, C. *Microchemical Journal*, **2000**, 67, 337-341.

3. AKINYELE, I.O.; SHOKUNBI, O.S. *Food Chemistry*, **2015**, 173, 682-684.

4. ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. *Electroanalysis*, **2016**, 28, 633-639.

5. ANJOS, S. L. D.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A. R.; ARAUJO, R.G.O.; OLIVEIRA, O. M.C. D.; QUEIROZ, A. F.S.; FERREIRA, S. L.C. *Talanta*, **2018**, 178, 842-846.

6. AUCÉLIO, R.Q.; CURTIUS, A.J., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2002**, 17, 242.

7. AZAR, Pournahhi M. H.; FARD, Ansary A.H. *Talanta*, **1998**, 46, 607-614.

8. BARBOSA, J.T. P.; SANTOS, C.M.M.; PERALVA, V.N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A. KORN, M. G. A. **2015**, 175, 212-217.

9. BEN-YAAKOV, S.; LAZAR, B. *Talanta*, **1980**, 27, 1061-1066.

10. CALCUTT, R., BODDY, R. *Statistics for Analytical Chemists*. London: Chapman & Hall, **1994**.

11. CARDOSO, C. E.; PACHECO, W. F.; SARUBI, R.; FARIAS, P. A.; AUCÉLIO, R. Q. *Analytical Sciences*, **2007**, 23, 1065.

12. DONATI, G.L.; AMAIS, R.S.; SCHIAVO, D.; NOBREGA, J.A. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2013**, 28, 755-759.

13. DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; AUCÉLIO, R. Q. *Fuel*. **2015**, 162, 39-46.

14. GAZULLA, M. F.; RODRIGO, M.; ORDUÑA, M.; VENTURA, M. J.; ANDREU, C. *Analytical Letters*, **2017**, 50, 2465-2474.

15. GONZALO E.R.; PEREZ-PAVON J. L.; RUZICKA J.; CHRISTINAN G. D. *Analytica Chimica Acta*, **1992**, 259, 37-44.

16. JESUS, A. D.; STURGEON, R.E.; LIU, J.; SILVA, M. M. *Microchemical Journal*, **2014**, 117, 100-105.

17. KNAPP, G. *Decomposition of Organic Materials Fundamentals. II Workshop sobre Métodos de Decomposição de amostras*, CENA-USP, Piracicaba, **1998**.

18. KRUG, J. F. e PIOVEZANI, F. R. *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, Editora: Edit-SBQ, ISBN: 978-85-64099-18-0, 572p, **2016**.

19. LOCATELLI, C.; TORSI, G. J. *Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 509, 80-89.

20. LO COCO, F.; MONOTTI, P.; ROZZOTTI, S.; CECCON, L. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 386, 41-46.

21. LUZ, R. C. S.; SILVA, L. M. S.; LOPES, G. S.; MARQUES, A. B.; MARQUES, E.P. *Analytica*, **2003**, 07, 48-56.

22. MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; LACERDA, C. A.; CAVALCANTE, G. H. R.; TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; ABRANTES, V. R. *Plural*, **2012**, 4, 138-150.

23. MARTINIANO, L. C.; ALMEIDA, J. M. S.; CAVALCANTE, G. H.R., MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C.O.; PAIM, L. L.; SOUZA, A. G., STRADIOTTO N.R.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. *Current Analytical Chemistry*, **2013**, 9, 00-00.

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

25. MIGUEL, E. M.; DA CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. Q. *Electroanalysis*, **2010**, 22, 1505-1510.

26. MILLA, D. B.; PEREZ, J. M. M. *Spectrochimica Acta Parte B: Spectroscopy Atomic*, **2000**, 55, 855-864.

27. MOTRENKO, H. P.; DANKO, B.; DYBEZYNSKI, R.; AMMERLAAN, A. K.; BODE, P. *Analytical Chimica Acta*, **2000**, 408, 89-95.

28. NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. *Spectrochimica Acta Part B*, **2014**, 98, 54-59.



29. POIRIER, L.; NELSON, J.; LEONG, D. BERHANE, L.; HAJDU, P.; LINARES, F.L. *Energy Fuels*, **2016**, 30, 3783–3790.
30. SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET G. *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 462, 59–72.
31. SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N.R. *Electroanalysis*, **2014**, 26, 233–242.
32. SAINT 'PIERRE, T. D.; DIAS, L.F.; MAIA, M. S., CURTIUS, J.A. *Spectrochim. Acta, Part B.*, **2004**, 59, 551–558.
33. SOUSA, J. K. C.; DANTAS, A. N. D. S.; *Process. Technol*, **2008**, 89, 1180–1185.
34. SURES, B.; TARASCHEWSKI, H.; HAUG, C. *Analytical Chimica Acta*, **1995**, 311, 135-139.  
MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S. L., *Fuel*, **2012**, 91, 26–32.
35. TAYLOR, Colin G.; TREVASKIS, John M. *Analytica Chimica Acta*, **1986**, 179, 491-496.
36. TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R.; SOUZA, A.G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, R. C. O.; SONG, C. ZHANG, J.; MARQUES, E. P. *Fuel*, **2012**, 91, 26–32.
37. TURUNEN, M.; PERANIEMI, S.; AHLGRÉN, M. e WESTERHOLM, H. *Analytical Chimica Acta*, **1995**, 311, 85-91.
38. IWASAKI, K.; TANAKA, K. *Analytical Chimica Acta*, **1982**, 136, 293-299.