



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCILIA ALVES MEIRA

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA ASSOCIADA COM A
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA PARA DETERMINAÇÃO
DE ESPÉCIES INORGÂNICAS EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS

SALVADOR, BAHIA-BRASIL

2020

LUCILIA ALVES MEIRA

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA ASSOCIADA COM A
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA PARA DETERMINAÇÃO
DE ESPÉCIES INORGÂNICAS EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal da Bahia,
como parte dos requisitos para a obtenção do grau
de Doutora em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias

SALVADOR, BAHIA-BRASIL

2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

M514 Meira, Lucilia Alves

Aplicação da espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia associada com a extração em fase sólida magnética para determinação de espécies inorgânicas em amostras de combustíveis/ Lucilia Alves Meira. – Salvador, 2020.

115 f.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Coorientador: Prof. Dr. Fabio de Souza Dias

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2020.

1. Fluorescência de raios-X. 2. Metais. 3. Combustível I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Dias, Fabio de Souza. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

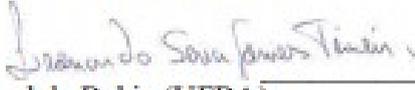
CDU 543.427.4

TERMO DE APROVAÇÃO

LUCÍLIA ALVES MEIRA

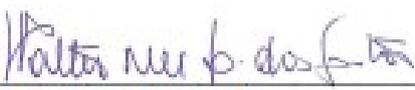
“APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA ASSOCIADA COM A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES INORGÂNICAS EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Fabio de Souza Dias 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha 
Doutorado em Ciências, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade de São Paulo

Salvador, 30 de outubro de 2020.

Dedico este doutorado a Deus, por todo zelo e amor. A ELE toda minha Honra e meu Louvor.

Aos meus amados pais, Sr. Mateus de Souza Meira e Sr^a. Cosmerina Alves Meira, pelo amor e apoio na vida pessoal e acadêmica.

Ao meu Noivo, Jorge Almeida, por toda contribuição acadêmica, amizade e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por renovar minhas forças a cada amanhecer, por permitir que as angústias fossem menores e os erros mais fáceis de resolver. OBRIGADA, SENHOR.

Agradeço àqueles que são meu porto seguro, que me encorajam todos os dias, que fazem de mim uma pessoa melhor e são os meus melhores AMIGOS, “minha MÃE” e “meu PAI”, como assim os chamo. Só vocês amados PAIS, são capazes de mensurar o tamanho da alegria por essa conquista;

À minha Irmã Eliane (Nana) e ao meu Cunhado Mouzer (Nino), por sonharem comigo e sempre me incentivarem;

Ao meio Noivo Jorge Almeida (Binho), pela dedicação, amizade e companheirismo durante esse período. Sem sombra de dúvidas, você foi meu porto seguro, o PRESENTE que o doutorado me trouxe;

Aos demais familiares, avós (in memorian), primos, primas, tios e tias, que sempre me incentivaram a lutar pelos meus objetivos. Em especial, agradeço minha sogra, por me proporcionar conforto familiar durante esse período;

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira, por ter aceitado me orientar, mesmo em um período onde o laboratório se encontrava lotado. Obrigada Leo, pela confiança na orientação, amizade, paciência e valiosa contribuição científica durante esse período. Com certeza, foi um período de muito aprendizado;

Ao Prof. Dr. Fábio de Souza Dias, meu coorientador, agradeço por ter me orientado desde o mestrado, pela amizade, ensinamentos e contribuição científica na realização deste trabalho;

Agradeço a TODOS os integrantes do grupo de Investigação, Desenvolvimento e Inovação Analítica (IDEIA), pelo apoio diário, aprendizados e momentos de descontração. Em especial, agradeço a Aldo, por sua amizade e se mostrar sempre disposto a ajudar todos do grupo;

Um agradecimento especial aos alunos de iniciação científica: Valéria Nogueira e Maiara Oliveira que contribuíram acompanhando este trabalho;

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria (GRPQQ), ao Grupo de Pesquisa em Química Analítica (GPQA) e a Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) pelo suporte dado durante a execução deste trabalho;

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), por ter contribuído com excelência na minha formação acadêmica (graduação e mestrado) e aos professores que direta ou indiretamente fizeram parte destas conquistas, em especial, agradeço aos professores Valfredo Azevedo Lemos e Marcos de Almeida Bezerra por terem contribuído com valiosos ensinamentos durante a graduação e mestrado;

Agradeço ao suporte financeiro fornecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA pela oportunidade na realização deste doutorado;

Muito OBRIGADA.

“A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana.”

Louis Pasteur (1822-1895)

RESUMO

Os combustíveis derivados de petróleo são amplamente empregados no mundo, sendo a gasolina e o óleo diesel os mais utilizados. Contudo, os combustíveis alternativos obtidos a partir de recursos renováveis, como o biodiesel e o etanol têm sido amplamente explorados com o propósito de diminuir emissões veiculares e também, devido aos preços competitivos em relação aos derivados de petróleo. Nesse sentido, a monitoração da qualidade de combustíveis e o desenvolvimento de métodos analíticos para tal, em especial para determinação de contaminantes inorgânicos, são importantes, considerando que essas espécies podem afetar a qualidade do combustível e trazer prejuízos ambientais. A primeira etapa deste trabalho teve como objetivo explorar a associação da microextração em fase sólida magnética (MSPME), através do uso de nanopartículas magnéticas (NPM) de CoFe_2O_4 , com a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) para determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível. Nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) foram utilizadas como suporte sólido. Após a otimização das variáveis (concentração de PAN, pH, tempo de agitação, volume da amostra, teor de etanol, tempo de contato e massa de NPM), o método foi aplicado na determinação dos analitos em amostras de etanol combustível com limite de detecção (LD) de 12, 16, 11, 13, 36 e 33 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn, respectivamente. Na segunda parte deste trabalho, foram exploradas as potencialidades da associação da MSPME com o uso da quebra de microemulsão para extração de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina com posterior determinação dos analitos por EDXRF. O procedimento foi baseado na formação de uma microemulsão de três componentes: gasolina, álcool n-propílico e HNO_3 0,01 mol L^{-1} . Após formação da microemulsão, tampão TRIS (0,1 mol L^{-1} , pH 8,5) foi utilizado para a quebra da microemulsão e ajuste do pH, simultaneamente. Os LDs obtidos foram 24, 2,8, 16 e 9,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Cr, Cu e Pb, respectivamente. O método proposto foi aplicado na determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina com precisões variando entre 2,0 e 8,1%. Na terceira etapa deste trabalho, foi desenvolvido um método analítico baseado na quebra de emulsão associado ao uso da MSPME para determinação de Cd, Cr, V, Pb e Mo em amostras de biodiesel por EDXRF. A emulsão foi preparada misturando a amostra de biodiesel com álcool n-propílico e ácido nítrico a 1% (v v^{-1}) para posterior contato com a fase sólida (CoFe_2O_4 impregnada com alizarina). Um planejamento de mistura com restrição foi utilizado para otimizar a composição da emulsão e as condições recomendadas foram: 36% (v v^{-1}) de álcool n-propílico, 42% (v v^{-1}) de biodiesel e 22% (v v^{-1}) de ácido nítrico. O método proposto foi aplicado na determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel com LD de 13, 32, 17, 14 e 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para Cd, Cr, Pb, V e Mo, respectivamente. Desta maneira, o uso da MSPME utilizando nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 como suporte sólido associada com a EDXRF mostrou-se simples e eficiente na determinação de metais tóxicos em amostras de combustíveis. Além disso, a utilização de sistemas emulsionados combinados com uma fase sólida reutilizável possibilitou um aumento na capacidade de extração dos metais e utilização de métodos analíticos com mínima geração de resíduos.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, CoFe_2O_4 , microextração em fase sólida, determinação de metais, combustíveis, EDXRF, emulsão, microemulsão.

ABSTRACT

Fuels are widely used in the world, with gasoline and diesel oil being the most employees. However, alternative fuels obtained from renewable resources, such as biodiesel and ethanol, have been extensively explored with the purpose of reducing vehicle emissions and also, due to competitive prices in relation to petroleum products. In this sense, the monitoring of fuel quality and the development of analytical methods, especially for the determination of inorganic contaminants is important because these species can affect the quality of the fuel. The first stage of this work had as objective to explore the association of magnetic solid phase microextraction (MSPME), through the use of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles (MNP), with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) for determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr and Mn in ethanol. CoFe_2O_4 nanoparticles impregnated with 1-(2 pyridylazo)-naphthol (PAN) were used as a solid support. After the optimization of the variables (PAN concentration, pH, stirring time, sample volume, ethanol content, contact time and MNP mass), the method was applied to determination of the analytes in fuel ethanol samples with limits of detection (LOD) of 0,012, 0,016, 0,011, 0,013, 0,036 and 0,033 mg L^{-1} for Cd, Pb, Cu, V, Cr and Mn, respectively. In the second part of this work, the potential of the association of MSPME with the use of the microemulsion break for the extraction of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples was explored determination of the analytes by EDXRF. The procedure was based on the formation of a microemulsion of three components: gasoline, n-propyl alcohol and HNO_3 0.01 mol L^{-1} . After formation of the microemulsion, TRIS buffer (0.1 mol L^{-1} , pH 8.5) was used to break the microemulsion and adjust the pH, simultaneously. The obtained LODs were 24, 2.8, 16, and $9.7 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, Cr, Cu, and Pb, respectively. The proposed method was applied in the determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples with precision ranging 2.0 and 8.1%. In the third stage of this work, an analytical method was developed based on the emulsion break associated with the use of MSPME to determine Cd, Cr, V, Pb and Mo biodiesel samples by EDXRF. The emulsion was prepared by mixing the biodiesel sample with n-propyl alcohol and nitric acid at 1% (v v^{-1}) for later contact with the solid phase (CoFe_2O_4 impregnated with alizarin). Constraint mixing planning was used to optimize the composition of the emulsion and the recommended conditions were: 36% (v v^{-1}) of n-propyl alcohol, 42% (v v^{-1}) of biodiesel and 22% (v v^{-1}) of nitric acid. The proposed method was applied in the determination of Cd, Cr, Pb, V, and Mo biodiesel samples with LOD of 13, 32, 17, 14, and $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, for Cd, Cr, Pb, V and Mo, respectively. Thus, the use of MSPME using magnetic nanoparticles of CoFe_2O_4 as a solid support associated with EDXRF proved to be simple and efficient in the determination of toxic metals in fuel samples. In addition, the use of emulsified systems combined with a solid phase reusable was enabled an increase in the extraction capacity of metals and the use of analytical methods with minimal waste generation.

Keywords: magnetic nanoparticles, CoFe_2O_4 , solid phase microextraction, determination of metals, fuels, EDXRF, emulsion, microemulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Caracterização da nanoferrita de cobalto por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão.....	38
Figura 2.2- Avaliação do tempo de irradiação e energia de radiação para determinação de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd	40
Figura 2.3- Efeito da massa da nanoferrita magnética no sinal analítico para determinação de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd em amostras de etanol.....	42
Figura 2.4- Efeito do pH na extração de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd em amostras de etanol combustível.....	43
Figura 2.5- Efeito do tempo de contato do PAN/CoFe ₂ O ₄ com a amostra na determinação de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd em amostras de etanol combustível.....	44
Figura 2.6- Avaliação do teor de etanol para determinação de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd em amostras de etanol combustível.....	46
Figura 2.7- Efeito do volume da solução no sinal analítico para determinação de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd em etanol combustível, mantendo a concentração ou massa dos analitos constantes.....	47
Figura 3.1- Avaliação do volume da amostra no sinal analítico para determinação de Cr, Cd, Cu e Pb por EDXRF após extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas.....	63
Figura 3.2 Avaliação do pH na determinação de Cr, Cd, Cu e Pb em amostras de gasolina por EDXRF após extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas.....	65

Figura 3.3- Avaliação da estabilidade do sinal analítico na determinação de, Cd, Cu e Pb em amostras de gasolina utilizando a mesma fração de nanopartícula magnética.....66

Figura 4.1- Avaliação da nanopartícula magnética de CoFe_2O_4 na forma nativa e impregnada com alizarina ou 1-(2-piridilazo)-naftol para determinação de Cd, Cr, Mo, Pb e V por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia em amostras de biodiesel após o procedimento de extração.....84

Figura 4.2- Espectros obtidos por ATR-FTIR para nanoferrita de cobalto, nanoferrita de cobalto impregnada com alizarina e alizarina.....86

Figura 4.3- Efeito do pH na determinação de Cd, Pb, Mo, Cr e V em amostras de biodiesel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, após pré-concentração usando a associação da extração com quebra de emulsão com a microextração em fase sólida magnética.....87

Figura 4.4- Superfície de resposta obtida pelo modelo quadrático para as misturas ternárias de biodiesel para otimização da formação da emulsão.....89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn em amostras de etanol combustível.....	50
Tabela 2.2- Determinação de Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn em amostras de etanol combustível por EDXRF após o procedimento de microextração em fase sólida magnética e os métodos comparativos.....	51
Tabela 2.3- Determinação de metais traço em etanol combustível utilizando diferentes fases sólidas.....	52
Tabela 3.1- Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em gasolina.....	69
Tabela 3.2- Determinação de cádmio, cromo, cobre e chumbo em amostras de gasolina comercial pelo método proposto e por meio de testes de recuperação com a adição de 0,100 mg L ⁻¹ de cada analito.....	70
Tabela 3.3- Determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina pelo método proposto e comparativo.....	71
Tabela 3.4 - Determinação de metais traço em amostras de gasolina utilizando sistemas emulsionados como preparo da amostra.....	72
Tabela 4.1- Matriz experimental utilizada no planejamento de mistura com restrição.....	82
Tabela 4.2- Matriz de planejamento experimental com os valores de resposta múltipla para otimização da proporção de cada componente da emulsão.....	88
Tabela 4.3- Parâmetros analíticos do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel.....	92
Tabela 4.4- Determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel por	

espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, após o procedimento de microextração em fase sólida magnética associado à quebra de emulsão e pelo método comparativo empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....93

Tabela 4.5 - Determinação de metais traço em biodiesel por meio de técnicas espectrométricas atômicas com pré-tratamento da amostra por aplicação de sistemas emulsificados.....94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEC	Álcool etílico combustível
AFB	do inglês: <i>Alizarine fluorine blue</i> . Azul de flúor de alizarina
ANP	Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
ATR-FTIR	do inglês: <i>Attenuated total reflectance Fourier transform infrared</i> . Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada
CCD	do inglês: <i>Charge-coupled devices</i> . Dispositivos de carga acoplada
CV-AAS	do inglês: <i>Cold vapor atomic absorption spectrometry</i> . Espectrometria de absorção atômica com vapor frio
DRX	Difração de raios-X
EDXRF	do inglês: <i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i> . Fluorescência de raios-X por dispersão de energia
EIEB	do inglês: <i>Extraction induced by emulsion-breaking</i> . Extração induzida por quebra de emulsão
F AAS	do inglês: <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> . Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
GF AAS	do inglês: <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> . Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HR-CS AAS	do inglês: <i>High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i> . Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução
HR-CS ET AAS	do inglês: <i>High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry</i> . Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com fonte contínua e de alta resolução

HR-CS FAAS	do inglês: <i>High-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry</i> . Espectrometria de absorção atômica com chama com fonte contínua e de alta resolução.
HTMA	Hidroximetilenotetramina
ICP OES	do inglês: <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> . Espectrometria de missão óptica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	do inglês: <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> . Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MDM-SPE	do inglês: <i>Microemulsion based dispersive magnetic solid-phase extraction</i> . Extração em fase sólida magnética dispersiva com microemulsão
MNP	do inglês: <i>Magnetic nanoparticle</i> . Nanopartícula magnética
MSPME	do inglês: <i>magnetic solid phase microextraction</i> . Microextração em fase sólida magnética
NP	Nanopartícula
NPM	Nanopartícula magnética
PA	Para análise
PAN	1-(2-piridilazo)-naftol
RM	Resposta múltipla
RSD	do inglês: <i>Relative standard deviation</i> . Desvio padrão relativo
SDS	do inglês: <i>Sodium dodecyl sulfate</i> . Dodecilsulfato de sódio
SDD	do inglês: <i>Silicon drift detector</i> . Detector de desvio de silício
SPE	do inglês: <i>Solid phase extraction</i> .

	Extração em fase sólida
TEM	do inglês: <i>Transmission electronic microscopy</i> . Microscopia eletrônica de transmissão
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 2: DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE Cd, Pb, Cu, V, Cr E Mn EM AMOSTRAS DE ETANOL COMBUSTÍVEL UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA APÓS MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA USANDO NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4	29
2.1 INTRODUÇÃO	30
2.2 OBJETIVOS	32
2.2.1 <i>Objetivo geral</i>	32
2.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	32
2.3 EXPERIMENTAL.....	33
2.3.1 <i>Instrumentação</i>	33
2.3.2 <i>Reagentes e soluções</i>	34
2.3.3 <i>Amostras</i>	35
2.3.4 <i>Síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4</i>	35
2.3.5 <i>Impregnação das nanopartículas de CoFe_2O_4</i>	36
2.3.6 <i>Procedimento geral</i>	36
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
2.4.1 <i>Caracterização de nanopartículas de CoFe_2O_4</i>	37
2.4.2 <i>Otimização das condições instrumentais</i>	39
2.4.3 <i>Otimização da microextração em fase sólida magnética</i>	41
2.4.3.1 <i>Massa de nanopartículas</i>	41
2.4.3.2 <i>Efeito do pH</i>	42
2.4.3.3 <i>Estudo do tempo de contato entre as nanopartículas e a amostra</i>	44
2.4.3.4 <i>Estudo do teor de etanol</i>	45
2.4.3.5 <i>Estudo do volume da amostra</i>	46
2.4.3.6 <i>Estudo de interferências</i>	47
2.4.3.7 <i>Figuras analíticas e aplicação</i>	48
2.5 CONCLUSÕES	53

CAPÍTULO 3: COMBINAÇÃO DA EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE MICROEMULSÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO USANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE Cd, Cr, Cu E Pb EM AMOSTRAS DE GASOLINA USANDO A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA.....	54
3.1 INTRODUÇÃO	55
3.2 OBJETIVOS	57
3.2.1 <i>Objetivo geral</i>	57
3.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	57
3.3 EXPERIMENTAL.....	57
3.3.1 <i>Instrumentação</i>	57
3.3.2 <i>Reagentes, soluções e amostras</i>	58
3.3.3 <i>Impregnação da nanopartícula de CoFe₂O₄</i>	59
3.3.4 <i>Procedimento geral</i>	60
3.3.5 <i>Método comparativo</i>	60
3.4 RESULTADOS	61
3.4.1 <i>Otimização de variáveis químicas</i>	61
3.4.1.1 <i>Otimização da extração induzida por quebra por microemulsão</i>	61
3.4.1.2 <i>Otimização da pré-concentração usando nanopartículas magnéticas</i>	63
3.4.2 <i>Estudo de interferências</i>	66
3.4.3 <i>Figuras analíticas e aplicação</i>	67
3.5 CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA PARA OTIMIZAÇÃO DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Pb, V E Mo EM AMOSTRAS DE BIODIESEL POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA.....	75
4.1 INTRODUÇÃO	76
4.2 OBJETIVOS	78
4.2.1 <i>Objetivo geral</i>	78
4.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	78
4.3 PARTE EXPERIMENTAL.....	78

4.3.1 Instrumentação	78
4.3.2 Reagentes, soluções e amostras de biodiesel.....	79
4.3.3 Síntese e impregnação das nanopartículas de CoFe_2O_4	81
4.3.4 Otimização da composição da emulsão	81
4.3.5 Procedimento geral.....	82
4.3.6 Método comparativo	83
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.4.1 Avaliação do reagente complexante utilizado na impregnação	83
4.4.2 Caracterização das nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com alizarina	85
4.4.3 Avaliação do pH, massa de nanopartículas e tempo de contato	86
4.4.4 Planejamento experimental da mistura.....	88
4.4.5 Figuras de mérito e aplicação.....	90
4.5 CONCLUSÕES	96
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	97
REFERÊNCIAS.....	99

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

No Brasil, a produção atual de petróleo é de 3,168 milhões de barris por dia (ANP, 2020). Os altos índices na produção de petróleo revelam que, apesar da busca por combustíveis alternativos, a demanda nacional por combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, ainda, é muito alta, chegando a 95 bilhões de litros por dia (ANP, 2020). No Brasil, a matriz energética é diversificada sendo, quase metade, constituída por fontes renováveis como o biodiesel, obtido através de diferentes tipos de biomassa (soja, amendoim, mamona, óleo de dendê), e o etanol combustível produzido a partir da cana-de-açúcar. Assim, a utilização de fontes energéticas renováveis traz o Brasil para o patamar de um dos países com matriz energética mais limpa do mundo (CARDOSO *et al.*, 2019; FURTADO, 2019; FRERET, CHAVES & JONES, 2019).

O crescente consumo de combustíveis derivados do petróleo tem gerado altos índices de contaminação ambiental, através da liberação de contaminantes químicos gerados durante suas queimas. Neste cenário, os combustíveis de origem renovável (biodiesel e etanol) têm se apresentado como possível alternativa na substituição ou adição em certas frações para mitigação do problema (SOUZA *et al.*, 2016).

Atualmente, o consumo brasileiro de etanol combustível hidratado (aproximadamente 95% em volume de etanol), como substituto à gasolina, e do etanol anidro misturado à gasolina em um teor máximo de 27% chega a um total de 32,8 bilhões de litros por dia (ANP, 2020). Além da preocupação em substituir os combustíveis fósseis, o aumento do consumo de etanol combustível deve-se, em grande parte, pelo preço competitivo em relação à gasolina. O biodiesel também vem apresentado um crescente aumento no consumo nacional, cerca de 5,84 bilhões de litros por dia. Esse crescimento deve-se ao aumento do percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país, passando de 11% para 12% a partir de 1º de março de 2020 (ANP, 2020).

Sendo assim, torna-se indiscutível o alto consumo nacional de combustíveis e biocombustíveis. Entretanto, a depender da composição, origem da matéria-prima e meios de produção, a utilização de combustíveis fósseis misturados as frações de biocombustíveis pode aumentar o teor de contaminantes químicos na composição total resultante. Dessa forma, o controle da quantidade de contaminantes químicos em combustíveis é muito importante do ponto de vista toxicológico e de qualidade.

Ainda que, alguns metais apresentem características de essencialidade como Mg, Ca e K, por exemplo, os metais tóxicos ao serem emitidos para o meio ambiente durante a queima do combustível, podem provocar sérias ameaças aos seres humanos e à biossegurança, sendo prejudicial mesmo em baixas concentrações. Uma vez que possuem característica de não biodegradabilidade, os metais tóxicos tendem a interagir com componentes abióticos e bióticos, se acumular em organismos vivos e assim podendo contaminar toda cadeia alimentar, ameaçando severamente a saúde humana e dos ecossistemas. Mesmo em concentrações extremamente baixas, os metais tóxicos são acumulativos no corpo humano (YAN *et al.*, 2020).

Gasolina e diesel são constituídos, essencialmente, por hidrocarbonetos. Já o biodiesel e o álcool combustível são constituídos por uma mistura de ésteres e etanol, respectivamente. A presença de espécies inorgânicas tóxicas nos combustíveis pode ser oriunda da matéria-prima utilizada no processo de obtenção do produto, por contaminação nos tanques de armazenamento ou contato com equipamentos usados nos processos de produção (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

Além dos sérios danos causados ao meio ambiente e à saúde humana, a presença de espécies metálicas diminui a qualidade do combustível e provoca danos ao sistema automotivo. Quando presentes em altas concentrações em combustíveis, os íons metálicos aceleram a oxidação de componentes metálicos do motor automotivo, provocam problemas nos sistemas de injeção ou podem promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina, por exemplo, como combustível (PEREIRA, LIMA & SILVA, 2016; PEREIRA & PASA, 2005). Em combustíveis fósseis, um dos contaminantes mais preocupantes é o enxofre. Este está presente nos solos sedimentares, onde o petróleo é extraído e, ao se misturar ao produto extraído, o enxofre passa a fazer parte da composição de seus derivados. Uma vez na composição do combustível, o enxofre é liberado durante a sua combustão, reagindo assim com oxigênio e liberando o dióxido de enxofre para o ambiente (Soares, Rezende & Fortes, 2010). Emissões de gases tóxicos e gases do efeito estufa, por exemplo, provenientes da combustão de combustíveis fósseis podem contribuir com efeitos antropogênicos graves, como o aquecimento global (Pacyna *et al.*, 2007).

Em biocombustíveis, como o biodiesel, a presença de metais e metalóides pode depender, em especial, do tipo de matéria-prima, como mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão, pois, as plantas absorvem do solo e da atmosfera uma grande quantidade de espécies químicas, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio. Além disso, a procedência da matéria-prima também pode contribuir com a presença de contaminantes inorgânicos no biodiesel. Em etanol combustível, a principal fonte de contaminação por metais se deve às prensas metálicas utilizadas para moagem da cana-de-açúcar, colunas e reservatórios de destilação e reservatórios oxidados utilizados no armazenamento de combustíveis (BERGAMINI *et al.*, 2006). Portanto, a remoção de íons metálicos em combustíveis é de vital importância para melhorar a qualidade do combustível, redução da poluição ambiental e efeitos sob a saúde humana.

Levando em consideração a toxicidade de elementos metálicos e os danos causados tanto ao meio ambiente quanto à sistemas automotivos é que surge a preocupação em avaliar a presença de espécies químicas inorgânicas em combustíveis. Neste contexto, torna-se importante o desenvolvimento de procedimentos analíticos para garantia dos padrões de qualidade que atendam ao consumidor final e se enquadrem nos valores preconizados na Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (ANP, 2020).

A determinação de espécies inorgânicas em amostras de combustíveis utilizando técnicas espectrométricas atômicas tem sido reportada na literatura (KORN *et al.*, 2007; LEPRI *et al.*, 2011). Entretanto, nos mais diversos procedimentos utilizando técnicas espectroanalíticas, a elevada carga orgânica nestes tipos de amostras, pode vir a comprometer a etapa de medida do analito.

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), por exemplo, é muito utilizada na determinação de metais em amostra de combustíveis. Apesar da técnica apresentar boa sensibilidade, geralmente, são exigidos procedimentos de digestão (IQBAL *et al.*, 2010) ou extração do analito, com uso de ácidos minerais concentrados ou diluídos para redução da carga orgânica e evitar a extinção do plasma (ROCHA *et al.*, 2011).

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) surge como uma técnica de menor custo quando comparada com ICP OES e também tem sido

constantemente utilizada para o monitoramento de espécies metálicas em amostras de combustíveis. No entanto, o uso de solventes orgânicos que é constantemente utilizado para redução da viscosidade de amostras, como as de biodiesel, para evitar entupimentos da amostra nos tubos capilares, pode vir a gerar instabilidade na chama. Além disso, contaminantes com concentrações muito baixas requerem procedimentos de tratamento ou pré-concentração do analito, o que culmina no uso de ácidos concentrados, reagentes orgânicos ou ainda no aumento do tempo de análise (TEIXEIRA *et al.*, 2005).

A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS) é outra técnica que vem sendo utilizada na determinação de metais em combustíveis. Por vezes, há necessidade do ajuste da volatilidade da amostra, como as de etanol combustível ou gasolina utilizando procedimentos de diluição utilizando ácidos minerais diluídos. Neste caso, o controle da evaporação das amostras se faz necessário, pois, uma rápida volatilização da fração do combustível pode conduzir a variação na concentração dos padrões utilizados nas determinações e comprometer a precisão e a exatidão do método. A principal desvantagem apresentada nos trabalhos está na diluição da amostra, devido à adição de frações de solventes aquosos para o controle da volatilidade do combustível a ser analisado (LEITE *et al.*, 2015; ALMEIDA, SOUZA & TEIXEIRA, 2018).

Outra técnica que tem se apresentado na literatura como alternativa para determinação de metais em amostras de combustíveis é a espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis. Geralmente, a determinação de metais é realizada com uso de reagentes cromogênicos (TEIXEIRA *et al.*, 2006). No entanto, esses métodos apresentam sensibilidades relativamente baixas; geralmente, requerem longos tempos de reação e uso de solventes ou reagentes potencialmente tóxicos; e, ainda, inclui, por vezes, aquecimento e uso de ácidos concentrados aumentando a geração de resíduos.

Neste contexto, a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica com elevado potencial para análise de contaminantes inorgânicos em combustíveis, uma vez que, tem a possibilidade de determinação multielementar. Essa técnica apresenta diversas vantagens, como velocidade de análise, fácil

automação, não destruição da amostra, além da possibilidade de análise de amostras sólidas (VANHOOF *et al.*, 2018).

Por outro lado, o uso da FRX apresenta algumas limitações, como a baixa sensibilidade para análise de traços e elementos de baixo número atômico (MARGUÍ *et al.*, 2010; VANHOOF *et al.*, 2018). Assim, uma alternativa para permitir a análise de amostras de combustível por FRX é o uso de uma etapa de pré-tratamento da amostra, através do uso da extração e consequente pré-concentração dos analitos, geralmente com o uso de suportes sólidos.

Papel de celulose (Teixeira *et al.*, 2007), papel cromatográfico (Teixeira, Santos & Nunes, 2012), o óxido de grafeno (Pytlakowska, 2016; Zawisza *et al.*, 2013), o grafeno (Kocot & Sitko, 2014), a sílica gel (Cornejo-Ponce *et al.*, 1998) e nanotubos de carbono (Skorek *et al.*, 2013; Zawisza *et al.*, 2012) já foram utilizados como suporte sólido para pré-concentração de contaminantes inorgânicos em diversos tipos de amostras e com consequente quantificação do analito por FRX. No entanto, para alguns desses adsorventes, geralmente, há necessidade de longos tempos de extração, elevados volumes de amostra e dificuldade de reutilização do suporte sólido, gerando assim uma grande quantidade de resíduos sólidos após as análises.

Recentemente, foram desenvolvidos procedimentos de microextração em fase sólida magnética (MSPME), através do uso de nanopartículas magnéticas como suporte sólido, que diferem dos métodos tradicionais de extração em fase sólida pela simplicidade no manuseio do método, utilização de pequenas quantidades do suporte (na ordem de miligramas) e apresentar elevada capacidade de reutilização. Em geral, a MSPME é baseada no uso de um suporte sólido magnético na sua forma natural de síntese (DIAS *et al.*, 2019), impregnada (JIANG *et al.*, 2013) ou funcionalizada (LIU, YONGME & HAO, 2013) para a extração do analito de interesse presente na amostra.

Na etapa de extração do analito com uso de suportes sólidos magnéticos, a fase sólida magnética pode ser adicionada diretamente na amostra e, após tempo suficiente de contato, pode ser removida da amostra enriquecida com o analito de interesse. Uma vez adicionada a nanopartícula magnética na amostra, sua separação pode ser conduzida com auxílio de um campo magnético externo (imã) e, seguidamente, a fase doadora do analito pode ser descartada. Por fim, o analito

pode ser re-extraído com ajuda de soluções de ácidos minerais (FARAJI *et al.*, 2016), ou em alguns casos, o analito pode vir a ser determinado diretamente no suporte sólido (SKOREK *et al.*, 2013).

As nanopartículas magnéticas mais utilizadas em MSPME são as nanopartículas de óxido de ferro (ferritas). As ferritas são as mais utilizadas, pois apresentam alta resposta à magnetização, baixo custo, alta resistência ao calor e alta resistência à corrosão. Podem ser sintetizadas através de diferentes técnicas, principalmente, através do método de coprecipitação, que é uma metodologia de reação limpa, apresentando baixo tempo de síntese e alto rendimento (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015).

Mesmo tendo elevado potencial de aplicação na determinação de metais em matrizes como águas (ADELI, YAMINI & FARAJI, 2017), soro humano (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015) e alimentos (SEDGHI *et al.*, 2015), verifica-se que, até então, a associação entre a MSPME e FRX havia sido pouco explorada. Além disso, a literatura não apresentava trabalhos com a aplicação de nanopartículas magnéticas como suporte sólido para determinação de elementos contaminantes em amostras de combustíveis por FRX.

Desta maneira, nos capítulos seguintes apresentados nesta tese foi dada uma abordagem inédita para o desenvolvimento de procedimentos analíticos que visem a combinação da microextração em fase sólida magnética e o uso da espectrometria de fluorescência de raios-X para determinação de espécies metálicas em amostras de combustíveis. O **Capítulo 2** apresenta um método para determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), após microextração em fase sólida magnética usando nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN). Neste capítulo, foi levado em consideração que não havia nenhum método na literatura que envolvesse a combinação da fluorescência de raios-X associada ao uso das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 para determinação de metais em etanol combustível. Esse trabalho abriu os horizontes para o emprego da MSPME associado à FRX para determinação de metais em amostras de combustíveis.

Levando em consideração a aplicabilidade e potencialidades do uso da MSPME associada a FRX, no **Capítulo 3** foi explorado o uso do procedimento da

quebra de microemulsão para viabilizar a determinação de contaminantes inorgânicos em amostras de gasolina automotiva utilizando a MSPME associada à FRX. Neste capítulo foi desenvolvido um método para determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina utilizando a combinação da extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 (em sua forma nativa de síntese) com a EDXRF.

No **Capítulo 4**, foram exploradas as potencialidades da MSPME associada à FRX para a determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel. Nesta parte do trabalho, foi utilizado a associação da quebra de emulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 impregnadas com alizarina para determinação de metais em amostras de biodieseis por FRX.

Por fim, encerra-se a abordagem desta tese com as principais conclusões e perspectivas ligadas a este trabalho.

CAPÍTULO 2

Determinação multielementar de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível utilizando a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia após microextração em fase sólida magnética usando nanopartículas de CoFe_2O_4

2.1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento do preço do petróleo a partir da década de 1970, houve um aumento considerável no preço da gasolina (MARRIS, 2006). Assim, o etanol foi utilizado com sucesso como combustível alternativo, tanto em sua forma hidratada como em sua forma anidra adicionado à gasolina (TEIXEIRA, SANTOS & NUNES, 2012). Para o uso de etanol combustível em larga escala, é necessário monitorar sua qualidade, pois contaminantes orgânicos e inorgânicos podem estar presentes em sua composição (ROLDAN *et al.*, 2003). Contaminantes metálicos, por exemplo, podem causar corrosão, entupimento das partes do motor e um aumento na emissão de poluentes atmosféricos (MUNOZ & ANGNES, 2004).

A determinação de metais em amostras de etanol combustível utilizando técnicas espectrométricas tem sido relatada na literatura. A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica muito utilizada, mas sua principal desvantagem é a baixa estabilidade do plasma quando quantidades maiores de etanol estão presentes, exigindo pré-tratamento da amostra (ROCHA *et al.*, 2011). A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) foi utilizada para analisar amostras de etanol combustível; no entanto, altos níveis de etanol podem gerar instabilidade na chama (TEIXEIRA *et al.*, 2005). Além disso, contaminantes com baixas concentrações requerem uma etapa de pré-concentração. A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica de fonte contínua de alta resolução (HR-CS ET AAS) foi empregada para análise de etanol combustível, porém o uso de uma solução de HNO_3 foi necessário para controlar a volatilidade do etanol, promovendo diluição da amostra (ALMEIDA, SOUZA & TEIXEIRA, 2018). Espectrofotometria UV-VIS com utilização de reagentes cromogênicos também podem ser utilizados para análise de etanol combustível; contudo, esses métodos, geralmente, exigem longos tempos de reação, incluem aquecimento e o uso de ácidos concentrados no pré-tratamento da amostra (TEIXEIRA *et al.*, 2006).

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) é uma técnica bem-sucedida, pois permite a determinação de vários elementos com resolução espectral suficiente e vantagens como velocidade de análise, facilidade de automação, testes não destrutivos, versatilidade e a

possibilidade de análise de amostra sólida. No entanto, a EDXRF tem baixa sensibilidade e pode haver dificuldades na análise de amostras líquidas, pois a radiação de raios X pode causar aquecimento das amostras e formação de bolhas de gás com alta dispersão da radiação incidente na amostra. Isso resulta em erros devido à evaporação das amostras (MARGUÍ *et al.*, 2010).

A determinação direta de metais em amostras de combustíveis pode ser difícil quando a técnica de EDXRF é utilizada, devido à alta volatilidade da amostra, problemas associados à escassez de padrões orgânicos e baixa sensibilidade (TEIXEIRA *et al.*, 2007). Assim, um método alternativo para determinação de metais em baixas concentrações presentes em amostras de combustível usando EDXRF pode ser realizado, incluindo um procedimento de extração e pré-concentração de espécies metálicas com o auxílio de um suporte sólido.

Vários procedimentos de extração em fase sólida (SPE) foram descritos na literatura associados à EDXRF (KOCOT *et al.*, 2015; KOCOT & SITKO, 2014). Recentemente, procedimentos de microextração de fase sólida magnética (MSPME) foram desenvolvidos. Esses procedimentos diferem dos métodos tradicionais de extração em fase sólida pela facilidade no manuseio do método, pois utilizam pequenas quantidades de adsorvente, geralmente, na ordem de microgramas. Em geral, eles se baseiam no uso de uma fase sólida magnética que é utilizada na sua forma nativa (sem impregnação), impregnada ou funcionalizada com um reagente orgânico para a extração do analito de interesse na amostra (FIROUZABADI *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2013; LIU & YONGMEI, 2013). A associação entre MSPME e EDXRF foi relatada anteriormente (SKOREK *et al.*, 2013). No entanto, a determinação multielementar em amostras de etanol combustível utilizando EDXRF combinado com a MSPME ainda não foi descrita.

Entre as nanopartículas (NP) utilizadas nos métodos de extração em fase sólida magnética, as nanoferritas têm sido amplamente empregadas. As nanoferritas possuem propriedades magnéticas intrínsecas que podem ser aprimoradas por dopagem com um metal de transição, como Co, Ni ou Cu. Nanoferritas de cobalto (CoFe_2O_4), por exemplo, têm uma alta resposta à magnetização, alta resistividade com aplicação de alta frequência, baixo custo, alta resistência ao calor, alta resistência a corrosão e são reutilizáveis após uma lavagem com ácido diluído. Essas NP podem ser sintetizadas através de diferentes técnicas, mas,

principalmente, usando o método de co-precipitação, que é uma reação limpa com uma síntese rápida e apresenta alto rendimento (PIROUZ, HOSSEIN &SHEMIRANI, 2015).

Neste estudo, um procedimento de extração e pré-concentração usando NP magnéticas de CoFe_2O_4 impregnadas com 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) foi desenvolvido para determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível usando EDXRF como técnica de detecção dos analitos.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método para determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em etanol combustível utilizando a microextração em fase sólida magnética dispersiva com uso de nanopartículas de CoFe_2O_4 como suporte sólido com posterior determinação dos analitos por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

2.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar e otimizar as principais variáveis ligadas ao procedimento de extração e determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn por EDXRF;
- ✓ Validar o procedimento proposto para determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível;
- ✓ Comparar os resultados obtidos pelo método proposto com outros métodos encontrados na literatura;
- ✓ Aplicar o procedimento na determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível adquiridos em postos de gasolina da cidade de Salvador/Bahia.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 Instrumentação

Neste trabalho, as determinações dos analitos foram realizadas empregando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia S2 Ranger (Bruker, Billerica, EUA) com um tubo de raios X de paládio. As medições foram realizadas sob atmosfera de hélio com 90 s de irradiação. Um disco de cobre (diâmetro de 40 mm) foi utilizado para calibrar o equipamento.

Após o procedimento de extração, a fase sólida na forma de pó foi colocada no centro de um copo de polietileno selado com um filme de *Mylar* de 5 μ m. As condições instrumentais utilizadas foram: tempo de irradiação, 90s; tensão do tubo, 40 kV; corrente do tubo, 30 mA. As linhas analíticas utilizadas foram: Cd, 23,1 keV ($K\alpha$); Pb, 10,6 keV ($L\alpha$); Cu, 8,04 keV ($K\alpha$); V, 5,00 keV ($K\alpha$); Cr, 5,40 keV ($K\alpha$) e Mn, 5,90 keV ($K\alpha$).

Para a caracterização das NP de $CoFe_2O_4$ foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), modelo JEM (JEOL, Boston, EUA), e um difratrômetro de raios-X (DRX), modelo MiniFlex, com radiação Co-K (Rigaku, The Woodlands, EUA). A análise por TEM foi realizada utilizando aproximadamente 5,0 mg da NP de $CoFe_2O_4$ após dispersão em 1,0 mL de água deionizada e sonicação por 30 s. Uma gota da suspensão formada foi adicionada ao suporte do equipamento e, após evaporação do solvente, as análises foram realizadas.

Os ajustes do pH das soluções foram realizados utilizando um medidor de pH modelo 827 (Metrohm, São Paulo, Brasil) equipado com um eletrodo combinado de vidro. Para a impregnação de $CoFe_2O_4/PAN$, foi utilizado um banho ultrassônico modelo 75D (VWR International TM, Cortland, Nova Iorque) com potência de 60 kHz, capacidade interna de 2 L e um controlador de temperatura ajustável. As massas foram medidas usando uma balança analítica modelo TE214 S (Sartorius, Goettingen, Alemanha), com precisão de $\pm 0,1$ mg. Os experimentos foram realizados em tubos cônicos de centrifuga com capacidade interna de 50 mL. Um vórtex do tipo tubo agitador (Phoenix AP 56, Araraquara, Brasil) foi utilizado para mistura.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália), equipado com dispositivo de carga acoplada (CCD), Sturman – Master câmara e um nebulizador V-Groove, foi usado no método comparativo para determinação de V e Cr. As determinações dos metais foram realizadas sob condições recomendadas pelo fabricante para energia (1,3 kW), fluxo de gás de plasma (15,0 L min⁻¹), fluxo de gás de nebulização (0,7 L min⁻¹) e fluxo de gás auxiliar (1,5 L min⁻¹). As linhas de emissão usadas na determinação foram: V (310.230) e Cr (357,868 nm).

Um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, contrAA 700, Analytik Jena (Jena, Alemanha), equipado com um monocromador duplo Echelle e dispositivo de carga acoplada (CCD), com uma resolução aproximada de 2 pm por pixel e lâmpada de xenônio de arco curto com potência máxima de 300 W, foi utilizado no método comparativo para a determinação de Cu, Cd, Pb e Mn. As determinações foram realizadas nas linhas localizadas em 217.000 nm para Pb, 324,754 nm para Cu, 228,801 nm para Cd e 279,481 nm para Mn. Uma chama de ar-acetileno com um queimador de 50 mm foi utilizada nas determinações. Uma taxa de aspiração de 3,6 mL min⁻¹ foi utilizada para todas as medições. Todas as medidas foram realizadas com acetileno de alta pureza (mínimo de 99%, White Martins, Brasil) como gás combustível.

2.3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Água ultrapura, com resistividade específica de 18MΩ cm obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), foi usada para preparar as soluções. Todas as vidrarias foram descontaminadas em ácido nítrico 1,4 mol L⁻¹ por pelo menos 24 h e lavadas com água ultrapura antes da utilização.

Ácido nítrico de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha), duplamente destilado em um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição modelo duoPUR 2.01E (Marco, Bergamo, Itália), foi utilizado durante os procedimentos. Todos os solventes e reagentes foram do maior grau de pureza disponível no mercado. Soluções padrão multielementares de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn (0,20 mg L⁻¹) foram preparadas por diluição de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ (Specsol Quimlab,

Brasil) de cada elemento em uma solução tampão de hexametilenotetramina (HMTA)/ácido nítrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e álcool etílico PA. O teor alcoólico das soluções de referência foi ajustado para 60% ($v v^{-1}$) usando álcool etílico hidratado PA (Merck, mínimo 95,1%).

Para estudar o efeito da acidez, o pH foi variado de 1,0 a 12,0 com a adição de soluções tampão de citrato sódio/ácido cítrico (pH 2,0 a 3,5); acetato de sódio/ácido acético (pH 3,8 a 5,7); HMTA/ácido nítrico (pH 6,0 a 7,0), TRIS/ácido nítrico (pH 7,5 a 9,0) e borato de sódio/ácido bórico (pH 9,5 a 12). Nitrato de ferro PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil), nitrato de cobalto PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) e sacarose PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) foram utilizados durante a síntese das NP magnéticas. Dodecilsulfato de sódio PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) e uma solução de 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) (Merck, Darmstadt, Alemanha) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados durante a impregnação das NP de CoFe_2O_4 .

2.3.3 Amostras

As amostras de álcool etílico combustível (AEC) foram adquiridas em postos de combustíveis da cidade de Salvador, Brasil. Foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade e mantidas refrigeradas até a análise. As amostras foram diluídas com solução tampão HMTA/ácido nítrico, resultando em um conteúdo final contendo um teor de 60% em etanol, proporções semelhantes foram utilizadas para construção das curvas de calibração. Para quantificação dos analitos, foram construídas curvas analíticas nas faixas de concentração de 0,040-0,400, 0,040-0,800, 0,050-1,00, 0,040-0,400, 0,040-0,400 e 0,040-0,400 mg L^{-1} para Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn, respectivamente. Os brancos analíticos foram preparados de maneira semelhante às amostras e soluções padrão usando álcool etílico hidratado (Merck, mínimo 95,1%) e solução tampão HMTA/ácido nítrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

2.3.4 Síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4

As NP de CoFe_2O_4 foram preparadas por coprecipitação (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015). De modo a se obter uma

estequiometria de Fe:Co de 2:1, 34,4001 g de nitrato de ferro (0,0850 mol) e 25,3603 g de nitrato de cobalto (0,0425 mol) foram pesados em recipientes separados e, a cada recipiente, foram adicionados 50,0 mL de água deionizada. As soluções foram misturadas e, então, 50,0 mL de uma solução de sacarose (0,0201 mol L⁻¹) foi adicionado ao sistema.

Finalmente, uma solução de NaOH 3,0 mol L⁻¹ foi adicionada gota a gota ao sistema sob agitação magnética com o auxílio de uma bomba peristáltica até atingir um pH de 13. Foi obtido, então, um precipitado preto e o gotejamento de NaOH foi cessado. Este precipitado foi então agitado por mais 30 min. A mistura formada foi filtrada e lavada várias vezes com uma solução de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ em etanol 50% (v v⁻¹) até a completa neutralização (XIE *et al.*, 2012). O precipitado foi aquecido em estufa por 24 h a 60 °C e, depois, calcinado a 250 °C por 5 h a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

2.3.5 Impregnação das nanopartículas de CoFe₂O₄

Para impregnação das nanopartículas de CoFe₂O₄, foi utilizado um método assistido por ultrassom (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015). No procedimento, uma alíquota de uma solução de PAN (20,0 mL, 0,005 mol L⁻¹) e uma solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) (10,0 mL, 0,018 mol L⁻¹) foram transferidos para um béquer de 100 mL. Então, uma massa de 4,0 g da NP de CoFe₂O₄ foi adicionada ao béquer e a mistura foi sonicada durante 20 min a 28 °C. A solução de PAN foi preparada por diluição em etanol PA.

2.3.6 Procedimento geral

Para o procedimento de microextração em fase sólida magnética, 15,0 mL das soluções padrão ou das amostras de etanol combustível contendo Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn foram transferidos para frascos volumétricos de 25 mL. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 6,0, adicionando 2,5 mL de solução tampão HMTA/ácido nítrico 0,5 mol L⁻¹ e diluída até a marca com água, para que a mistura final resultasse em um teor etanólico de 60 % (v v⁻¹). Uma massa de 0,4 g de

CoFe₂O₄/PAN foi adicionada ao sistema e agitado manualmente por 10 min. Após agitação, a solução foi deixada em repouso por 1 min. Após o tempo de contato com a amostra, as nanopartículas de CoFe₂O₄ foram separadas da solução usando um ímã de neodímio de 3 cm comprimento x 0,7cm de largura x 0,1cm espessura, em seguida a fase sólida foi levada a secagem em estufa a 60 °C e submetido à análise por EDXRF. Após determinação dos metais, as nanopartículas magnéticas foram recuperadas usando sucessivas lavagens com ácido nítrico diluído. Após a descontaminação, as nanoferritas foram reutilizadas para determinações posteriores.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Caracterização de nanopartículas de CoFe₂O₄

Para caracterização da natureza superficial das NP de CoFe₂O₄, duas técnicas foram utilizadas: a difratometria de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Através da DRX (**Figura 2.1a**), o material sintetizado foi caracterizado como ferrita de cobalto e, usando a equação de Scherrer, o tamanho aproximado obtido do cristalito foi de 5 nm, indicando a formação de partículas em nanoescala (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015). A análise por TEM (**Figura 2.1b**) mostrou tamanhos de NP de aproximadamente (8,5 ± 2,8) nm, estatisticamente semelhantes aos valores obtidos por DRX. Além disso, as análises por DRX e TEM não mostraram diferença entre as NP nativa e impregnada, devido às modificações superficiais causadas pela impregnação. As imagens obtidas pelo TEM mostraram algumas aglomerações entre as partículas, o que é inevitável considerando a temperatura de preparação das NP de CoFe₂O₄ e suas fortes propriedades magnéticas (MAAZ et al., 2007; DENG et al., 2013). Além disso, as NP não possuíam uniformidade nos tamanhos; no entanto, eram menores que 20 nm, e, portanto, podendo ser consideradas como material em escala nanométrica. Isto é uma característica importante, considerando que a MSPME ocorre na interface sólido-líquido e NP com tamanhos menores resultam em um aumento da área

superficial do sólido, proporcionando uma maior interação com a fase líquida (TANG & LO, 2013; NURMI *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2009).

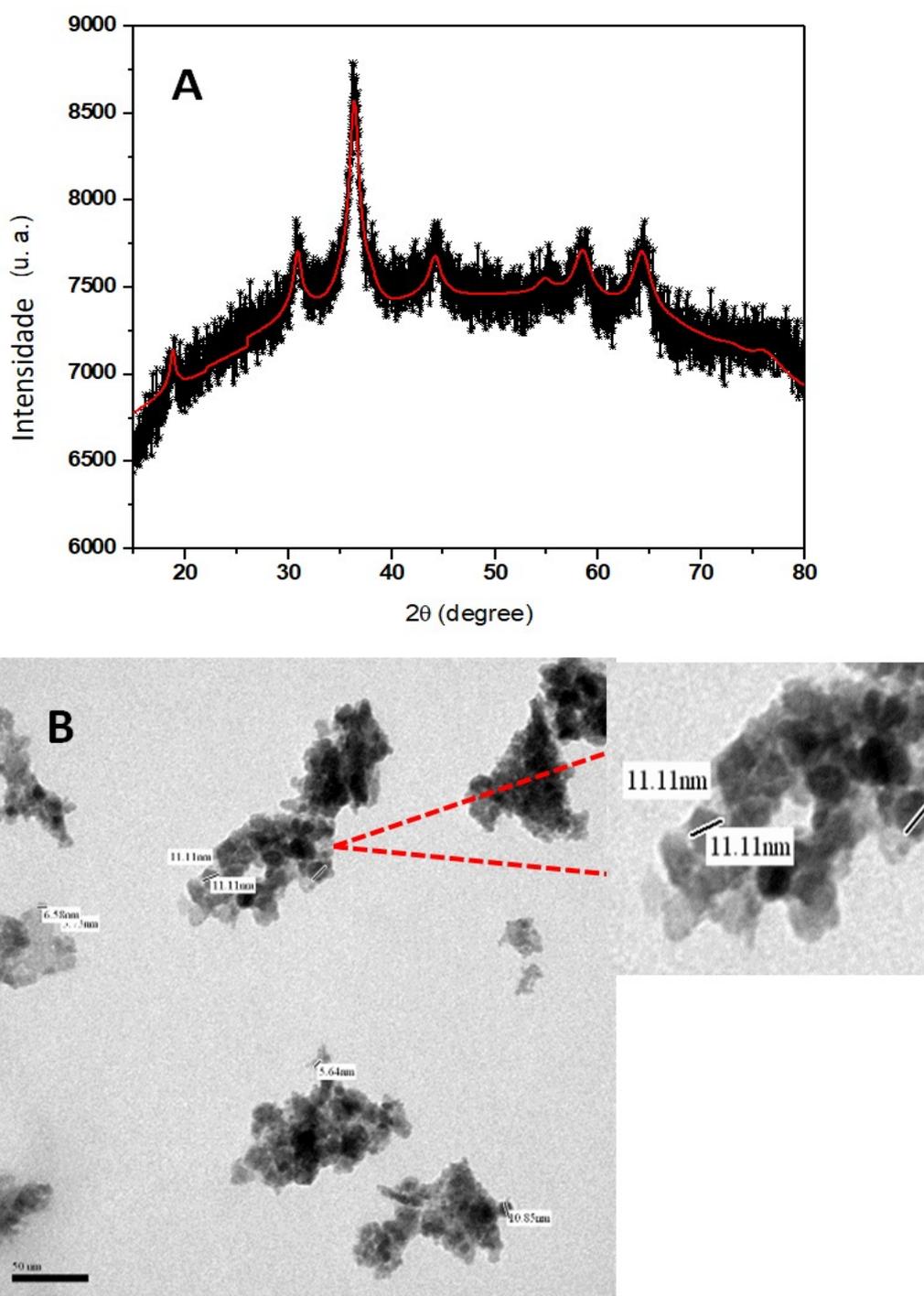


Figura 2.1- Caracterização da nanoferrita de cobalto por (A) difração de raios-X (DRX) e (B) microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2.4.2 Otimização das condições instrumentais

Algumas condições operacionais do EDXRF foram estudadas para avaliar a sensibilidade na determinação de metais. As condições operacionais estudadas foram: energia de irradiação para fornecer a intensidade máxima para cada analito, o tipo de filtro necessário para cada analito, condições atmosféricas (hélio, ar) e tempo de irradiação para cada determinação. As condições instrumentais foram otimizadas após submissão ao procedimento de extração de soluções de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ dos analitos em meio alcoólico ($50\%, v v^{-1}$) em pH 6,5.

O tempo de irradiação foi estudado na faixa de 15 a 150 s. Quando o tempo de irradiação aumentou de 15 para 90 s, um aumento de sinal de 95% foi observado para Cr, V, Pb e Cd. Após 90 s de irradiação não houve variações significativas nos sinais analíticos para esses quatro elementos. Para o Cu, essa estabilização do sinal foi observada depois de 60 s. Para Mn, foram observados sinais analíticos mais intensos para tempos de irradiação maiores que 90 s (**Figura 2.2a**). Considerando que a sensibilidade para a determinação de todos os elementos foi suficiente após 90 s de irradiação, esse tempo foi escolhido para os demais estudos para garantir o desenvolvimento de um método com maior frequência analítica.

A energia da irradiação foi avaliada na faixa de 10 a 50 kV. Todos os elementos estudados mostraram um aumento significativo do sinal analítico quando a energia foi aumentada de 10 para 40 kV (**Figura 2.2b**). Não foram observados sinais analíticos para Cd, Pb e Mn quando 10 kV foi utilizado. Para Cd, só foi observado sinal analítico após 30 kV. Aumentos de sinal de 14, 40, 77, 215 e 29% foram observados para Mn, Cr, V, Cu, e Pb, respectivamente, quando a energia de radiação foi aumentada de 20 para 40 kV. Isso ocorre porque baixas energias de irradiação não são capazes de excitar os átomos de interesse. Dessa maneira, a energia escolhida para se dar prosseguimento ao estudo foi de 40 kV.

O tipo de filtro é um parâmetro importante para a determinação de diversas espécies químicas em matrizes complexas. Isso ocorre porque, quando o analito é excitado por uma fonte primária de raios X, ocorre uma dispersão significativa de radiação, que é combinada com uma segunda dispersão na resolução espectral de cada analito. Essa dispersão combinada pode interferir na determinação, causado por um alto sinal de fundo. Portanto, os filtros são usados para reduzir o efeito da

dispersão da radiação (LYTLE *et al.*, 1984). Nesse sentido, o efeito da ausência e presença de filtros para cada analito foi testado (Cu 100 μm , Cu 250 μm , Al 20,0 μm , Al 500 μm , Ag 5,0 μm e Cu 250 μm). Para Mn, Cu e Pb, o filtro Al 500 μm resultou em sinais analíticos com uma melhor resolução espectral. Para V e Cr, não foi necessária a utilização de filtros e, para o Cd, foi utilizado o filtro Cu 250 μm . Os filtros selecionados foram, então, utilizados para realizar as experiências seguintes.

As condições atmosféricas de análise estudadas foram ar atmosférico e gás hélio. Para realização de medidas por fluorescência de raios-X faz-se necessário o uso de uma atmosfera inerte, livre de possíveis interferências. A atmosfera de hélio levou a sinais de fluorescência com intensidades mais altas para todos os elementos, com um aumento de sinal de pelo menos 120%. Assim, uma atmosfera de hélio foi usada para os experimentos seguintes.

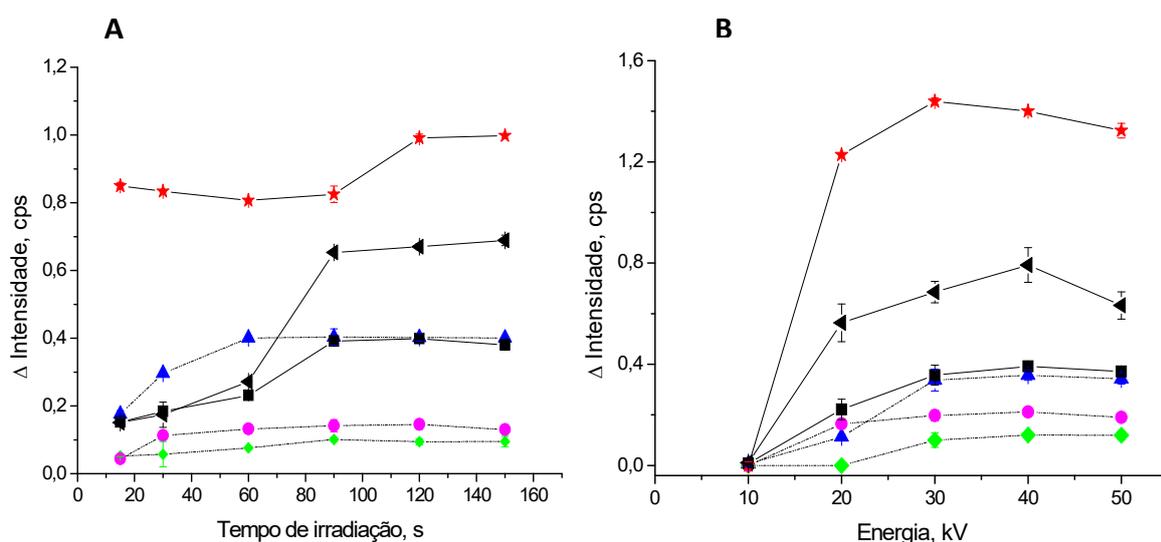


Figura 2.2- Avaliação do (A) tempo de irradiação e (B) energia de radiação para determinação de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆). Condições: concentração dos analitos, 0,2 mg L⁻¹; pH 6,5, solução tampão HMTA/ácido nítrico, 0,05 mol L⁻¹; massa de nanoferrita, 0,20 g; tempo de contato, 20 min; volume de amostra, 25,0 mL; teor de etanol, 50% (v v⁻¹).

2.4.3 Otimização da microextração em fase sólida magnética

Para obter melhores condições experimentais e maior sensibilidade, algumas variáveis experimentais da MSPME foram otimizadas, incluindo massa de NP, valor de pH, tempo de contato, teor de etanol e volume da amostra. A agitação manual foi usada em todas as experiências para a etapa de pré-concentração. Agitação vigorosa, usando ultrassom ou vórtex, causava a formação de uma suspensão de partículas finamente divididas. Esse procedimento dificultava a sedimentação das NP e a separação magnética na etapa final da extração. Assim, agitação lenta e manual foi utilizada no procedimento e nenhum impacto negativo na reprodutibilidade foi observado. Os resultados da otimização da MSPME são apresentados a seguir.

2.4.3.1 Massa de nanopartículas

Para o desenvolvimento do procedimento de MSPME, faz-se necessário o uso de pequenas quantidades de adsorvente, geralmente em micro escala. Pequenas massas de NP geram baixas extrações dos analitos, pois uma quantidade de fase sólida muito pequena é insuficiente para reter uma quantidade significativa dos metais. Por outro lado, grandes quantidades de NP podem causar diminuição no sinal e na precisão das medições usando EDXRF, devido ao possível efeito de aglomeração dos cristais, causado pelos choques partícula-partícula, levando a diminuição da homogeneidade.

A influência da massa de nanoferrita de CoFe_2O_4 foi investigada na faixa de 0,1-0,8 g. Como pode ser visto na **Figura 2.3**, o sinal analítico aumentou com o aumento da massa de CoFe_2O_4 até 0,4 g para todos os metais. Dessa forma, os testes seguintes foram realizados usando 0,4 g de CoFe_2O_4 .

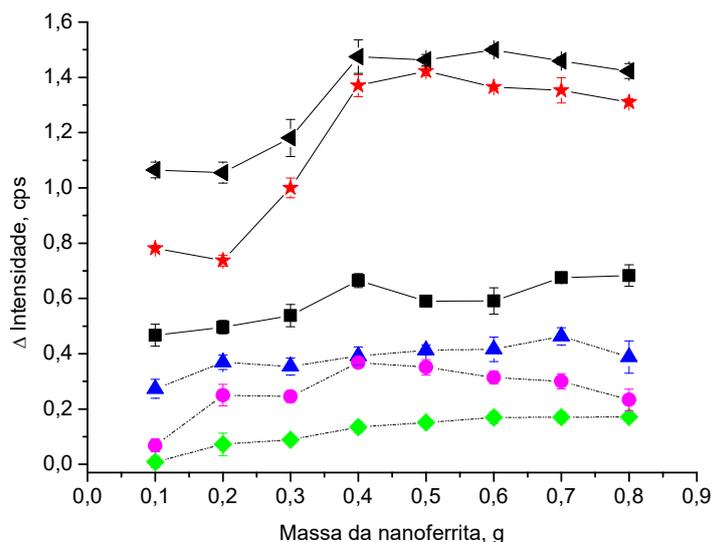


Figura 2.3- Efeito da massa da nanoferrita magnética no sinal analítico para determinação de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆) em amostras de etanol. Condições: concentração de todos os metais, $0,20 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,5; solução tampão HMTA / ácido nítrico, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; tempo de contato, 20 min; volume de amostra 25,0 mL; teor de etanol, 50% (v v⁻¹).

2.4.3.2 Efeito do pH

Para usar as nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com o PAN como fase sólida na MSPME, foi necessário estudar o pH do meio, de modo a viabilizar a retenção dos analitos pela interação com o PAN imobilizado. O controle do pH do meio pode facilitar a separação do analito da amostra para a fase sólida, por meio do deslocamento do equilíbrio da reação de complexação com o agente quelante (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015).

Para este estudo, soluções tampão aquosas com pH entre 1,0 e 12,0 foram adicionados ao meio de extração. Como observado em estudos anteriores, que empregaram agentes quelantes para a extração em fase sólida de metais a partir de etanol combustível (TEIXEIRA *et al.*, 2005; GARCIA & GAUBEUR, 2011), o sinal analítico aumentou significativamente para Mn e Cr com o aumento do pH da solução tampão; e com pH baixo, houve baixas extrações dos analitos; para os demais elementos as maiores extrações ocorrem entre pH 5-7 (**Figura 2.4**). O ponto de carga zero para CoFe_2O_4 é próximo de pH 7 (FIROUZABADI *et al.*, 2017;

BAALOUSHA, 2009). Então, a carga superficial da NP é positiva em $\text{pH} < 7$ permitindo a fixação do surfactante SDS, carregado negativamente, neutralizando a NP (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015). O PAN foi retido na NP através da interação com o SDS e, em $\text{pH} < 7$, existe um meio capaz de complexar os analitos.

Em pH baixo, os sítios de complexação do PAN estão protonados, impedindo a complexação com os analitos. A MSPME mostrou melhor desempenho quando as soluções tampão estavam entre pH 5,0 e 7,0, resultando em sinais analíticos maiores. Em $\text{pH} > 8,0$, os sinais analíticos diminuíram novamente, uma vez que foi observada precipitação dos analitos. Portanto, pH 6,0 foi escolhido e utilizado em estudos posteriores.

Devido à baixa retenção de metais nas NPs de CoFe_2O_4 a baixos valores de pH , a nanoferrita foi lavada com ácido nítrico diluído ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), possibilitando a eluição dos metais e limpeza da fase sólida. Este procedimento permitiu a redução dos sinais dos brancos analíticos, e a recuperação e reutilização da fase sólida por pelo menos 60 ciclos com medidas estáveis e sinais reprodutíveis.

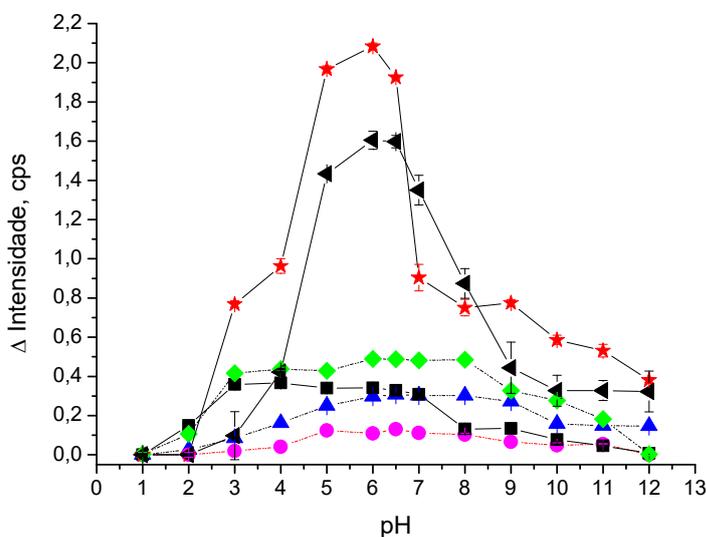


Figura 2.4- Efeito do pH na extração de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆) em amostras de etanol combustível. Condições: concentração de todos os metais, $0,20 \text{ mg L}^{-1}$; massa de PAN/ CoFe_2O_4 , $0,4 \text{ g}$; tempo de contato, 20 min. ; volume de amostra $25,0 \text{ mL}$; teor de etanol, $50\% (\text{v v}^{-1})$.

2.4.3.3 Estudo do tempo de contato entre as nanopartículas e a amostra

Para garantir tempo suficiente para a formação dos complexos com o PAN, de modo a garantir uma retenção significativa dos analitos pela nanoferrita magnética, o tempo de contato entre as fases foi investigado. Para isso, foi necessário o tempo suficiente para garantir o máximo de extração de metais sem lixiviação das espécies de interesse.

O tempo de contato entre a nanoferrita e a amostra foi estudado entre 3–30 min. Os resultados mostraram que Mn e Cr foram retidos pelo suporte sólido após 5 min de contato entre as fases (**Figura 2.5**). Para Cd, Pb, Cu e V, a retenção máxima ocorreu após 7 min. O sinal analítico para todos os metais mostrou estabilidade por pelo menos 30 min de contato. Assim, para garantir tempo suficiente para complexação com os metais estudados, o tempo de 10 min foi selecionado como o tempo de contato entre a fase sólida e as amostras. Além de permitir extração significativa, o tempo de 10 min permitiu maior frequência analítica.

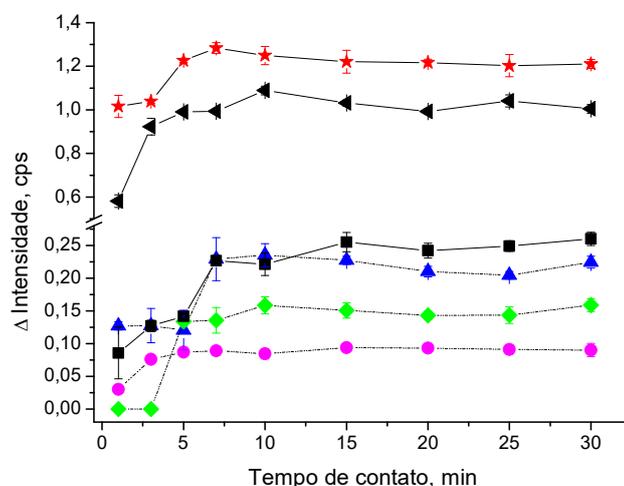


Figura 2.5 Efeito do tempo de contato do PAN/CoFe₂O₄ com a amostra na determinação de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆) em amostras de etanol combustível. Condições: concentração de todos os metais, 0,20 mg L⁻¹; pH 6,5; solução tampão HMTA/ácido nítrico 0,05 mol L⁻¹; massa de PAN/CoFe₂O₄, 0,4 g; volume de amostra, 25,0 mL; teor de etanol, 50% (v v⁻¹).

2.4.3.4 Estudo do teor de etanol

A presença de solventes orgânicos, como o etanol, pode afetar a solubilidade do reagente complexante e a complexação do metal em solução (CORSINI, FERNANDO & FREISER, 1962). Assim, a influência do teor de etanol no meio de extração foi avaliada até 95% (v v⁻¹) durante a etapa de otimização da extração. Neste estudo, a concentração dos analitos foi ajustada para 0,20 mg L⁻¹.

A avaliação do efeito do teor de etanol mostrou que, para concentrações finais de até 75% (v v⁻¹) de etanol, não houve diferenças significativas nas intensidades dos sinais de fluorescência (**Figura 2.6**). Observou-se que para concentrações de etanol maiores que 75% (v v⁻¹), as intensidades dos sinais de fluorescência decresceram.

A presença de solventes orgânicos aumenta a solubilidade do PAN no meio. A constante dielétrica dos solventes orgânicos é inferior à da água. A adição de solventes orgânicos (por exemplo, etanol) pode reduzir a atração eletrostática entre o PAN e nanoferrita magnética, favorecendo a dessorção do reagente complexante para o meio etanólico. O PAN é um reagente complexante apolar, dessa forma foi utilizado o SDS para neutralizar a superfície da nanopartícula e possibilitar a impregnação na fase sólida com o PAN. Uma mudança de coloração foi visualizada, quando teores de etanol maiores que 75% (v v⁻¹) foram utilizados. Nessa condição, foi registrado que o reagente foi fortemente lixiviado do sólido. Isso não foi observado quando 60% (v v⁻¹) em etanol foi utilizado durante as análises. Concentrações de etanol acima de 75% levaram a menores sinais analíticos devido à dessorção e, conseqüente, perda de PAN da nanoferrita para a solução. Então, ajustou-se o teor alcoólico da solução final para 60% (v v⁻¹) para os experimentos posteriores.

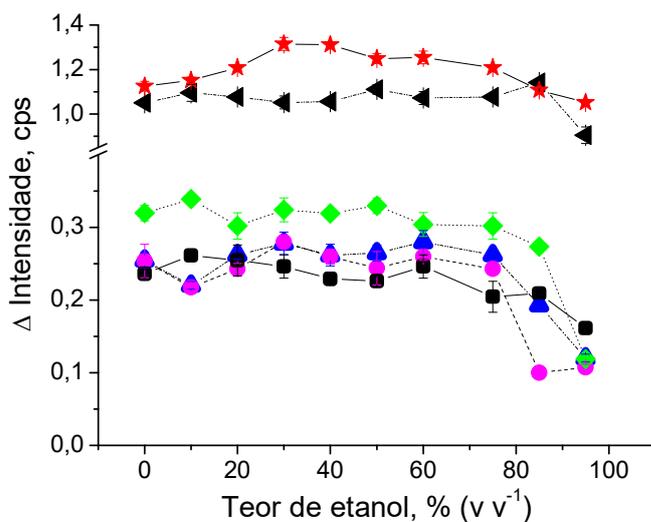


Figura 2.6- Avaliação do teor de etanol para determinação de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆) em amostras de etanol combustível. Condições: concentração de todos os metais, 0,20 mg L⁻¹; pH 6,0; solução tampão HMTA / ácido nítrico, 0,05 mol L⁻¹; Massa de PAN/CoFe₂O₄, 0,4 g; tempo de contato, 10 min; volume de amostra, 25,0 mL.

2.4.3.5 Estudo do volume da amostra

Entre as vantagens de medições diretas em um suporte sólido, após a extração de analitos de matrizes aquosas, existe a possibilidade de aumentar a sensibilidade do método através do ajuste do volume total da amostra. No procedimento, o volume da amostra foi ajustado com base na concentração de cada metal na amostra a ser analisada (FARAJI *et al.*, 2016).

A influência do volume da amostra foi avaliada através da medição da intensidade do sinal em relação à quantidade de metal retida em uma porção da nanoferrita de duas maneiras: i) usando diferentes volumes de solução, contendo a mesma concentração dos analitos; e ii) usando diferentes volumes de solução, contendo a mesma massa dos analitos. Para tal, variou-se o volume da amostra de 3,0 a 100 mL (**Figura 2.7**).

Os resultados demonstraram que, dependendo da concentração do analito, é possível ajustar a sensibilidade do método usando volumes variando de 3,0 a 25 mL

(Figura 2.7a). As intensidades dos sinais analíticos apresentaram tendência de comportamento linear até 25 mL de solução. Os resultados também mostraram que, usando uma massa constante de analito, o sinal analítico não é afetado significativamente para a maioria dos elementos ao usar volumes totais de amostra variando de 5,0 a 100 mL (Figura 2.7b). Os testes seguintes foram realizados usando um volume total da amostra de 25,0 mL na pré-concentração dos metais.

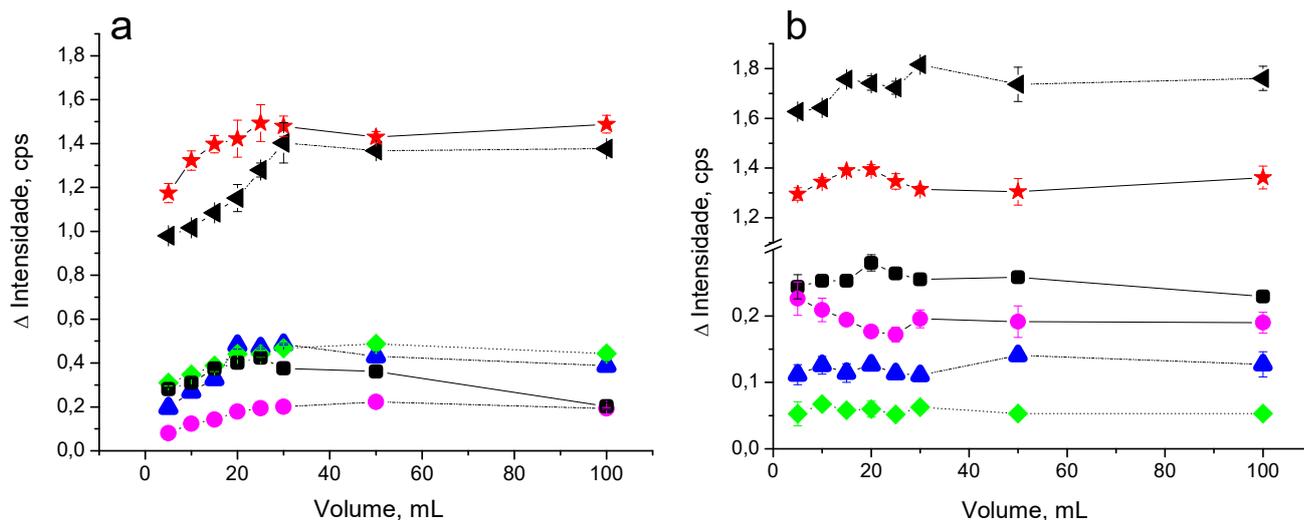


Figura 2.7- Efeito do volume da solução no sinal analítico para determinação de Mn (★), Cr (◄), V (■), Cu (▲), Pb (●) e Cd (◆) em etanol combustível, mantendo a concentração (a) ou massa (b) dos analitos constantes. Condições: concentração de todos os metais, $0,20 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,5; solução tampão HMTA/ácido nítrico, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; massa de PAN/CoFe₂O₄, 0,4 g; tempo de contato, 10 min; teor de etanol, 60% (v v⁻¹).

2.4.3.6 Estudo de interferências

Várias espécies inorgânicas em diferentes níveis de concentração podem ser encontradas em amostras de etanol combustível. Apesar da boa resolução espectral do EDXRF para a determinação simultânea e seletiva dos analitos, o efeito de potenciais interferentes em relação à extração de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn impregnados na NP foram investigados. Estas interferências podem ocorrer pela competição dos metais com os analitos pelo ligante imobilizado ou formação de complexos ou precipitados com os analitos. Padrões contendo os potenciais

interferentes foram adicionados às amostras contendo $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ dos analitos. Uma espécie foi considerada um interferente quando sua presença causou uma variação em $\pm 5\%$ do sinal analítico, comparado com o obtido com uma solução sem os potenciais interferentes. Os resultados mostraram que o NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} e Cl^- não interferem até uma concentração de 100 mg L^{-1} ; Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e o Mg^{2+} não interferiram até uma concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; e Ni^{2+} e Zn^{2+} não interferiram na extração até uma concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

2.4.3.7 Figuras analíticas e aplicação

Soluções padrão de Mn, Cr, V, Cu, Pb e Cd foram preparadas em uma solução de etanol 60:40% (v v⁻¹) em meio tamponado (pH 6,0) para construção das curvas de calibração. A precisão do método proposto foi avaliada executando dez medições consecutivas de soluções contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito, e os resultados foram expressos em termos de desvio padrão relativo (RSD). Os limites de detecção (LD) foram calculados a partir de 3,3 vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. Os limites de quantificação (LQ) foram calculados multiplicando o desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco por 10 e dividindo pela inclinação da curva de calibração. Na **Tabela 2.1** são mostradas as características do método proposto para a determinação dos analitos.

Testes de adição e recuperação foram realizados, adicionando $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal a seis amostras de etanol combustível. Os resultados foram obtidos através das médias de três repetições para cada amostra. Conforme mostrado na **Tabela 2.2**, as recuperações variaram de 87 a 115%. Além disso, os resultados foram comparados com os obtidos por HR-CS F AAS e ICP OES (**Tabela 2.2**). Teste t pareado (nível de confiança de 95%) demonstrou que não houve diferença significativa entre os resultados do método proposto e do método de referência.

Diferentes técnicas espectrométricas têm sido utilizadas com bom desempenho analítico para a determinação de espécies metálicas em amostras de etanol combustível. A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) são adequados para análise de etanol combustível devido à sua ampla faixa dinâmica e baixos LD. No entanto, interferências não espectrais são

observadas quando técnicas de ICP são empregadas para análises de matrizes alcoólicas e condições operacionais especiais são necessárias, como o uso de um sistema de introdução da amostra com tocha aquecida (hTISIS), vaporização eletrotérmica ou um nebulizador ultrassônico com uma membrana para dessolvatação (SÁNCHEZ, LIENEMANN & TODOLÍ, 2016; SAINT'PIERRE *et al.*, 2005; ROCHA *et al.*, 2011).

A espectrometria de absorção atômica também pode ser empregada para determinação de elementos no etanol como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS ET AAS). Esta técnica possui alta sensibilidade, análise rápida e alta tolerância a matrizes complexas. No entanto, quando usado para análise de etanol combustível, por vezes, uma diluição da amostra é necessária para controlar a volatilidade da amostra, podendo reduzir a sensibilidade do método (ALMEIDA, SOUZA & TEIXEIRA, 2018). No EDXRF, a sensibilidade é insuficiente para a determinação direta de elementos em baixas concentrações em amostras de etanol combustível e um procedimento de pré-concentração foi essencial para viabilizar as análises (TEIXEIRA, SANTOS & NUNES, 2012).

Dentro deste contexto, a utilização do EDXRF foi possível por meio de medições em um suporte sólido, após pré-concentração dos analitos, utilizando NP magnéticas, resultando em rápida determinação multielementar sem tratamentos demorados ou diluição da amostra. Isso mostra que, apesar da limitação na sensibilidade, o EDXRF pode ser usado alternativamente em análises de rotina, levando em consideração a disponibilidade de reagentes e equipamentos no laboratório.

Alguns métodos de pré-tratamento de amostras de etanol combustível utilizando diferentes fases sólidas para extração e pré-concentração de metais traço são apresentados na **Tabela 2.3**. Como podemos observar, o procedimento desenvolvido apresenta figuras de mérito como limites de detecção e faixas de recuperação similares a outros encontrados na literatura. Entretanto, a possibilidade de reutilização do suporte sólido após simples lavagem com ácido nítrico diluído e o baixo custo nas análises faz com que o procedimento por EDXRF apresente vantagens sobre outros procedimentos espectroanalíticos previamente apresentados na literatura.

Tabela 2.1- Características analíticas do método proposto para a determinação de Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn em amostras de etanol combustível.

Parâmetro	Cu	Cd	Pb	Cr	V	Mn
Curva analítica	$I=1,199x + 1,008$	$I= 0,265x + 0,103$	$I= 0,193x + 0,091$	$I= 6,333x + 5,079$	$I= 1,315x + 1,055$	$I= 5,763x + 7,202$
R	0,9978	0,9984	0,9980	0,9990	0,9990	0,9959
Faixa linear, $\mu\text{g L}^{-1}$	33 – 400	36 – 800	48 – 1000	108 – 400	39 – 400	99 – 400
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	11	12	16	36	13	33
LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	33	36	48	108	39	99
RSD,% (200 $\mu\text{g L}^{-1}$; n=10)	1,6	3,9	3,6	4,0	3,8	4,5

LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação, RSD: desvio padrão relativo, I: intensidade de fluorescência (cps), x: concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 2.2- Determinação de Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn em amostras de etanol combustível por EDXRF após o procedimento de microextração em fase sólida magnética e os métodos comparativos (n = 3).

	Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Amostra sem adição de cobre	57 \pm 4	83 \pm 11	53 \pm 14	166 \pm 9	<33
Amostra com adição de cobre*	208 \pm 4	217 \pm 1	155 \pm 1	301 \pm 4	172 \pm 6
Recuperação, %	101	89	94	90	115
Método comparativo ^a	54 \pm 7	80 \pm 20	57 \pm 10	169 \pm 12	< 3
Amostra sem adição de cádmio	< 36	< 36	70 \pm 9	< 36	60 \pm 4
Amostra com adição de cádmio*	143 \pm 11	160 \pm 50	210 \pm 40	166 \pm 7	227 \pm 20
Recuperação, %	95	107	93	111	112
Método comparativo ^a	< 5	< 5	79 \pm 10	< 5	65 \pm 16
Amostra sem adição de chumbo	735 \pm 15	1300 \pm 106	687 \pm 16	900 \pm 102	610 \pm 10
Amostra com adição de chumbo*	888 \pm 7	1450 \pm 26	849 \pm 25	1070 \pm 150	780 \pm 10
Recuperação, %	102	102	108	112	113
Método comparativo ^a	722 \pm 9	1320 \pm 79	643 \pm 66	890 \pm 82	629 \pm 38
Amostra sem adição de manganês	< 99	137 \pm 7	< 99	< 99	< 99
Amostra com adição de manganês*	133 \pm 23	265 \pm 25	165 \pm 26	166 \pm 10	130 \pm 40
Recuperação, %	89	85	110	111	86
Método comparativo ^a	< 7	150 \pm 39	< 7	< 7	< 7
Amostra sem adição de cromo	< 108	< 108	< 108	< 108	< 108
Amostra com adição de cromo*	132 \pm 16	136 \pm 64	154 \pm 41	130 \pm 3	132 \pm 30
Recuperação, %	88	91	103	87	88
Método comparativo ^b	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36
Amostra sem adição de vanádio	< 39	82 \pm 3	60 \pm 8	< 39	< 39
Amostra com adição de vanádio*	146 \pm 55	240 \pm 59	226 \pm 29	151 \pm 7	170 \pm 20
Recuperação, %	97	106	110	100	113
Método comparativo ^b	< 13	85 \pm 15	67 \pm 21	< 13	< 13

^aDeterminação por HR-CS FAAS; ^bDeterminação por ICP OES; *Teste de recuperação pela adição de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal.

Tabela 2.3- Determinação de metais traço em etanol combustível utilizando diferentes fases sólidas.

Técnica espectrométrica	Fase sólida	Analitos	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Reference
EDXRF	Nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com 1,2-Piridilazo-2-Naftol	Cu, Cd, Pb, Cr, V e Mn	11 (Cu), 12 (Cd), 16 (Pb), 36 (Cr), 13 (V) e 33 (Mn)	87-115	Este trabalho
FAAS	Amberlite XAD-4 funcionalizada com o ácido 3,4 - dihidroxibenzoico	Cu, Fe, Ni e Zn	2,3 (Cu), 5,0 (Fe), 7,8 (Ni) e 0,1 (Zn)	92-101	(TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2005)
EDXRF	Papel cromatográfico	Cu, Fe, Ni e Zn	13 (Cu), 15 (Fe), 15 (Ni) e 12 (Zn)	92-99	(TEIXEIRA, SANTOS & NUNES, 2012)
FAAS	Silica gel modified com 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole	Zn, Cd, Ni, Pb e Co	-	99-100	(LESSI <i>et al.</i> , 1996)
FAAS	Silica gel modificada com benzimidazol	Cd, Cu, Mn, Ni, Zn e Fe	-	76-100	(FILHO <i>et al.</i> , 1995)
FAAS	Silica gel modificada com óxido de nióbio	Cu, Cd, Co e Ni	Cu (1,4), Cd (0,2), Co (1,4) e Ni (1,0)	99-103	(SILVA, BUDZIAK, & CARASEK, 2004)

EDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão de energia; FAAS: espectrometria de absorção atômica com chama

2.5 CONCLUSÕES

Um método de microextração em fase sólida magnética usando nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com PAN foi utilizado para pré-concentração de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol e determinação por EDXRF foi desenvolvido. A extração dos analitos, presentes na amostra em baixas concentrações, utilizando as nanopartículas como agente extrator mostrou-se eficaz. Após as extrações, as NPs de CoFe_2O_4 foram facilmente coletadas aplicando um campo magnético externo e as medidas analíticas foram realizadas no próprio suporte sólido, evitando uma etapa de eluição, com conseqüente diluição. Uma das grandes vantagens do método é a reutilização da nanoferrita após uma lavagem com ácido diluído. O método proposto oferece uma maneira simples e sensível para a determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn em amostras de etanol combustível.

CAPÍTULO 3

Combinação da extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas para determinação multielementar de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina usando a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia

3.1 INTRODUÇÃO

O petróleo tem sido de grande importância no setor de energia desde sua descoberta até o presente. Combustíveis derivados de petróleo, como gasolina, produzidos através do processo de refino, são constituídos essencialmente por hidrocarbonetos; no entanto, algumas espécies inorgânicas podem estar presentes em sua composição e comprometer sua qualidade (CUNHA *et al.*, 2018; ALMEIDA, SOUZA & TEIXEIRA, 2018).

Contaminantes inorgânicos podem ter sua origem no petróleo bruto ou como contaminação durante o processo de produção e armazenamento da gasolina (REYES & CAMPOS, 2015). As espécies metálicas também podem estar presentes na forma de aditivos, como compostos de chumbo adicionados para melhorar o número de octanas da gasolina. A presença de espécies metálicas como Cd, Cr, Cu, e mesmo o Pb que foi banido em vários países devido à poluição e problemas de saúde associados ao seu uso indesejável (SANTOS *et al.*, 2011; NOMNGONGO & NGILA, 2014; SANTOS *et al.*, 2007).

A queima do combustível pode gerar emissão de contaminantes inorgânicos para a atmosfera, gerando problemas ambientais (TEIXEIRA, SANTOS & NUNES, 2012). Além disso, a presença de íons metálicos também pode danificar o motor, formando sedimentos insolúveis ou causando corrosão das peças do motor (SANTOS *et al.*, 2006). Dessa forma, o monitoramento de espécies inorgânicas em amostras de gasolina é importante.

Várias técnicas analíticas, como GF AAS, ICP OES, F AAS e EDXRF foram relatadas para a determinação de metais em gasolina automotiva com necessidade de extração e pré-concentração prévias, envolvendo a extração em fase sólida (SPE) (CUNHA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2011; NOMNGONGO & NGILA, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2007) ou mesmo extrações à base de quebra de emulsão ou microemulsão para viabilizar a determinação (LEITE *et al.*, 2018; VICENTINO & CASSELLA, 2017). Extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), com base na formação de emulsão água em óleo usando Triton X-100 e solução de ácido nítrico, foi proposta como um pré-tratamento para a determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS FAAS) (LEITE *et al.*, 2018). A EIMB foi

proposta, também, como etapa prévia de tratamento de amostra na determinação de mercúrio em gasolina por espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CV-AAS) (VICENTINO & CASSELLA, 2017).

Recentemente, a extração em fase sólida magnética, combinada com a formação de microemulsão, foi proposta como um novo método conhecido como extração em fase sólida magnética dispersiva com microemulsão (MDM-SPE). Esta abordagem foi utilizada para extração e pré-concentração de cobre em amostras de gasolina e determinação por GF AAS (CUNHA *et al.*, 2018). No entanto, o uso de MDM-SPE combinado com a determinação usando GF AAS requer uma etapa de eluição, o que pode levar a maior tempo de trabalho, consumo excessivo de reagente, contaminações e recuperações incompletas.

O EDXRF é uma técnica analítica não destrutiva que permite determinação direta de vários elementos em um suporte sólido, após procedimento de pré-concentração, evitando a etapa de eluição para recuperar os analitos, minimizando assim o manuseio da amostra (TEIXEIRA *et al.*, 2007). A análise usando o EDXRF em combinação com extração em fase sólida magnética e medida direta no suporte sólido foi explorada anteriormente para a determinação de contaminantes inorgânicos em combustíveis (MEIRA *et al.*, 2018). No entanto, a combinação de EIMB e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas (MNP) para determinação de vários elementos em amostras de gasolina usando EDXRF ainda não foi explorada.

Dessa maneira, este trabalho trás uma abordagem levando em consideração a determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolinas automotivas por EDXRF após pré-tratamento da amostra utilizando a EIMB. A extração foi realizada na presença de solução de ácido nítrico e álcool n-propílico, permitindo a aplicação posterior de um procedimento de SPE das espécies de interesse presentes na fase aquosa da microemulsão quebrada. A SPE foi realizada usando nanoferritas de CoFe_2O_4 como suporte sólido. As medições foram realizadas diretamente no suporte sólido por EDXRF após o procedimento de pré-concentração.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método baseado na combinação da microextração em fase sólida magnética dispersiva, utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 , após extração por quebra de microemulsão para pré-concentração de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina automotiva e determinação por EDXRF.

3.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar e otimizar as principais variáveis ligadas ao desempenho da microextração em fase sólida magnética dispersiva utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 com o uso da quebra de microemulsão para extração e determinação de Cd, Cr, Cu e Pb;
- ✓ Validar o procedimento proposto para determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina;
- ✓ Comparar os resultados obtidos pelo método proposto com outros métodos encontrados na literatura;
- ✓ Aplicar o procedimento na determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em amostras de gasolina automotiva adquiridas em postos de gasolina da cidade de Salvador/Bahia.

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Instrumentação

Para as determinações dos analitos, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, modelo Epsilon 1 (Malvern PANalytical, Holanda), equipado com um detector de desvio de silício (SDD) e um tubo de raios X com ânodo de prata. As medições foram realizadas utilizando atmosfera de ar. Para calibração do equipamento, foi utilizado um disco de vidro de 40 mm de diâmetro, usado como material de referência (FLX C3, LGC Standards, Teddington, Reino Unido).

As condições instrumentais foram: tempo de irradiação, 120 s; tensão do tubo, 50 kV; e corrente do tubo, 10 mA. As linhas analíticas utilizadas foram: Cd, 23,1 keV ($K\alpha$); Cr, 5,4 keV ($K\alpha$); Cu, 8,0 keV ($K\alpha$) e Pb, 10,6 keV ($L\alpha$). Os filtros utilizados foram: Cd (Cu 300 μm); Cr (Al 200 μm); Cu e Pb (um filtro de Ag foi utilizado). Um copo de polietileno selado com um filme Mylar 4,0 μm (Lab Supply, Nova Zelândia) foi usado como porta amostra. O ajuste do pH foi realizado utilizando um medidor de pH (Metrohm, São Paulo, Brasil) equipado com um eletrodo combinado de vidro de Ag/AgCl. Para quebra das microemulsões e pesagens foram utilizadas uma placa de aquecimento digital MS-H280-Pro (Scilogex LLC, Rocky Hill, CT, EUA) e uma balança analítica TE214 S (Sartorius, Goettingen, Alemanha), respectivamente.

Para a etapa de validação do método foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama SensAA Dual (GBC Scientific Equipment, Dandenong, Austrália) equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo. As condições recomendadas pelo fabricante foram empregadas para o ajuste instrumental. As linhas analíticas utilizadas foram: 217,000 nm para Pb, 324,754 nm para Cu, 228,801 nm para Cd e 357,900 nm para Cr.

3.3.2 Reagentes, soluções e amostras

Durante os experimentos, foram utilizados reagentes de grau analítico. Água ultrapura com resistividade de 18M Ωcm , obtida de um purificador UV DIRECT-Q3 (Millipore, Bedford, EUA) foi utilizada para a preparação de todas as soluções. As vidrarias foram descontaminadas por 24 h em solução de ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) 10% ($v v^{-1}$). As curvas analíticas foram preparadas pela adição de concentrações conhecidas e crescentes de uma solução padrão orgânica com 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de todos os metais em forma organometálica (AccuStandard Inc., New Haven, EUA) em amostras de gasolina. Uma solução tampão TRIS/ácido nítrico (J.T. Baker, EUA) 0,1 mol L $^{-1}$ (pH= 8,5) foi utilizada para o ajuste de pH. Os reagentes complexantes 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) (0,005 mol L $^{-1}$) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e azul de flúor de alizarina (0,005 mol L $^{-1}$) (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Alemanha) foram testados para a impregnação da nanoferrita de CoFe_2O_4 .

Para a obtenção das microemulsões foram utilizados: etanol hidratado 95% (Merck, Darmstadt, Alemanha), álcool n-propílico (Merck, Darmstadt, Alemanha), álcool n-butílico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e 1-pentanol (Merck, Darmstadt, Alemanha). Estes reagentes foram testados como co-surfactantes durante o estudo da formação das microemulsões. Uma solução de ácido nítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck, Darmstadt, Alemanha) também foi utilizada no preparo das microemulsões. A avaliação da influência da acidez foi realizada utilizando soluções tampão: citrato de sódio/ácido cítrico (pH 2,0 a 3,5); acetato de sódio/ácido acético (pH 3,8 a 5,7); hexametilenotetramina (HMTA)/ácido nítrico (pH 6,0 a 7,0), TRIS/ácido nítrico (pH 7,5 a 9,0); e borato de sódio/ácido bórico (pH 9,5 a 12,0). As soluções tampão foram preparadas em concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As amostras de gasolina foram coletadas em postos de combustíveis na cidade de Salvador, Bahia, Brasil. Foram acondicionadas em frascos de polietileno especificados segundo a ANP previamente descontaminados e, em seguida, armazenados sob refrigeração até a análise.

3.3.3 Impregnação das nanopartículas de CoFe_2O_4

As nanopartículas de CoFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, utilizando nitrato de ferro e nitrato de cobalto como precursores com uma proporção fixa (mol/mol) de 2:1 para Fe:Co. A caracterização físico-química foi realizada por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Aspectos relacionados à síntese e caracterização das nanopartículas de CoFe_2O_4 foram discutidas no capítulo anterior.

No presente estudo, as nanopartículas de CoFe_2O_4 foram testadas após impregnação com PAN e azul de flúor de alizarina, ambas com concentração de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. No processo de impregnação (MEIRA *et al.*, 2018; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015), foram utilizados 1,0 g de nanopartículas de CoFe_2O_4 , 10,0 mL da solução do reagente quelante e 5,0 mL de dodecilsulfato de sódio (SDS) a $0,018 \text{ mol L}^{-1}$. Os componentes foram colocados em um béquer de 100 mL e, em seguida, a mistura foi sonicada por 20 min a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, a mistura foi filtrada e o sólido foi levado à secagem em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min

3.3.4 Procedimento geral

Inicialmente, a separação de Cd, Cr, Cu e Pb das amostras de gasolina para uma fase aquosa foi realizada por procedimento de EIMB. Em seguida, EIMB foi combinada com MSPME, utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 na forma não modificada (sem impregnação). Este procedimento permitiu a extração e retenção dos analitos nas NPMs.

Para a formação das microemulsões, foram adicionados em um tubo de centrifuga de 25 mL: 2,0 mL de gasolina, 1,5 mL de ácido nítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e 6,5 mL de n-propanol. Microemulsões límpidas e estáveis eram formadas rapidamente, após simples agitação manual da mistura. Então, 3,0 mL do tampão TRIS/ácido nítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5) foram adicionados para promover a quebra da microemulsão e, consecutivamente, o tamponamento do meio. Duas fases distintas foram formadas após a quebra da microemulsão: (i) a fase orgânica, no topo, com a gasolina residual; e (ii) a fase aquosa no fundo, com a solução aquosa, álcool n-propílico e álcool etílico originalmente presente na gasolina brasileira em concentração de 27% (v v^{-1}).

Após a quebra da microemulsão, foram adicionados 100 mg de nanoferrita no tubo de centrifugação (sem qualquer separação prévia das fases) e o sistema foi agitado manualmente por 10 min. Em seguida, a fase sólida foi separada do sobrenadante usando um ímã. A fase sólida foi seca em estufa por 10 minutos a 60°C e as determinações dos analitos foram realizadas diretamente no suporte sólido por EDXRF. Após as determinações, o suporte foi recuperado utilizando ácido nítrico diluído ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) para descontaminação e as nanopartículas magnéticas foram utilizadas em ciclos consecutivos.

3.3.5 Método comparativo

Para fins comparativos, foi utilizado um método baseado na formação de uma emulsão de água/óleo composta por 2,0 mL de Triton X-100 a 12% (m v^{-1}) e HNO_3 5% (v v^{-1}), que foram adicionados em 10,0 mL de gasolina. Após aquecimento a 90°C por 10 min, foram formadas duas fases distintas. As fases orgânicas e aquosas

foram separadas e as concentrações dos analitos foram determinadas na fase aquosa por F AAS (LEITE *et al.*, 2018; LEITE *et al.*, 2015).

3.4 RESULTADOS

As condições operacionais do espectrômetro foram investigadas usando nanopartículas após a retenção dos analitos, empregando o procedimento de extração. As variáveis estudadas foram: tempo de irradiação (30-200 s), tensão do tubo (10-50 kV) e tipo de filtro (Cu 500 μm , Cu 300 μm , Al 50 μm , Al 200 μm e Ag). As condições que forneceram maiores respostas analíticas foram: tempo de irradiação de 120 s e tensão de tubo de 50 kV para todos os analitos investigados; tipo de filtro, Ag para Cu e Pb, Cu 300 μm para Cd e Al 200 μm para Cr.

3.4.1 Otimização de variáveis químicas

Os fatores que influenciam a formação da microemulsão foram estudados para obter melhores condições de extração. A formação da microemulsão foi avaliada por inspeção visual. A quantidade dos componentes da microemulsão, volume da amostra, volume e tipo de co-surfactante e volume da fase aquosa foram as variáveis investigadas. O uso da nanoferrita em sua forma não modificada ou impregnada com PAN ou Alizarina como agentes complexantes, massa de CoFe_2O_4 , tempo de contato e pH do meio extrator também foram investigados.

3.4.1.1 Otimização da extração induzida por quebra de microemulsão

Para investigar as melhores condições para a formação das microemulsões, diferentes co-surfactantes foram testados: etanol, álcool n-propílico, álcool n-butílico e 1-pentanol. Nesta etapa, foi utilizada a adição de 100 mg de nanopartículas de CoFe_2O_4 na sua forma nativa para retenção dos metais após a formação da microemulsão.

A microemulsão não foi eficientemente formada quando álcool n-butílico e 1-pentanol foram empregados. Então a estabilidade do sistema microemulsificado foi

investigada na presença de etanol e álcool n-propílico. O sistema mostrou-se estável, por pelo menos 12 h, quando álcool n-propílico foi empregado, enquanto menor tempo de estabilidade foi observado nas microemulsões formadas com etanol. Além disso, foram obtidas melhores extrações com álcool n-propílico com eficiência de extração 20% maior quando comparado com o uso de etanol. O bom desempenho do álcool n-propílico como emulsificante foi previamente observado em outros trabalhos (VICENTINO & CASSELLA, 2017; REYES & CAMPOS, 2005).

Foram investigadas duas condições diferentes para quebrar as microemulsões: mudança de temperatura (LEITE *et al.*, 2018) e adição de uma solução aquosa (VICENTINO & CASSELLA, 2017). Devido a estabilidade das microemulsões o uso do aumento de temperatura gerou uma menor frequência analítica, pois, foi necessário um tempo maior para a quebra das microemulsões, cerca de 5 min. Por outro lado, a adição da solução apresentou-se como melhor opção para promover a quebra da microemulsão, já que, além da quebra, causou, simultaneamente, o tamponamento do meio. A condição ideal para a retenção dos íons metálicos na superfície das nanopartículas é condicionada ao pH devido ao estabelecimento do ponto de carga zero das ferritas (MEIRA *et al.*, 2018; FIROUZABADI *et al.*, 2017; BAALOUSHA, 2009). Dessa maneira, a quebra da microemulsão foi realizada com a adição de 3,0 mL de solução tampão TRIS (0,1 mol L⁻¹, pH 8,0) no meio.

As quantidades dos componentes utilizados para formar a microemulsão também foram investigados. Neste estudo, o volume de ácido nítrico foi fixado em 1,5 mL, e os volumes dos outros componentes foram variados para totalizar um volume final de 10,0 mL. Este volume final foi adequado para o procedimento de SPE posterior. O volume de gasolina variou de 1,0 a 2,0 mL e o volume de álcool n-propílico variou de 6,5 a 7,5 mL. Os resultados mostraram que o aumento de sinal analítico foi proporcional ao aumento do volume de gasolina, aproximadamente 15% para cada acréscimo de 0,2 mL de gasolina (**Figura 3.1**). Para promover a formação da microemulsão e maior sensibilidade analítica para o método, o sistema foi composto por 2,0 mL de gasolina, 6,5 mL de álcool n-propílico e 1,5 mL de ácido nítrico para os testes subsequentes.

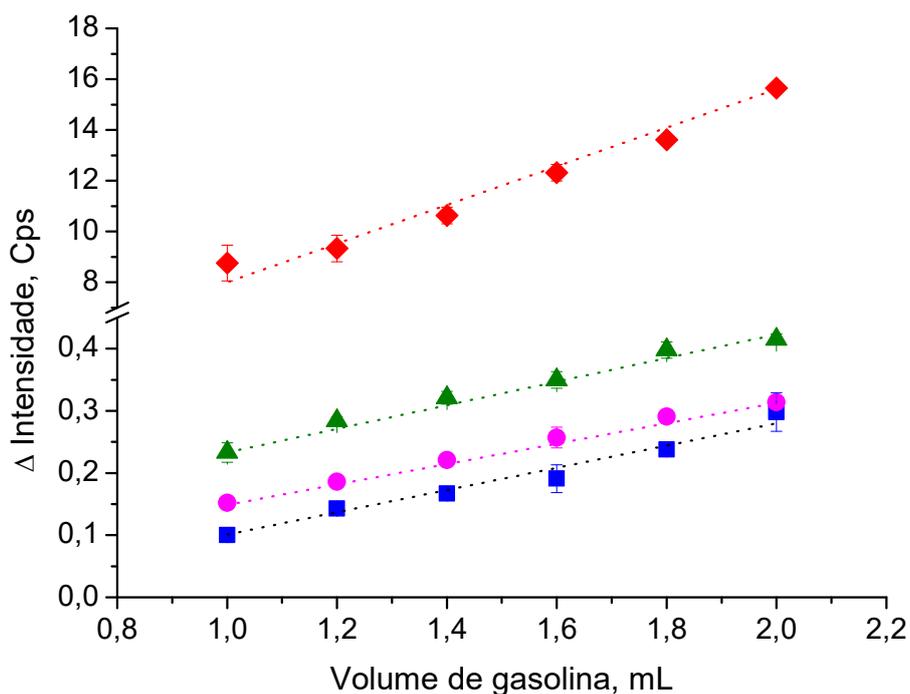


Figura 3.1- Avaliação do volume da amostra no sinal analítico para determinação de Cr (♦), Cd (■), Cu (●) e Pb (▲) por EDXRF após extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas. Condições: 3,0 mL de solução tampão tris (pH = 8,0); massa de nanopartículas, 100 mg; tempo de contato, 10 min; concentração de todos os analitos, 0,20 mg L⁻¹.

3.4.1.2 Otimização da pré-concentração usando nanopartículas magnéticas

Nanopartículas de CoFe₂O₄ foram testadas em sua forma não modificada e impregnada com PAN e AFB na extração de analitos. Estes reagentes foram escolhidos para a impregnação das nanopartículas, considerando sua capacidade de complexar íons metálicos (VICENTINO & CASSELLA, 2017; PARDI, DESWATI & SUYANI, 2017; BALIZA, FERREIRA & TEIXEIRA, 2009). Nenhuma melhora na eficiência de extração foi observada quando os resultados obtidos com as nanopartículas impregnadas foram comparados com as nanopartículas na forma não modificada. A capacidade de adsorção da NPM na forma não modificada deve-se à sua grande área superficial e condição super-paramagnética, o que significa que os metais podem ser facilmente extraídos de um meio para a NPM. Trabalhos anteriores mostraram boa capacidade de adsorção de espécies inorgânicas pela

NPM na forma não modificada (DIAS *et al.*, 2019; RAJPUT, PITTMANJR & MOHAN, 2016; AJMAL *et al.*, 2018).

Outro aspecto observado foi a modificação da cor da fase líquida após a adição da MNP impregnada à amostra. Este fato pode ser relacionado à lixiviação dos complexantes, uma vez que nenhuma mudança de cor na fase líquida foi observada quando a nanoferrita foi utilizada em sua forma sem impregnação. Assim, os testes seguintes foram realizados usando MNP em sua forma não modificada.

A avaliação do pH do meio, quando nanopartículas de óxido de ferro são utilizadas em sua forma não modificada para procedimentos de SPE, é importante, pois a retenção dos íons metálicos ocorre essencialmente por atração eletrostática devido à diferença de cargas entre os metais e a superfície da fase sólida (BACRI, PERZYNSKI & SALIN, 1990). Dessa forma, a influência do pH foi investigada de 3,0 a 12,0, usando diferentes soluções tampão (**Figura 3.2**). Os resultados indicaram que, para valores de pH na faixa de 3,0 a 6,0, praticamente não houve extração para a maioria dos metais estudados. Os sinais analíticos aumentam significativamente a partir de pH 7,0, uma vez que as nanopartículas começam a obter um excesso de cargas negativas, permitindo um meio adequado para retenção de cátions metálicos por atração eletrostática (SOUSA *et al.*, 2001; BLESA *et al.*, 2000). Esse fenômeno ocorre porque nanomateriais, em meio aquoso, se comportam como fluidos magnéticos e geram um sistema ácido/base com alta estabilidade, sendo as extrações dependentes do pH do meio (BACRI, PERZYNSKI & SALIN, 1990; FENG *et al.*, 2008; PARDOE *et al.*, 2001).

Os cátions metálicos são lixiviados da nanopartícula pelo fenômeno de repulsão em pH menor que 7. Devido baixa atração em valores de pH inferiores a 7, as nanopartículas foram reutilizadas após lavagem com ácido nítrico diluído ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Este procedimento permitiu a reutilização da fase sólida por pelo menos 100 ciclos com recuperações reprodutíveis. No gráfico da **Figura 3.3** é mostrado a estabilidade dos sinais analíticos obtidos em ciclos consecutivos.

Assim, melhores extrações e, conseqüentemente, melhores sinais analíticos foram observados entre pH 8,0 e 9,5. A solução tampão em pH 8,5 foi escolhida para o procedimento. Valores de pH acima de 8,5 não foram utilizados devido à possível precipitação dos íons metálicos, o que comprometeria a eficiência de extração.

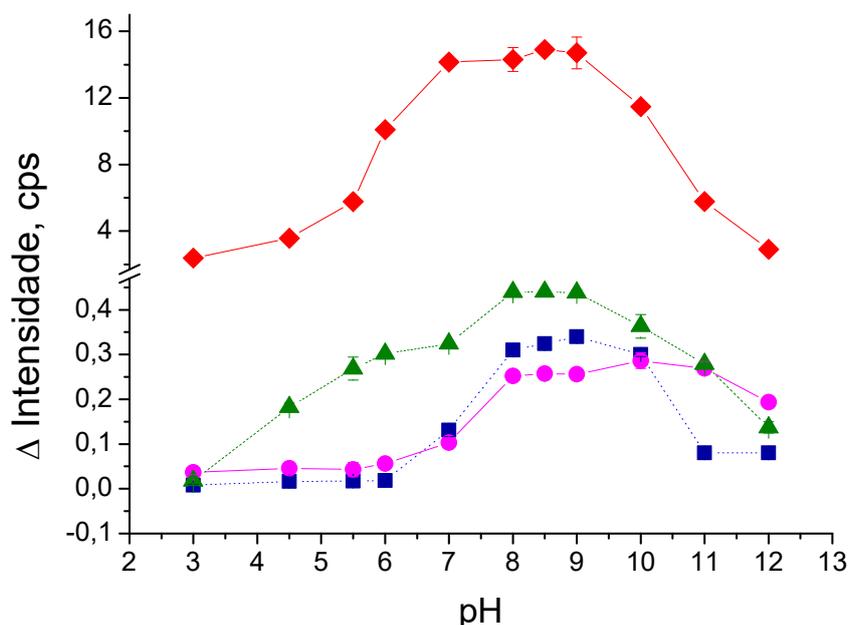


Figura 3.2- Avaliação do pH na determinação de Cr (♦), Cd (■), Cu (●) e Pb (▲) em amostras de gasolina por EDXRF após extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas. Condições: volume de gasolina, 2,0 mL; volume de álcool n-propílico, 6,5 mL; volume de ácido nítrico, 1,5 mL; massa de nanopartículas, 100 mg; tempo de contato, 10 min; volume de amostra, 10,0 mL; concentração de todos os metais, 0,20 mg L⁻¹.

A influência da quantidade de fase sólida utilizada para retenção de Cd, Cr, Cu e Pb, após o procedimento EIMB, foi investigada na faixa de 50 a 600 mg. Os resultados mostraram um aumento dos sinais analíticos até 100 mg. Para massas maiores que 100 mg, não foi observado aumento do sinal analítico. Dessa maneira, uma massa de 100 mg de CoFe₂O₄ foi escolhida para os testes posteriores. Usando a massa estabelecida de 100 mg de CoFe₂O₄, o tempo de contato entre a fase sólida e a amostra foi avaliado em um intervalo de tempo de 5 a 20 min. Os resultados mostraram que não há diferença significativa na retenção de metais em tempos maiores que 10 min.

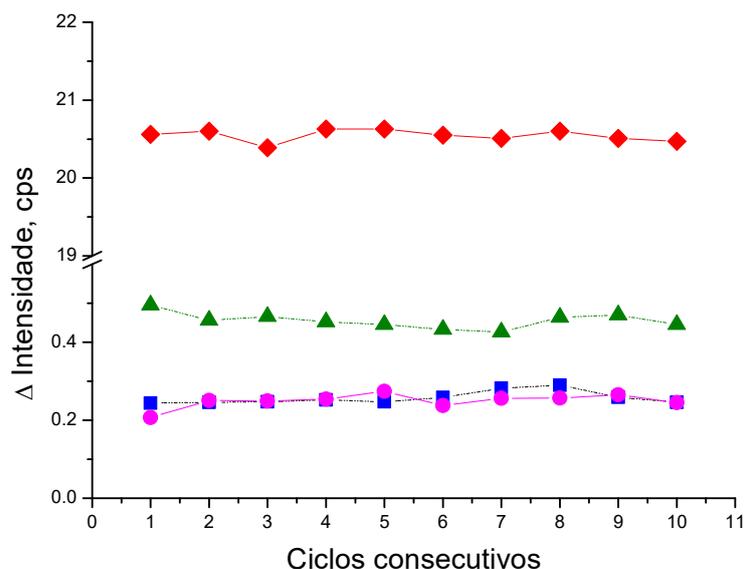


Figura 3.3- Avaliação da estabilidade do sinal analítico na determinação de Cr (♦), Cd (■), Cu (●) e Pb (▲) em amostras de gasolina utilizando a mesma fração de nanopartícula magnética.

3.4.2 Estudo de interferências

A espectrometria de fluorescência de raios-X apresenta uma boa resolução espectral; no entanto, devido à presença de várias espécies inorgânicas que podem ser encontradas na amostra, a avaliação do efeito de algumas espécies devem ser testadas como possíveis interferentes. Para esta avaliação, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} foram adicionados a uma amostra contendo $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ de cada analito. Uma espécie química foi considerada interferente quando sua presença causou uma variação no sinal analítico de $\pm 10\%$ em comparação com o obtido com uma solução sem potenciais interferentes. Os resultados mostraram que Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} não apresentaram interferência até uma concentração de 5 mg L^{-1} .

3.4.3 Características analíticas e aplicação

As curvas de calibração foram construídas utilizando as condições experimentais otimizadas e curvas com linearidades maiores que $R=0,9999$ foram obtidas. Faixas lineares de $79-1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $10-400 \mu\text{g L}^{-1}$, $53-2000 \mu\text{g L}^{-1}$, $32-2000 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente para Cd, Cr, Cu e Pb. A precisão, expressa como desvio padrão relativo (RSD), foi calculada a partir dos resultados de 10 medidas consecutivas para amostras com 200 e $400 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos. Os fatores de enriquecimento foram estimados pela relação entre as inclinações das curvas analíticas obtidas após o procedimento de extração e a inclinação da curva obtida sem pré-concentração. A curva sem pré-concentração foi obtida por adição de analito em uma amostra de gasolina, seguida de análise direta por EDXRF. Os fatores de enriquecimento foram 10, 13, 25 e 470 para Cd, Cu, Pb e Cr, respectivamente.

Os limites de detecção (LD) foram calculados multiplicando o desvio padrão do branco analítico (dez medidas independentes) por 3,3 e os resultados foram divididos pela inclinação da respectiva curva de calibração. Limites de quantificação (LQ) foram calculados multiplicando o desvio padrão do valor branco analítico (dez medidas independentes) por 10 e os resultados foram divididos pela inclinação da curva de calibração. Na **Tabela 3.1** são mostradas as características analíticas da determinação de Cd, Cr, Cu e Pb usando o método proposto.

Testes de recuperação foram realizados adicionando $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ de cada elemento em um primeiro lote de quatro amostras diferentes de gasolina. Valores de recuperação foram obtidos pela média de três repetições para cada amostra. As recuperações variaram de 90 a 110% para Cd, 90-100% para Cr, 89-113% para Cu e 90-115% para Pb (**Tabela 3.2**).

O método foi aplicado em um segundo lote de amostras de gasolina adquiridas em postos de gasolina em Salvador, Bahia. Os resultados encontrados pelo método proposto foram comparados com o método utilizando FAAS. O teste t pareado (nível de confiança de 95%) mostrou que não houve diferença significativa entre o método proposto e o método comparativo (**Tabela 3.3**).

Diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas para determinar a concentração de Cu, Cd, Pb e Cr em microemulsões de amostras de gasolina. Técnicas analíticas como ICP-MS, ICP OES e GF AAS apresentam altas

sensibilidades e baixos limites de detecção para determinação de elementos traços. A técnica de EDXRF apresenta uma menor sensibilidade, entretanto, associada ao uso das nanopartículas de CoFe_2O_4 como suporte sólido foi possível realizar a determinação das concentrações de Cu, Cd, Pb e Cr após o procedimento de pré-concentração utilizando quebra de microemulsão em amostras de gasolina. As concentrações dos analitos encontradas utilizando o método proposto neste trabalho foram comparadas com resultados encontrados na literatura, e, estes se encontram dentro da faixa de valores encontrados pelos demais autores. Além disso, o método proposto permite rápidas determinações de vários elementos sem tratamentos demorados ou diluição da amostra, procedimento utilizado por outras técnicas como GF AAS ou as técnicas baseadas em ICP. Isso mostra que, apesar de limitação da sensibilidade, o EDXRF pode ser usado para determinação de elementos traços em amostras de gasolina após procedimento de pré-concentração. (VICENTINO *et al.*, 2020; CUNHA *et al.*, 2018; NOMNGONGO & NGILA, 2015; CAMPOS, SANTOS & GRINBERG, 2002).

Na **Tabela 3.4** é mostrado uma comparação entre o método proposto neste trabalho com métodos encontrados na literatura que empregaram o uso de sistemas emulsionados para extração e pré-concentração de metais em amostras de gasolina automotiva. Como pode ser observado, sistemas emulsionados são bastante consolidados para o preparo de amostras de gasolina. Os valores de limite de detecção e faixa de recuperação encontradas neste trabalho estão na mesma faixa de valores encontrados por outros autores. Esses valores permitem concluir que apesar da baixa sensibilidade da técnica de EDXRF, a associação da microextração em fase sólida magnética com o uso da quebra de microemulsão resultou em sensibilidade suficiente para determinação de metais traço em amostras de gasolina.

Tabela 3.1- Características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Cu e Pb em gasolina.

Parâmetros	Analito			
	Cd	Cr	Cu	Pb
Curva analítica	$I = 0,192x + 0,248$	$I = 65,12x + 31,77$	$I = 0,337x + 0,229$	$I = 0,660x + 0,912$
Coeficiente de determinação, R^2	0,9971	0,9999	0,9969	0,9964
Faixa de trabalho, $\mu\text{g L}^{-1}$	79-1000	8,4-400	48-2000	29-2000
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	24	2,8	16	9,7
LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	79	8,4	48	29
RSD,%, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$; (n = 10)	5,8	6,6	8,1	8,1
RSD,%, 400 $\mu\text{g L}^{-1}$; (n = 10)	2,0	3,4	6,2	7,3
FE	10	470	13	25

LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação, RSD: desvio padrão relativo, I: intensidade de fluorescência (cps), x: concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 3.2- Determinação de cádmio, cromo, cobre e chumbo em amostras de gasolina comercial pelo método proposto e por meio de testes de recuperação com a adição de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito (n = 3).

	Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Amostras sem adição de cádmio	220 \pm 2	420 \pm 10	< 79	300 \pm 2
Amostras com adição de cádmio	320 \pm 1	510 \pm 0,02	110 \pm 1	400 \pm 2
Recuperação, %	100	90	110	100
Amostras sem adição de cromo	< 8	70 \pm 2	90 \pm 1	50 \pm 1
Amostras com adição de cromo	90 \pm 2	170 \pm 1	180 \pm 1	140 \pm 1
Recuperação, %	90	100	90	90
Amostras sem adição de cobre	< 48	< 48	110 \pm 1	330 \pm 1
Amostras com adição de cobre	113 \pm 2	11 \pm 1	214 \pm 1	419 \pm 2
Recuperação, %	113	110	104	89
Amostras sem adição de chumbo	< 29	60 \pm 1	210 \pm 2	370 \pm 1
Amostras com adição de chumbo	110 \pm 5	175 \pm 1	300 \pm 1	470 \pm 3
Recuperação, %	110	115	90	100

Tabela 3.3- Determinação de Cd, Cr, Cu e Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de gasolina pelo método proposto e comparativo (n = 3).

Amostra	Cd		Cr		Cu		Pb	
	Método proposto	Método comparativo						
G1	140 ± 20	160 ± 10	< 8	7 ± 2	< 48	33 ± 2	< 29	< 48
G2	180 ± 10	170 ± 10	< 8	7 ± 1	< 48	40 ± 10	70 ± 10	77 ± 4
G3	372 ± 6	370 ± 2	14 ± 7	12 ± 5	235 ± 1	240 ± 10	61 ± 5	60 ± 10
G4	240 ± 20	260 ± 10	21 ± 4	21 ± 1	< 48	36 ± 3	40 ± 20	57 ± 9
G5	160 ± 20	177 ± 5	30 ± 10	21 ± 8	196 ± 8	200 ± 10	50 ± 20	67 ± 6

Tabela 3.4 - Determinação de metais traço em amostras de gasolina utilizando sistemas emulsionados como preparo da amostra.

Técnica espectrométrica	Preparação da amostras	Analitos	Faixa de recuperação (%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referencia
EDXRF	As microemulsões foram preparadas utilizando a mistura de gasolina, n-propanol e HNO_3 e em seguida associada com a extração em fase sólida magnética	Cd, Cr, Cu e Pb	89-115	Cd (24), Cr (2,8), Cu (16) e Pb (9,7)	Este trabalho
GF AAS	As microemulsões foram preparadas utilizando propan-1-ol de HNO_3	Ni e Pb	-	Ni (4,5) e Pb(3,6)	(REYES & CAMPOS, 2005)
GF AAS	As microemulsões foram preparadas pela mistura entre gasolina, tampão e 1-propanol e em seguida associada com a extração em fase sólida magnética	Cu	-	Cu (37)*	(CUNHA <i>et al.</i> , 2018)
ET AAS	Brometo de cetiltrimetilamônio foi utilizado como tensoativo na preparação de emulsões em amostras de gasolina	Cu e Cr	90-98	Cu (5) e Cr (15)	(SANTOS <i>et al.</i> , 2007)

Tabela 3.4- Continuação

ET AAS	As amostras foram preparadas misturando gasolina com solução de ácido nítrico (0,1% v v-1) e dois tensoativos catiônicos	Mo e V	91-102	Mo (0,9) e V(4,7)	(SANTOS et al., 2006)
HR-CS FAAS	A amostra foi preparada com Triton X-100 e HNO ₃ 5% (v v-1)	Cu, Fe e Pb	80-89	Cu (3), Fe(5) e Pb(14)	(LEITE et al, 2018)
CV-AAS	As microemulsões foram preparadas pela mistura de 8,7 mL de gasolina, 1,2 mL de n-propanol e 0,1 mL de uma solução de HCl 10 mol L ⁻¹ .	Hg	88-109	Hg(0,9)	(VICENTINO & CASSELLA, 2017)
GF AAS	As amostras foram preparadas pela mistura ternária entre água, gasolina e n-propanol.	Cu, Fe, Pb e Ni	-	Cu (0,4), Fe (3,0), Pb (0,8) e Ni (1,8)	(CAMPOS, SANTOS & GRIMBERG, 2002)

* Os resultados foram expressos em ng L⁻¹. EDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão energia; ET AAS: espectrometria de absorção atômica eletrotérmica; GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; HR-CS FAAS: espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução; CV-AAS: espectrometria de absorção atômica com vapor frio.

3.5 CONCLUSÕES

Um novo método foi desenvolvido para determinação multielementar em amostras de gasolina usando a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, após procedimento combinado envolvendo a extração induzida por quebra de microemulsão e pré-concentração usando nanopartículas magnéticas. Foi aplicado o uso de nanopartículas de CoFe_2O_4 de forma não modificada para retenção de Cd, Cr, Cu e Pb após extração dos analitos da amostra para uma fase aquosa. O método proposto mostrou-se simples, sensível, com medições analíticas diretas na fase sólida, evitando uma etapa de eluição adicional ou pré-tratamento drástico da amostra. Além disso, as nanopartículas puderam ser facilmente separadas da amostra através da aplicação de um campo magnético externo com a possibilidade de reutilização sem perda de eficiência de retenção.

CAPÍTULO 4

Aplicação do planejamento de mistura com restrição para otimização da microextração em fase sólida magnética para determinação multielementar em amostras de biodiesel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia

4.1 INTRODUÇÃO

O biodiesel vem sendo apresentado como uma alternativa promissora para substituir o óleo diesel, com o objetivo de minimizar as questões ambientais e a dependência de combustíveis fósseis (INSAUSTI *et al.*, AGARWAL, GUPTA & DHARB, 2013). Assim, o biodiesel, como combustível alternativo para motores de ignição por compressão, vem sendo usado em frações adicionadas ao diesel (OTHMAN *et al.*, 2017; YILMAZ, ATMANLI & VIGIL, 2018).

Um dos parâmetros para avaliar a qualidade das amostras de biodiesel refere-se à presença de metais, pois essas espécies podem comprometer a estabilidade combustível, alterando suas propriedades físico-químicas e sua qualidade (ALMEIDA *et al.*, 2016). A presença de metais no biodiesel pode estar relacionada às matérias-primas utilizadas em sua produção, aos catalisadores utilizados nas reações de transesterificação e ao contato com equipamentos de processamento e armazenamento (LIMA, SILVA & TEIXEIRA, 2015). Dessa forma, a determinação do teor de metais contidos no biodiesel é importante e desafiadora, considerando a complexidade da matriz da amostra.

Devido às baixas concentrações de contaminantes inorgânicos nas amostras de biodiesel, a determinação de metais requer o uso de técnicas analíticas sensíveis (ALMEIDA *et al.*, 2016; LEPRI *et al.*, 2011). Na maioria dos trabalhos propostos para a determinação de metais em amostras de biodiesel, as técnicas mais utilizadas são a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) (GHISI *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2013), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (CHAVES *et al.*, 2011) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (AMAIS *et al.*, 2010). No entanto, a preparação das amostras é uma etapa crítica devido ao alto conteúdo orgânico das amostras de biodiesel.

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) é uma técnica eficiente, multielementar, não destrutiva e ainda é possível realizar análises de amostras sólidas, sem a necessidade de métodos de digestão de amostras. Esse fator resulta em economia de tempo de trabalho e consumo de reagentes (VANHOOF *et al.*, 2018). Além disso, existe a possibilidade de análise multielementar por medições diretas em suporte sólido, após o procedimento de pré-

concentração, evitando uma etapa de eluição adicional (MEIRA *et al.*, 2018; MEIRA *et al.*, 2019).

Para superar as dificuldades relacionadas à sensibilidade da técnica, vários procedimentos de extração em fase sólida (SPE) foram propostos em associação com a EDXRF (KOCOT & SITKO, 2014; KOCOT *et al.*, 2015). Recentemente, procedimentos de microextração em fase sólida magnética (MSPME) foram desenvolvidos diferindo dos métodos tradicionais de extração em fase sólida pela simplicidade no manuseio do método e utilização de pequenas quantidades de adsorvente, geralmente na ordem de microgramas.

A associação entre MSPME e EDXRF já foi relatada anteriormente (MEIRA *et al.*, 2018; MEIRA *et al.*, 2019; SKOREK *et al.*, 2013). No entanto, a determinação multielementar em amostras de biodiesel explorando a combinação da microextração em fase sólida magnética com EDXRF ainda não foi descrita.

Devido à alta carga orgânica presente nas amostras de biodiesel, é necessário usar métodos que facilitem a mobilidade e a interação entre os analitos e a NPM, usando, por exemplo, a associação da MSPME com a formação e quebra de emulsão em amostras de biodiesel. Para otimizar a composição da emulsão, os componentes devem ser ajustados para favorecer a extração dos metais e, nesse caso, o uso de um planejamento experimental de mistura pode ser adotado (VALASQUES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020).

O objetivo deste trabalho foi utilizar um planejamento experimental de mistura com restrição para otimizar a composição da emulsão em biodiesel e, em seguida, realizar a quebra de emulsão para consecutiva associação com o procedimento de MSPME na extração de Cd, Cr, Pb, V e Mo em biodiesel, com posterior determinação dos analitos por EDXRF. Nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 (MNP) impregnadas com azul de flúor de alizarina (AFB) foram utilizadas como suporte sólido para a extração dos analitos e como substrato adequado para medições diretas por EDXRF.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 Objetivo geral

Utilizar um planejamento experimental de mistura com restrição para otimizar a formação da emulsão de amostras de biodiesel e, em seguida, realizar a quebra de emulsão para consecutiva associação com a microextração em fase sólida magnética para a separação e pré-concentração de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodieseis com posterior determinação dos analitos por EDXRF.

4.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Otimizar as principais variáveis ligadas à combinação da microextração em fase sólida magnética utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 com o uso da quebra de emulsão para extração e determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel;
- ✓ Validar o procedimento proposto para determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel;
- ✓ Aplicar o procedimento desenvolvido na determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel (B100).

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 Instrumentação

Um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia S2 Ranger (Bruker, Billerica, EUA) com um tubo de raios X de paládio foi utilizado para as medições. Após o procedimento de extração, as NP foram colocadas em forma de pó em um copo de polietileno, coberto com filme *Mylar* (5 μm) e colocado no centro do porta amostra do espectrômetro. As condições de operação do espectrômetro para as determinações dos analitos foram: tempo de irradiação de 120 s e tensão do tubo de 50 kV para todos os analitos investigados; tipo de filtro, Ag para Cu e Pb, Cu 300 μm para Cd e Al 200 μm para Cr. As determinações foram realizadas com uma atmosfera inerte de hélio. As linhas analíticas utilizadas foram: Cd 23,1 keV ($K\alpha$), Pb 10,6 keV ($L\alpha$), V 5,00 keV ($K\alpha$), Cr 5,40 keV ($K\alpha$) e Mo 17,5

keV (K α). Um disco de cobre (40 mm de diâmetro) foi utilizado para calibrar o equipamento.

Um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), modelo JEM 1230 (JEOL, Boston, EUA) e um difratômetro de raios-X (DRX), modelo MiniFlex (Rigaku, The Woodlands, EUA) com radiação Co-K foram utilizados na caracterização das nanopartículas de CoFe₂O₄. Os ajustes de pH das soluções foram feitos usando um medidor de pH digital modelo 827 (Metrohm, São Paulo, Brasil) com um eletrodo combinado de vidro. Um banho ultrassônico, modelo 75D (VWR InternationalTM, Nova York, EUA), com potência de 60 kHz, capacidade interna de 2 L e temperatura controlada e ajustável foi utilizado para a impregnação da CoFe₂O₄ com AFB. As pesagens foram realizadas utilizando uma balança analítica modelo TE214 S (Sartorius, Goettingen, Alemanha) com precisão de $\pm 0,1$ mg. Os experimentos foram realizados em tubos cônicos de centrífuga com capacidade interna de 15 mL. As análises por infravermelho foram realizadas usando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (ATR-FTIR), modelo Spectrum Two (Perkin Elmer, Waltham, EUA).

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com uma configuração axial (VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD) foi utilizado para fins comparativos. Um nebulizador com ranhura em V acoplado a uma câmara Sturman-Masters foi usado como sistema de introdução das amostras. As condições de operação do ICP OES foram: potência (1,3 kW), geração de radiofrequência (40 MHz), vazão de gás do plasma (15,0 L min⁻¹), vazão de gás auxiliar (1,5 L min⁻¹) e vazão de gás nebulizador (0,7 L min⁻¹). As linhas espectrais foram selecionadas de acordo com a sensibilidade e seletividade. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: Cd (II) 214,439 nm, Cr (VI) 267,716 nm, Pb (II) 220,353 nm, V (II) 318,397 nm e Mo (VI) 281,615 nm.

4.3.2 Reagentes, soluções e amostras de biodiesel

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Padrões e soluções foram preparados usando água deionizada (resistividade de 18 M Ω cm) obtida de um purificador de água Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Ácido nítrico de grau

analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha), foi empregado para preparar as soluções mais diluídas. Todas as vidrarias foram descontaminadas em ácido nítrico $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ por pelo menos 24 h e lavadas com água deionizada antes do uso.

Para construção da curva analítica foram adicionadas quantidades conhecidas e crescentes de um padrão orgânico multielementar (AccuStandard Inc., New Haven, EUA) contendo $50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ de todos os metais em biodiesel (B100). As faixas de concentração resultantes foram de 200-800, 100-2000, 100-2000, 50-600 e 50-2000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, Cr, Pb, V e Mo, respectivamente. Álcool n-propílico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados no preparo das amostras. Os brancos analíticos foram preparados utilizando uma amostra de biodiesel após consecutivas etapas de extração ácida (VALASQUES *et al.*, 2018).

Nitrato de ferro PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil), nitrato de cobalto PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) e sacarose PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) foram utilizados durante a síntese das NPM. O dodecilsulfato de sódio PA (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) e os reagentes complexantes 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e alizarina (AFB) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados para impregnação das nanopartículas magnéticas.

Para estudar o efeito da acidez, o pH variou de 4,0 a 10,0 com a adição de soluções tampão em uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções tampão preparadas foram: acetato de sódio/ácido acético (pH 3,8 a 5,7); HMTA/ácido nítrico (pH 6,0 a 7,0), TRIS/ácido nítrico (pH 7,5 a 9,0) e borato de sódio/ácido bórico (pH 9,5 a 12,0).

Para a análise por ICP OES, foram preparadas soluções padrão aquosas contendo uma mistura de Cd, Cr, Pb, V e Mo. Os padrões foram preparados por diluição a partir de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} (Specsol Quimlab, Brasil) de cada elemento em ácido nítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Amostras comerciais de biodiesel (B100) foram utilizadas na aplicação do método analítico.

4.3.3 Síntese e impregnação das nanopartículas de CoFe_2O_4

As nanopartículas foram preparadas pelo método de coprecipitação (MEIRA *et al.*, 2018; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015), utilizando uma razão molar 2Fe:1Co. Após a síntese, as nanopartículas de CoFe_2O_4 foram impregnadas com alizarina utilizando ultrassom (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & RAHIMPOUR, 2015). No procedimento, uma alíquota de solução de alizarina (20 mL, $0,005 \text{ mol L}^{-1}$) foi misturada com 4,0 g de CoFe_2O_4 em um béquer de 100 mL. A mistura foi sonicada por 20 min a 28°C . A impregnação foi verificada por análises de infravermelho da nanoferrita pura e impregnada. Uma única impregnação foi suficiente para saturar a NP.

4.3.4 Otimização da composição da emulsão

Para utilização da microextração em fase sólida magnética na extração de metais em amostras de biodiesel, faz-se necessária, a utilização de procedimentos que facilitem a mobilidade da nanopartícula magnética nas amostras de biodiesel. Dessa maneira, neste trabalho, foi utilizado o preparo de emulsões em amostras de biodieseis. A proporção entre os componentes usados na formação da emulsão (biodiesel, álcool n-propílico e HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foi otimizada utilizando um planejamento experimental de mistura com restrição, pois para a formação da emulsão era necessária uma quantidade mínima de cada componente. As proporções variaram de 10% (v v^{-1}) como limite mínimo para cada componente e 80% (v v^{-1}) como limite máximo para os componentes. Na **Tabela 4.1** é mostrada a matriz para o planejamento experimental, com os níveis mínimos e máximos. Os experimentos foram realizados normalizando a concentração de metais, de modo que, as concentrações de cada elemento estudado eram as mesmas em todos os experimentos realizados no planejamento experimental.

Tabela 4.1- Matriz experimental utilizada no planejamento de mistura com restrições

Experimento	Ácido nítrico 0,01 mol L ⁻¹	Álcool n-propílico, %	Biodiesel, %
1	80	10	10
2	10	80	10
3	10	10	80
4	45	45	10
5	45	10	45
6	10	45	45
7	33,33	33,33	33,33
8	56,66	21,66	21,66
9	21,66	56,66	21,66
10	21,66	21,66	56,66

Para encontrar as condições ótimas, foi utilizado o modelo quadrático, ajustado a partir da modelagem por mínimos quadrados. A resposta múltipla (RM) foi utilizada como resposta quimiométrica. As intensidades de fluorescência normalizadas para cada analito, Cd, Cr, Pb, V e Mo, foram usadas para obtenção da RM, de acordo com a **Equação 1** (FERREIRA, 2015):

$$RM = \frac{IF_{Cd}}{IF_{max.Cd}} + \frac{IF_{Cr}}{IF_{max.Cr}} + \frac{IF_{Pb}}{IF_{max.Pb}} + \frac{IF_V}{IF_{max.V}} + \frac{IF_{Mo}}{IF_{max.Mo}} \quad \text{Equação 1}$$

onde, IF representa a intensidade da fluorescência de cada analito e IF_{max} representa a intensidade máxima de fluorescência para cada elemento químico estudado. A análise de variância (ANOVA) foi usada para avaliar a significância do modelo (NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2002; FERREIRA, 2015).

4.3.5 Procedimento após otimização

Em um tubo de fundo cônico de 15 mL, foram adicionados 4,2 mL de biodiesel, 3,6 mL de álcool n-propílico e 2,2 mL de HNO₃ (0,01 mol L⁻¹). Em seguida, a mistura foi agitada manualmente por 2 min para a formação da emulsão e 100 mg de nanopartículas de CoFe₂O₄ impregnadas com alizarina foram adicionados ao sistema para retenção dos analitos. A ordem de adição das nanopartículas, antes ou depois da quebra da emulsão, não afetou nas determinações dos analitos. Após o

sistema ser agitado por 5 min, a mistura foi deixada em banho-maria por 2 min a 60 °C, para quebra da emulsão (CHAVES *et al.*, 2011). Uma alíquota de 1,0 mL de solução tampão hexametilenotetramina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0) foi adicionada ao meio, para garantir a retenção de metais e, em seguida, o sistema foi centrifugado por 2 min para garantir a separação completa da NP, pois, mesmo utilizando a quebra de emulsão com banho-maria, ainda restavam alguns fragmentos de nanopartículas de CoFe_2O_4 suspensos na amostra. As nanoferritas foram separadas usando um campo magnético externo (ímã). As nanopartículas contendo os íons metálicos adsorvidos foram secas em estufa de laboratório a 60 °C por 10 min. Finalmente, as medições foram realizadas diretamente no suporte sólido por EDXRF. A curva de calibração foi construída submetendo os padrões orgânicos ao mesmo procedimento descrito para amostras de biodiesel.

4.3.6 Método comparativo

Para fins comparativos, as amostras de biodiesel foram digeridas por assistido por micro-ondas e, posteriormente, as determinações dos metais foram realizadas por ICP OES. Para a digestão, 250 mg de cada amostra, 7,0 ácido nítrico e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados a um recipiente de digestão. O forno de micro-ondas foi empregado para promover a digestão utilizando o seguinte programa de aquecimento: I) 500 W (4 min); II) 750 W (2 min); III) 1000 W (15 min); IV) 750 W (5 min); e V) ventilação (15 min). Após a digestão, as amostras foram diluídas para 25,0 mL com água (KORN *et al.*, 2010).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Avaliação do reagente complexante utilizado na impregnação

Para a determinação dos analitos nas amostras de biodiesel, através da quebra de emulsão associada ao uso de nanopartículas magnéticas, é necessário avaliar a condição de retenção de metais pelas nanopartículas de CoFe_2O_4 . A retenção dos analitos foi avaliada usando a NP sem impregnação e impregnada com reagentes complexantes (PAN e AFB). Nesta etapa, a quantidade de componentes

da emulsão foi fixada em: 8,0 mL de biodiesel, 1,0 mL de álcool n-propílico e 1,0 mL de ácido nítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O pH do meio foi ajustado com a adição de 1,0 mL de tampão hexametilenotetramina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5). Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 4.1**.

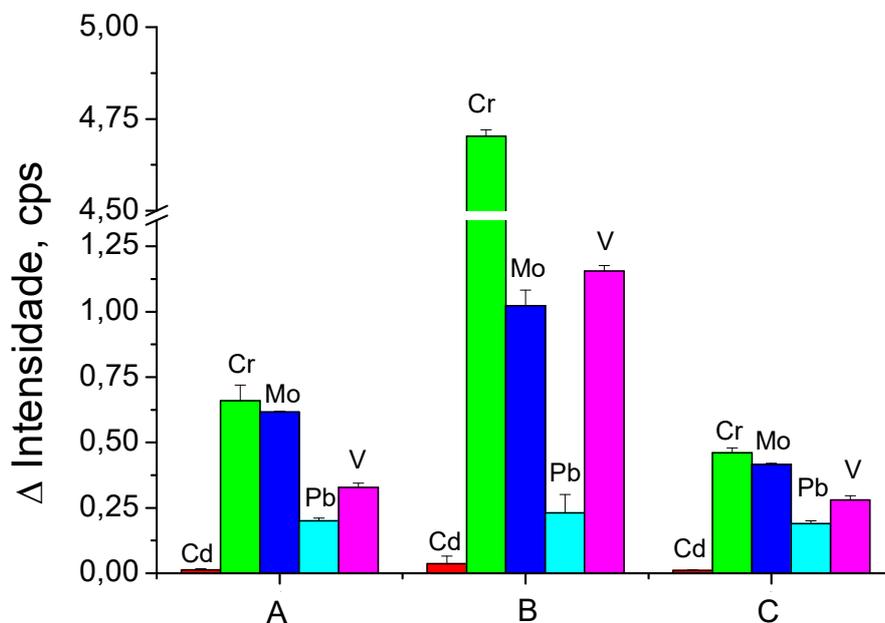


Figura 4.1- Avaliação da nanopartícula magnética de CoFe_2O_4 na forma nativa (A) e impregnada com alizarina (B) ou 1-(2-piridilazo)-naftol (C) para determinação de Cd, Cr, Mo, Pb e V por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia em amostras de biodiesel após o procedimento de extração.

Durante esse experimento, soluções contendo nanopartículas impregnadas com PAN mostraram alterações na cor, de transparente para esverdeado, devido à lixiviação do PAN na solução. Os resultados usando PAN mostraram baixas extrações, possivelmente devido a lixiviação. Os sinais analíticos obtidos pelas determinações de Cd, Cr, Mo, Pb e V indicaram que o uso de nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com AFB apresentaram os melhores resultados em comparação ao uso de nanopartículas nativas ou impregnadas com PAN.

Esse fato pode ser explicado pela acidez do meio, pois a AFB possui baixa solubilidade em meio aquoso ácido (aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), sendo solubilizada apenas em solução aquosa alcalina (LAIRD & LEONARD, 1970). Assim, não foi observada lixiviação do AFB, pois a emulsão foi formada em meio ácido e,

quando a nanopartícula de CoFe_2O_4 impregnada com AFB foi adicionada ao meio, nenhuma mudança de cor foi observada.

4.4.2 Caracterização das nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com alizarina

As técnicas de difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas para caracterizar a natureza superficial das nanopartículas utilizadas (MEIRA *et al.*, 2018). Ambas as técnicas de caracterização foram usadas para identificar a natureza da superfície do NPM. As análises realizadas por DRX e TEM mostraram tamanhos de nanopartículas menores que 20 nm, podendo ser considerados como material em escala nanométrica.

Os vários grupos funcionais da nanopartícula impregnada com AFB foram identificados usando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Na **Figura 4.2**, é mostrada a comparação dos espectros de infravermelho obtidos para a nanopartícula de CoFe_2O_4 sem impregnação (na forma nativa), impregnada com AFB e o espectro do reagente AFB puro.

Os espectros obtidos mostraram as bandas características do grupo funcional $-\text{OH}$ a 3287 cm^{-1} , atribuídas às moléculas de água e grupos $-\text{OH}$ presentes nas moléculas de alizarina. Bandas características dos grupos funcionais $\text{C}=\text{O}$ presentes nas moléculas de alizarina foram observadas em aproximadamente $1626,7\text{ cm}^{-1}$. As bandas em $1586,4\text{ cm}^{-1}$ e $1445,4\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao grupo funcional $\text{C}=\text{C}$. Em 1265 cm^{-1} , foi observada uma absorção para o grupo $\text{C}-\text{N}$ presente na alizarina. A região de absorção para anel aromático foi observada entre $800-710\text{ cm}^{-1}$ (ORTIZ *et al.*, 2017). As bandas sobrepostas em $650,56\text{ cm}^{-1}$ e $551,52\text{ cm}^{-1}$, referem-se às bandas de CoFe_2O_4 .

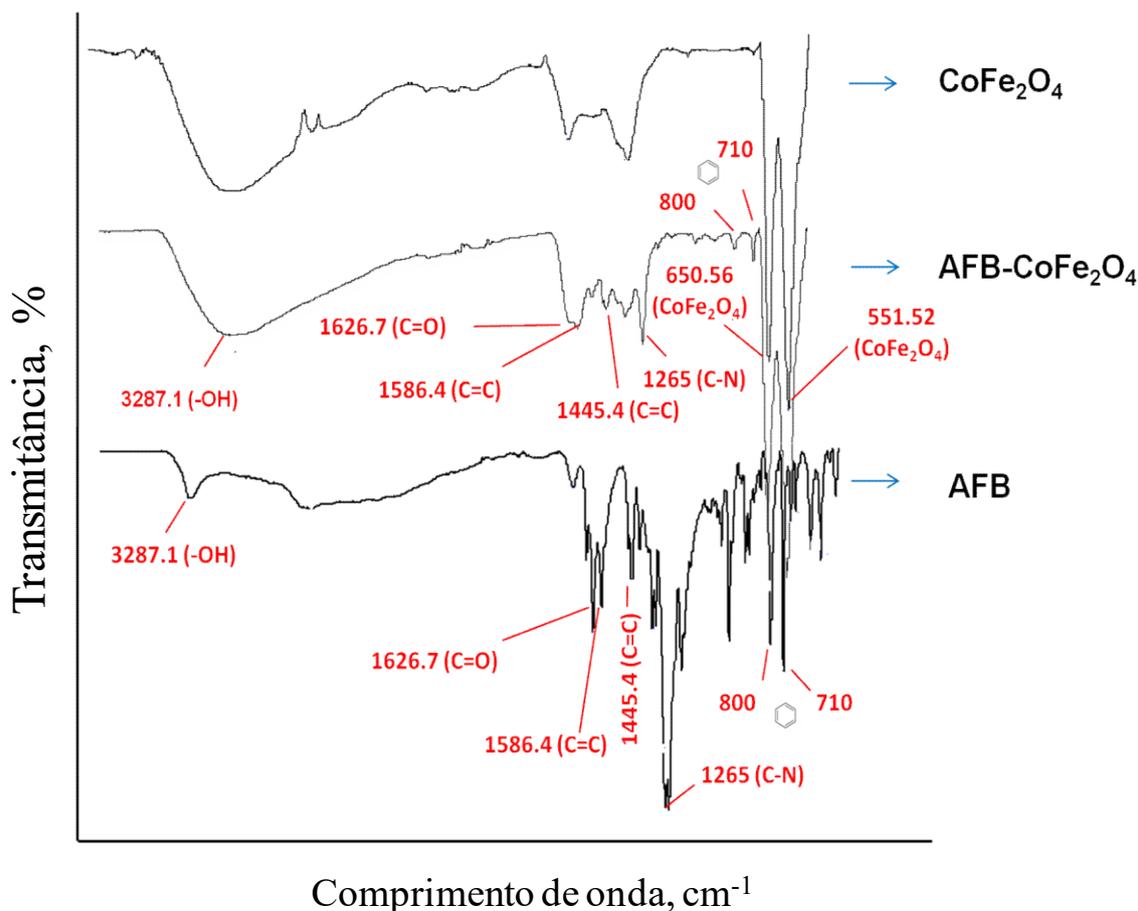


Figura 4.2- Espectros obtidos por ATR-FTIR para nanoferrita de cobalto (CoFe₂O₄), nanoferrita de cobalto impregnada com alizarina (AFB-CoFe₂O₄) e alizarina (AFB).

4.4.3 Avaliação do pH, massa de nanopartículas e tempo de contato

Quando nanopartículas de óxido de ferro impregnadas com reagentes complexantes são usadas para procedimentos de SPE, é importante avaliar a influência do pH do meio na retenção das espécies de interesse. Assim, a influência do pH no meio emulsionado foi investigada de 4,0 a 10,0. Essa faixa de pH foi escolhida, pois, em trabalhos anteriores mostrou-se que valores de pH abaixo de 4 não resultaram em extrações significativas, quando nanopartículas de cobalto foram usadas para extração de metais; e para valores de pH acima de 10, ocorrem uma redução nas extrações, provavelmente devido à formação de precipitados (MEIRA *et al.*, 2018; MEIRA *et al.*, 2019). Além disso, no caso de CoFe₂O₄ impregnada com AFB, pode ocorrer solubilização do complexante em meio alcalino. Esse fato foi

observado quando foram utilizadas soluções com valores de pH acima de 8,0. Os melhores sinais analíticos foram obtidos quando as extrações foram realizadas em pH 6,0 (Figura 4.3).

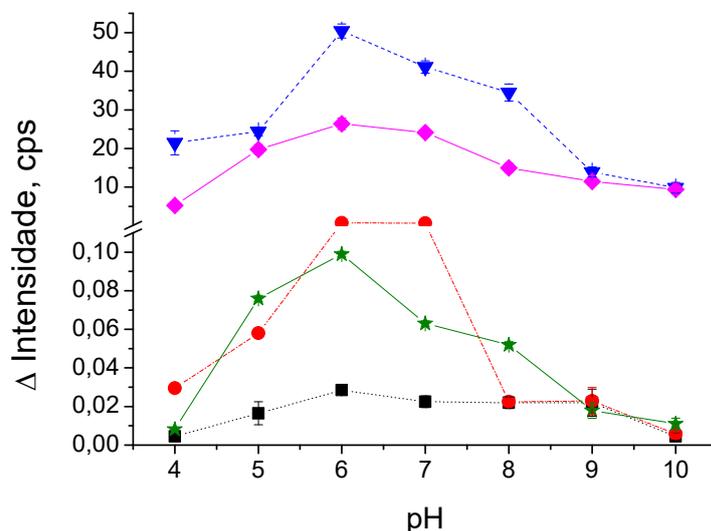


Figura 4.3- Efeito do pH na determinação de Cd (■), Pb (★), Mo (●), Cr (◆) e V (▼) em amostras de biodiesel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, após pré-concentração usando a associação da extração com quebra de emulsão com a microextração em fase sólida magnética.

A massa de nanopartículas utilizadas foi investigada na faixa de 50 a 500 mg. Os resultados mostraram que, para valores inferiores a 100 mg, ocorreram baixas extrações de metais, devido à quantidades muito pequenas da fase sólida que não foram suficientes para reter de maneira significativa os analitos. Para massas acima de 100 mg, houve uma pequena redução nas extrações dos metais, possivelmente, porque quantidades muito grandes da fase sólida podem gerar o efeito de aglomeração dos cristais, aumentando o tamanho da nanopartícula e, conseqüentemente, existe uma diminuição na superfície de contato (BAALOUSHA, 2009). Uma massa de 100 mg foi usada para os procedimentos posteriores.

O tempo de extração foi estudado variando o tempo de mistura entre a emulsão e as NPM na faixa de 1 a 15 min. Os resultados revelaram que 5 min foram suficientes, não sendo necessário tempos maiores de contato entre a amostra emulsificada e as NPM. A alta área superficial da NPM e a distribuição homogênea do nanossorvente em toda a amostra podem ser as possíveis razões para alcançar

um processo de extração tão rápido. Assim, um tempo de agitação de 5 min foi selecionado para etapas subsequentes do procedimento.

4.4.4 Planejamento experimental de mistura com restrição

A otimização da composição da emulsão utilizada neste trabalho foi realizada utilizando um planejamento experimental de mistura com restrição. As condições experimentais e suas respectivas respostas são mostradas na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2- Matriz de planejamento experimental com os valores de resposta múltipla para otimização da proporção de cada componente da emulsão.

Experimento	Ácido nítrico 0,01 mol L ⁻¹ , %	Álcool n- propílico, %	Biodiesel, %	RM
1	80	10	10	3,212503
2	10	80	10	1,819723
3	10	10	80	2,598322
4	45	45	10	1,744603
5	45	10	45	3,642808
6	10	45	45	3,898215
7	33,33	33,33	33,33	2,288910
8	56,66	21,66	21,66	2,864433
9	21,66	56,66	21,66	1,438616
10	21,66	21,66	56,66	4,415885

RM: Resposta múltipla

Quando o planejamento de mistura experimental com restrições é usado, vários modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o comportamento dos dados experimentais: como modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo. Porém, para os resultados obtidos, observou-se que o modelo linear deixou resíduos muito grandes e, portanto, apresentou baixa capacidade de previsão para o modelo. O modelo quadrático foi utilizado por possuir resíduos menores e ser menos complexo que os modelos cúbicos e cúbicos especiais. Usando o modelo quadrático, foi possível obter a superfície de resposta mostrada na **Figura 4.4**.

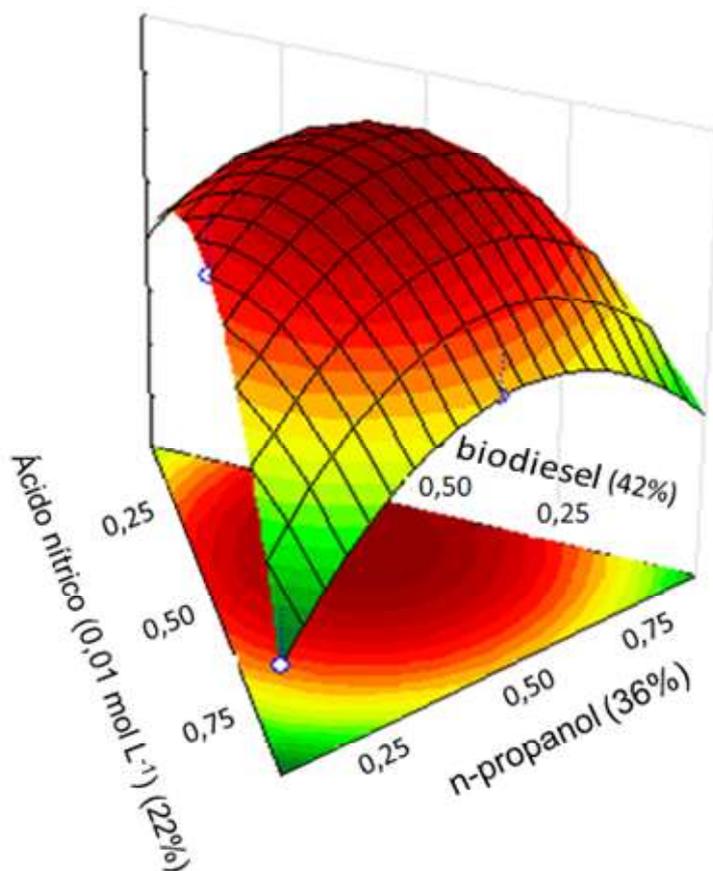


Figura 4.4- Superfície de resposta obtida pelo modelo quadrático para as misturas ternárias de biodiesel para otimização da formação da emulsão.

A superfície de resposta foi gerada pelos valores de resposta múltipla obtidos pela soma da normalização da intensidade de fluorescência obtida para cada analito. Na análise de respostas múltiplas, observou-se que os teores de biodiesel, da solução de HNO₃ e do álcool n-propílico foram significativos para o procedimento (nível de confiança de 95%).

A superfície obtida possui um ponto de máximo que permite obter os valores desejáveis para cada componente da mistura. Assim, a mistura otimizada é composta por 4,2 mL de biodiesel, 3,6 mL de álcool n-propílico e 2,2 mL de solução de ácido nítrico, totalizando 10 mL, equivalente a 100% da mistura (proporção em volume 42:36:22 para biodiesel:álcool n-propílico:ácido nítrico). Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo quadrático mostrado na **Equação 2**:

$$RM = 111A + 112B + 113C + 10AB + 12AC + 14BC$$

Equação 2

Nesta expressão, RM é a intensidade máxima obtida pela superfície de resposta que revela a melhor proporção para a extração de metais; A, B e C representam as proporções da solução de HNO₃, álcool n-propílico e biodiesel, respectivamente; e AB, AC e BC representam as interações entre as variáveis.

4.4.5 Características analíticas e aplicação

Utilizando o procedimento geral, uma série de experimentos foi realizada para obter a curva de calibração, precisão e limite de detecção e quantificação para a determinação de cada analito. A precisão do método proposto foi avaliada através da realização de quinze medidas consecutivas em uma amostra com nível de concentração de 200 µg kg⁻¹ de cada metal e expressando o resultado em termos de desvio padrão relativo (RSD). Os limites de detecção (LD) foram definidos como a concentração do analito que fornece resposta equivalente a 3,3 vezes o desvio padrão (Sb) do branco analítico dividido pela inclinação (a) da curva de calibração (LD = 3,3*Sb/a). O LQ foi calculado de forma semelhante, multiplicando por 10 vezes o desvio padrão do branco analítico dividido pela inclinação da curva de calibração (LQ = 10*Sb/a). Na **Tabela 4.3** são mostradas as características analíticas do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel.

Para testar o desempenho do método, foram realizados testes de recuperação adicionando 200 µg kg⁻¹ de cada metal a seis diferentes amostras de biodiesel. Os resultados foram obtidos como a média de três repetições de cada amostra (**Tabela 4.3**). Como pode ser observado, o método apresentou recuperações entre 85 e 114%. Os fatores de enriquecimento (FE) foram calculados pela divisão das inclinações das curvas de calibração obtidas pelo método de pré-concentração e por análise direta por EDXRF, utilizando uma curva com adição de analito em amostras de biodiesel. Os valores de FE obtidos foram: 9,3, 23,0, 27,0, 9,7 e 10,0 para Cd, Cr, V, Pb e Mo, respectivamente.

O método proposto foi aplicado na determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em seis amostras de biodiesel de diferentes origens. Os resultados foram obtidos como

a média de três repetições para cada amostra e são mostrados na **Tabela 4.4**. Foi realizado um teste de Student pareado, e os resultados obtidos pelo método desenvolvido não mostraram diferença significativa quando comparados aos obtidos com a técnica comparativa (ICP OES após digestão ácida das amostras) dentro de um nível de confiança de 95%.

As concentrações máximas encontradas foram $166 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, $106 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cr, $137 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Pb, $82 \mu\text{g kg}^{-1}$ para V e $92 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Mo. Trabalhos anteriores também relataram valores na mesma faixa de concentração para os cinco elementos estudados (ALMEIDA *et al.*, 2016; LIMA, SILVA & TEIXEIRA, 2015; SILVA *et al.*, 2010; DANCSAK *et al.*, 2014; CHAVES *et al.*, 2008). Métodos para determinação de metais traço em biodiesel usando técnicas espectrométricas atômicas com aplicação de pré-tratamento de amostra por sistemas emulsificados são dados na **Tabela 4.5**.

Uma vantagem da determinação proposta por EDXRF, em associação com MSPME, é a separação magnética da fase sólida sem a necessidade de filtração com posteriores medidas diretas no MNP. Além disso, a grande área superficial da MNP facilita o processo de retenção dos analitos, possibilitando bons fatores de enriquecimento (EF). No entanto, vale a pena mencionar que sua eficácia depende do tamanho, forma, composição, métodos de síntese, condições de tratamento e concentrações dos analitos de interesse.

Tabela 4.3- Parâmetros analíticos do método proposto para a determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel.

Analito	Curva analítica	Faixa linear, $\mu\text{g kg}^{-1}$	R^2	LD, $\mu\text{g kg}^{-1}$	LQ, $\mu\text{g kg}^{-1}$	RSD, % (200 $\mu\text{g kg}^{-1}$; n=15)	FE
Cd	$I=0,113x + 0,106$	39-800	0,9978	13	39	1,6	9,3
Cr	$I=21,59x + 210,00$	96-2000	0,9984	32	96	3,9	23
Pb	$I= 0,552x + 2,700$	51-2000	0,9990	17	51	4,0	9,7
V	$I= 39,72x + 6,64$	42-600	0,9990	14	42	3,8	27
Mo	$I= 0,851x + 0,525$	75-2000	0,9959	25	75	4,5	10

I: Intensidade do sinal analítico (cps); x= Concentração do analito ($\mu\text{g kg}^{-1}$); LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação; RSD: Desvio padrão relativo

Tabela 4.4- Determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em amostras de biodiesel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, após o procedimento de microextração em fase sólida magnética associado à quebra de emulsão e pelo método comparativo empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (n = 3).

	Amostra					
	01	02	03	04	05	06
Amostra sem adição de cádmio	57 ± 4	83 ± 11	53 ± 14	166 ± 9	<39	<39
Amostra com adição de cádmio*	228 ± 36	257 ± 1	225 ± 1	341 ± 4	172 ± 6	172 ± 6
Recuperação, %	85	87	86	88	86	86
Método comparativo	54 ± 7	80 ± 20	57 ± 10	169 ± 12	<3	<3
Amostra sem adição de cromo	<96	<96	100 ± 2	<96	106 ± 4	<96
Amostra com adição de cromo*	183 ± 11	170 ± 50	270 ± 40	176 ± 7	297 ± 20	172 ± 6
Recuperação, %	92	85	85	88	95	86
Método comparativo	<5	<5	99 ± 10	<5	105 ± 16	<5
Amostra sem adição de chumbo	<51	157 ± 7	<51	<51	<51	<51
Amostra com adição de chumbo*	193 ± 23	365 ± 25	175 ± 26	176 ± 10	180 ± 40	172 ± 6
Recuperação, %	97	114	88	88	90	86
Método comparativo	<7	150 ± 5	<7	<7	<7	<7
Amostra sem adição de vanádio	<42	82 ± 3	60 ± 8	<42	<42	<42
Amostra com adição de vanádio*	196 ± 55	260 ± 59	236 ± 29	201 ± 7	170 ± 20	172 ± 6
Recuperação, %	98	89	88	100	85	86
Método comparativo	<13	85 ± 15	67 ± 21	<13	<13	<13
Amostra sem adição de molibdênio	<75	92 ± 3	80 ± 8	<75	<75	<75
Amostra com adição de molibdênio*	176 ± 55	270 ± 59	266 ± 29	181 ± 7	170 ± 20	172 ± 6
Recuperação, %	88	89	93	91	85	86
Método comparativo	<26	85 ± 15	67 ± 21	<26	<26	<26

*Teste de recuperação pela adição de 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de cada metal.

Tabela 4.5 - Determinação de metais traço em biodiesel por meio de técnicas espectrométricas atômicas com pré-tratamento da amostra por aplicação de sistemas emulsificados.

Técnica espectrométrica	Preparação da amostras	Analitos	Faixa de recuperação (%)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Referencia
EDXRF	Preparação da amostra com álcool n-propílico e ácido nítrico com posterior microextração em fase sólida magnética	Cd, Cr, Pb, V, Mo	85 – 114	Cd (13), Cr (32), Pb (17), V (14), Mo (25)	Este trabalho
ET AAS	As microemulsões foram preparadas usando n-propanol e ácido nítrico	Cd	93 – 108	Cd (0.2)	(LIMA, SILVA & TEIXEIRA,2015)
GF AAS	Preparação de solução de três componentes misturando a amostra com propan-1-ol e ácido nítrico	As	95 – 110	As (300)	(VIEIRA <i>et al.</i> , 2009)
ET AAS	As emulsões foram preparadas pela mistura da amostra com uma solução aquosa contendo Triton X-100 e ácido nítrico com posterior quebra da emulsão	Cu, Mn and Ni	89 – 109	Cu (0.053)*, Mn (0.18)*, Ni (0.30)*	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2013)
GF AAS	As microemulsões foram preparadas pela mistura da amostra, ácido nítrico e n-propanol	Cd, Pb e TI	80 – 116	Cd (0.5), Pb (6), TI (1)	(SILVA <i>et al.</i> , 2010)

Tabela 4.5- Continuação

ETV-ICP-MS	Preparação da amostra de emulsão com Triton X-100 e ácido nítrico	Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V	80 –120	Co (0.5), Cu (1.5), Fe (3.0), Mn (0.3), Ni (0.5), V (1.0)	(CHAVES <i>et al.</i> , 2008)
ICP OES	A amostra de emulsão foi preparada com ácido fórmico e Triton X-100	Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si	91 – 107	Ca (121), Cu (8), Fe (6), Mn (1), Mg (6), Na (71); K (241), Si (24)	(LISBOA <i>et al.</i> , 2014)
ICP OES	As amostras foram emulsionadas com Triton X-100 e água	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P	90 – 109	Ca (165), Cu (99), Fe (33), Mg (7), Mn (16), Na (132), P (660)	(De SOUZA <i>et al.</i> , 2008)

*Resultados expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. EDXRF: fluorescência de raios-X por dispersão de energia; ETAAS: espectrometria de absorção atômica eletrotérmica; GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente; ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente por vaporização eletrotérmica.

Como pode ser observado na **Tabela 4.5**, as técnicas GF AAS, ICP OES e ICP-MS têm sido utilizadas para determinação de metais traço em amostras de biodiesel. No entanto, o EDXRF não foi suficientemente explorado para este propósito. A análise de traços por EDXRF é difícil porque sua sensibilidade não é suficiente para a determinação direta de traços de metal. Essa limitação foi superada aplicando-se o procedimento de extração que garantiu fatores de enriquecimento entre 9,3 e 27. Os limites de detecção e faixas de recuperação obtidos pelo método proposto neste trabalho são comparáveis com outros métodos encontrados na literatura utilizando sistemas emulsionados preparados a partir de amostras de biodiesel.

4.5 CONCLUSÕES

O procedimento de microextração em fase sólida magnética, associado à formação e quebra de emulsões, mostrou-se bastante eficiente, simples e seguro para a determinação de Cd, Cr, Pb, V e Mo em amostras de biodiesel por fluorescência de raios-X por dispersão de energia, utilizando nanopartículas magnéticas como suporte sólido. O preparo de emulsões em amostras de biodiesel possibilitou o uso de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 como suporte sólido para extração de metais em amostras de biodiesel, pois, a formação de emulsão permitiu uma interação e mobilidade significativa da nanopartícula magnética e as amostras de biodiesel. O planejamento experimental de misturas com restrições mostrou-se um método eficiente para avaliar as quantidades dos componentes da emulsão em amostras de biodiesel. O uso das nanopartículas de CoFe_2O_4 impregnadas com AFB possibilitou uma maior seletividade para o método proposto. Pequenas quantidades de reagentes foram utilizadas, assim como, a reutilização do suporte sólido, resultando em um método analítico ambientalmente limpo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando o alto consumo mundial de combustíveis, a crescente demanda pelo uso de biocombustíveis e a necessidade de monitoramento de espécies inorgânicas que possam vir a comprometer a qualidade destes tipos de amostras ou apresentar algum efeito negativo ao meio ambiente e ao homem, nesta tese foram apresentadas estratégias analíticas para determinação de contaminantes inorgânicos em amostras de combustíveis. Os trabalhos desenvolvidos trazem a associação da microextração em fase sólida magnética (MSPME) com a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. A microextração em fase sólida magnética foi explorada levando em consideração que, até então, não existia na literatura nenhum método de MSPME utilizando as nanopartículas de CoFe_2O_4 como suporte sólido para extração de metais em amostras de combustíveis com posterior determinação por FRX.

Os métodos analíticos para determinação de metais em diferentes tipos de combustíveis apresentados nesta tese mostraram-se simples, eficientes e com utilização de mínimas quantidades de reagentes. Estes fatores estão associados às vantagens da fluorescência de raios-X por dispersão de energia quando associada ao uso das nanopartículas de CoFe_2O_4 como suporte sólido, pois, trata-se de uma técnica não destrutiva e permite a análise de amostras sólidas, sem necessidade de consumos excessivos de reagentes ou de laboriosos procedimentos de digestão da amostra. Além disso, as nanopartículas de CoFe_2O_4 podem ser reutilizadas após efetuando uma simples etapa de limpeza com ácido nítrico diluído minimizando a geração de resíduos em laboratórios de análises.

A associação da MSPME com a FRX permitiu a determinação multielementar de contaminantes inorgânicos em amostras de combustíveis e biocombustíveis com baixos limites de detecção e quantificação, boas precisões e excelente exatidão, comprovadas pela comparação dos métodos propostos com métodos comparativos. Excelentes recuperações foram obtidas para os três procedimentos desenvolvidos quando testes de recuperação foram aplicados em amostras de combustíveis.

Outro contexto está relacionado com a viscosidade de alguns combustíveis, que dificulta a mobilidade entre a nanopartícula e a amostra. Esse problema foi superado quando foi utilizado o uso do procedimento de microemulsão no **capítulo 3**

e da formação de emulsão no **capítulo 4**. Ambos os procedimentos permitiram uma interação e mobilidade eficiente entre as partículas do nanomaterial magnético e as amostras de gasolina e biodiesel, **capítulos 3 e 4**, respectivamente.

Em comparação com a análise direta de contaminantes inorgânicos em combustíveis por outras técnicas analíticas, como GF AAS ou FAAS, por exemplo, a utilização de nanopartículas magnéticas para extração e pré-concentração de contaminantes inorgânicos em amostras de combustíveis e determinação por FRX possui algumas vantagens, como facilidade operacional e analítica, baixo custo e facilidade de adaptação instrumental para a etapa de determinação dos analitos. Por outro lado, a utilização de NPM pode gerar algumas desvantagens, como as interferências espectrais, devido à composição da nanopartícula. Entretanto, essas interferências podem ser minimizadas pela escolha de linhas analíticas secundárias para a detecção da emissão de fluorescência da espécie de interesse.

Neste contexto, a combinação da microextração em fase sólida magnética com a espectrometria de fluorescência de raios-X mostrou-se uma importante ferramenta para a determinação de metais em amostras de combustíveis realizando as determinações diretamente no suporte sólido. Sobretudo, a associação da MSPME e FRX pode ser utilizada para extração, pré-concentração e determinação de metais traço em outros tipos de amostras orgânicas, como diesel e matrizes orgânicas complexas, como óleo vegetal e óleo lubrificante.

A possibilidade de explorar outros tipos de nanopartículas magnéticas com características semelhantes às nanopartículas de óxido de ferro e cobalto que possuem propriedades superparamagnéticas surge outra perspectiva para este trabalho. Neste contexto, a facilidade de separação de analitos por afinidade com as NPM e separação de amostra através da utilização de um campo magnético externo (ímã), além de possuir capacidade de reutilização, resistência ao calor e a corrosão deverão ser algumas das principais características nas nanopartículas sintetizadas e testadas. Nanopartículas com essas características podem ser utilizadas como suporte sólido para medidas por FRX, e, dessa maneira, novos procedimentos podem ser desenvolvidos com a associação entre a MSPME com a FRX.

REFERENCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; RAHIMPOUR, E. CoFe₂O₄ nano-particles functionalized with 8-hydroxyquinoline for dispersive solid-phase micro-extraction and direct fluorometric monitoring of aluminum in human serum and water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 881, p. 54–64, 2015;

ADELI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 514-521, 2017;

AGARWAL, A. K.; GUPTA, J. G.; DHARB A. Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 113-149, 2017;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Painel Dinâmico de Produção de Petróleo e Gás Natural, 19 de Fevereiro de 2020;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Seminário Anual de Avaliação do Mercado de Combustíveis 2020, 19 de Fevereiro de 2020;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n. 46, de 20.12.2012;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP de 1º de janeiro de 2014;

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Seminário de Avaliação do Mercado de Combustíveis 2018 (Ano-Base 2017). JW Marriot - Rio de Janeiro, 02.03.2018;

AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMANB, M.; KIZITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528 p. 145–155, 2018;

ALMEIDA, J. S.; BRANDÃO, G. C.; SANTOS, G. L.; TEIXEIRA, L. S. G. Fast sequential determination of manganese and chromium in vegetable oil and biodiesel samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 8, p. 3249, 2016;

ALMEIDA, J. S.; SOUZA, O. C. C. O.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Pb, Cu and Fe in ethanol fuel samples by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry by exploring a combination of sequential and simultaneous strategies. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 22-26, 2018;

AMAI, R.S.; GARCIA, E.E.; MONTEIRO, M.R.; NOGUEIRA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146–150, 2010;

AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, p. 618-624, 2003.

BAALOUSHA, M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter. **Science of The Total Environment**, v. 407, p. 2098–2101, 2009;

BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, p. 27–32, 1990;

BALIZA, P. X.; FERREIRA, S. L. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Application of pyridylazo and thiazolylazo reagents in flow injection preconcentration systems for determination of metals. **Talanta**, v. 79, p. 2–9, 2009;

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite. **Eclética**, v. 31, p. 45-52, 2006;

BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; JESUS, R. M.; FILHO, H. R. S.; ARAÚJO, S. A.; ALVES, J. P. S. Application of mixture design in analytical chemistry. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104336, 2020.

BLESA, M. A.; WEISZ, A. D.; MORANDO, P. J.; SALFITY, J. A.; MAGAZ, G. E.; REGAZZONI, A. E. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 31–63, 2000.

BRAZIL, LEIS, DECRETOS, ETC. Decreto N° 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamento da Lei n° 8.918, de 14 de julho de 1994.

CALDAS, M. N.; FILHO, V. R. A.; NETO, J. A. G. Direct and Simultaneous Determination of As, Cu, and Pb in Brazilian Sugar Cane Spirits by Graphite Furnace AAS Using Tungsten Permanent Modifier With Co-Injection of Pd/Mg(NO₃)₂. **Atomic Spectroscopy**, v. 28, p. 5, 2007;

CALDAS, N. M.; RAPOSO, J. L.; NETO, J. A. G.; BARBOSA, F. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1266–1271, 2009;

CAMPOS, R. C.; SANTOS, H. R.; GRINBERG, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three component solutions. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p.15–28, 2002;

CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; BEINNER, M. A.; SILVA, J. B. B. Determination of cadmium, iron and tin in home-made Brazilian sugar cane spirit, cachaça by graphite furnace absorption spectrometry using matrix matching calibration. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 9, p. 55-61, 2015;

CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; LIMA, G. M.; SILVA, J. B. B. Antimony and chromium determination in Brazilian sugar cane spirit, cachaça, by electrothermal atomic absorption spectrometry using matrix matching calibration and ruthenium as permanent modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 1404–1406, 2003;

CARDOSO, L. C. B.; BITTENCOURT, M. V. L.; LITT, W. H.; IRWIN, E. G. Biofuels policies and fuel demand elasticities in Brazil. **Energy Policy**, v. 128, p. 296–305, 2019;

CATARINO, S.; PINTO, D.; CURVELO-GARCIA, A. S. Validação e Comparação de Métodos de Análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama Para Dosamento de Cobre e Ferro em Vinhos e Aguardentes. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 18, p. 65-76, 2003;

CHAVES, E.S.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A.J.; VANHAECKE, F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 733–739, 2011;

CHAVES, E.S.; LEPRI, F.G.; SILVA, J.S.A.; QUADROS, D.P.C.; SAINT'PIERRE, T.D.; CURTIUS, A. J. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and

biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, p. 1211-1216, 2008.

CHRASNÝ, V.; ŠILLEROVÁ, H.; VÍTKOVÁ, M.; FRANCOVÁ, A.; JEHLIČKA, J.; KOCOURKOVÁ, J.; ASPHOLM, P. E.; NILSSON, L. O.; BERGLEN, T. F.; JENSEN, H. K. B.; KOMÁREK, M. Unleaded gasoline as a significant source of Pb emissions in the Subarctic. **Chemosphere**, v. 193, p. 230-236, 2018;

CORSINI, I. M. Y.; FERNANDO, Q.; FREISER, H. Potentiometric investigation of the metalcomplexes of 1-(2-Pyridylazo)-2naphthol and 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. **Analytical Chemistry**, v. 34, p. 190–193, 1962;

CUNHA, F. A. S.; FERREIRA, D. T. S.; ANDRADE, W. C. R.; FERNANDES, J. P. A.; LYRA, W. S.; PESSOA, A. G. G.; DE ARAUJO, M. C. U. Macroemulsion-based dispersive magnetic solid phase extraction for preconcentration and determination of copper(II) in gasoline. **Microchimica Acta**, v. 185, v. 99–106, 2018;

DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 836–844, 2013;

DE SOUZA, R.M.; LEOCADIO, L.G.; SILVEIRA, C.L.P. ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1614-1621, 2008.

DIAS, F. S.; GUARINO, M. E. P. A.; PEREIRA, A. L. C.; PEDRA, P. P.; BEZERRA, M. A.; MARCHETTI, S. G. Optimization of magnetic solid phase microextraction with CoFe₂O₄ nanoparticles unmodified for preconcentration of cadmium in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1095-1101, 2019;

FILHO, N. L. D.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J.C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, v. 42, p. 1625-1630, 1995;

FARAJI, M.; SHARIATI, S.; YAMINI, Y.; ADELI, M. Preconcentration of trace amounts of lead in water samples with cetyltrimethylammonium bromide coated magnetite nanoparticles and its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1540-1546, 2016;

FENG, B.; HONG, R. Y.; WANG, L. S.; GUO, L.; LI, H. Z.; DING, J.; ZHENG, Y.; WEI, D. G. Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. **Colloids and Surfaces A**, v. 328, p. 52–59, 2008;

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. 1ª Ed. Vento Leste. Salvador, 2015.

FIROUZABADI, Z. D.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S.; EHRAMPOUSH, M. H. Preconcentration and speciation of thallium by ferrofluid based dispersive solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemycal Journal**, v. 130, p. 428–435, 2017;

FRERET, V. A. C; CHAVES, H. A. F.; JONES, C. M. Evolution of Oil Consumption and Production in the Period of 1965 to 2015. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 42, p. 642-655, 2019;

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego Da Modificação Química Permanente para a Determinação de Metais em Matrizes Diversas Por Espectrometria De Absorção Atômica em Forno de Grafite. **Analytica**, v. 23, p. 23, 2006;

FURTADO, A. T. Indústria do Petróleo e Gás Natural: uma vocação desperdiçada. **Cadernos do desenvolvimento**, v. 14, p. 155-175, 2019;

GARCIA, S.; GAUBEUR, I. An anionic resin modified by di-2-pyridyl ketone

salicyloylhydrazones as a new solid preconcentration phase for copper determination in ethanol fuel samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 501–510, 2011;

GHISI, M.; CHAVES, E.S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 62–65, 2011;

INSAUSTI, M.; ROMANO, C.; PISTONESI, M. F.; BAND, B. S. F. Simultaneous determination of quality parameters in biodiesel/diesel blends using synchronous fluorescence and multivariate analysis. **Microchemical Journal**, v. 108, p. 32–37, 2013;

IQBAL, J.; CARNEY, W. A.; LACAZE, S.; THEEGALA, C. S. Access Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion. **The Open Analytical Chemistry Journal**, v. 4, p. 18–26, 2010;

JIANG, HONG-MEI.; YANG, T.; WANG, YAN-HONG.; LIAN, HONG-ZHEN.; HU, X. Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental Waters. **Talanta**, v. 116, p. 361–367, 2013;

KOCOT, K.; LEARDI, R.; WALCZAC, B.; SITKO, R. Determination and speciation of trace and ultratrace selenium ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid adsorbent in dispersive micro-solid phase extraction. **Talanta**, v. 134, p. 360–365, 2015;

KOCOT, K.; SITKO, R. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 95, p. 7–13, 2014;

KORN M. G. A.; SANTOS, D. C. M. B.; GUIDA, M. A. B.; BARBOSA I. S.; PASSOS, M. L. C.; SARAIVA M. L. M. F. S.; LIMA J. L. F. C. Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K and Na in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2278-2284, 2010;

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1–11, 2007;

LAIRD, C. K.; LEONARD, M.A. The dissociation constants of alizarin-fluorine blue. **Talanta**, v. 17, p. 173-176, 1970;

LEITE, C. C.; DE JESUS, A.; POTES, M. L.; VIEIRA, M. A.; SAMIOS, D.; SILVA, M. M. Direct Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in Ethanol Fuel by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 7358–7363, 2015;

LEITE, C. C.; JESUS, A.; KOLLING, L.; FERRÃO, M. F.; SAMIOS, D.; SILVA, M. M. Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 142, p. 62–67, 2018;

LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J.; DE OLIVEIRA, L. C. C. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques - A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, p. 175–206, 2011;

LESSI, P.; FILHO, N. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5 dimercapto- 1,3,4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, p. 183-190, 1996.

LIMA, A. S.; SILVA, D. G.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of cadmium in biodiesel using microemulsion and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 4122–4129, 2015;

LISBOA, T.M.; CLASEN, D.C.; VELLAR, S.C.D.; ORESTES, Q.E.; SAINT PIERRE, D.; RIBEIRO, S.A.; VIEIRA, A.M. An easy and fast procedure for the determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in biodiesel by ICP OES using emulsification as sample preparation strategy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 143-151, 2014.

LIU, Y.; CHEN, M.; HAO, Y. Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 46–54, 2013;

LYTLE, F. W.; GREGOR, R. B.; SANDSTROM, D. R.; MARQUES, E. C.; WONG, J.; SPIRO, C. L.; HUFFMAN, G. P.; HUGGINS, F. E. Measurement of soft X-ray absorption spectra with a fluorescent ion chamber detector. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, v. 226, p. 542–548, 1984;

MAAZ, K.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S. K.; CEYLAN, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 289–295, 2007;

MARGUÍ, E.; GRIEKEN, R. V.; FONTÀS, C.; HIDALGO, M.; QUERALT, I. Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, p. 179-205, 2010;

MARRIS, E. Sugar cane and ethanol: drink the best and drive the rest. **Nature**, v. 444, p. 670–672, 2006;

MEIRA, L. A.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. S.; PEDRA, P. P.; PEREIRA, A. L. C.; Teixeira, L. S. G. Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr, and Mn in ethanol fuel samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic

solid phase microextraction using CoFe_2O_4 nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 142, p. 144–151, 2018;

MEIRA, L. A.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G. Magnetic solid phase microextraction using CoFe_2O_4 nanoparticles for determination of Cu, Cd, Pb and V in sugar cane spirit samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 60-66, 2019;

MEIRA, L. A.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G. Combination of extraction induced by microemulsion-breaking and preconcentration using magnetic nanoparticles for multi-element determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 660–665, 2019;

MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 157–162, 2004;

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**, Editora da Unicamp, Campinas, 2^a ed (2002) 214;

NOMNGONGO, J. P. N.; NGILA, C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. **Fuel**, v. 139 p. 285–291, 2015;

NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J.C. Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample cleanup with hollow fiber solid phase. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 98, p. 54–59, 2014;

NURMI, J. T.; TRATNYEK, P. G.; SARATHY, V.; BAER, D. R.; AMONETTE, J. E.; PECHER, K.; WANG, C.; LINEHAN, J. C.; MATSON, D. W.; PENN, R. L.;

DRIESSEN, M. D. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and kinetics. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 1221–1230, 2005;

ORTIZ, E.; SOLIS, H.; NOREÑA, L.; LOERA-SERNA, S. Degradation of Red Anthraquinone Dyes: Alizarin, Alizarin S and Alizarin Complexone by Ozonation. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 8, p. 255-259, 2017;

OSHITA, D.; OLIVEIRA, A. P.; NETO, J. A. G; MORAES, M. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Eclética Química**, v. 28, p. 91, 2003;

OTHMAN, M. F.; ADAM, A.; NAJAFI, G.; MAMAT, R. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 694-709, 2017;

PARDI, H.; DESWATI, H.; EDELWIS SUYANI, T.W. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, and, Zn in tap water samples in the presence of alizarin: differential pulse adsorptive stripping voltammetry. **Analytical and Bioanalytical Electrochemistry**, v. 9, p. 969–981, 2017;

PARDOE, H.; CHUA-ANUSORN, W.; PIERRE, T. G.; DOBSON, J. Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 41–46, 2001;

PEÑA, Y. P.; PAREDES, B.; RONDÓN, W.; BUEGUERA, M.; BUEGUERA, J. L.; RONDÓN, C.; CARRERO, P.; CAPOTE, T. Continuous flow system for lead determination by FAAS in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. **Talanta**, v. 64, p. 1351, 2004;

PEREIRA, C. C.; PASA, V. M. D. Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline. **Energy Fuels**, v. 19, p. 426-432, 2005;

PEREIRA, F.M.; ZIMPECK, R.C.; BRUM, D.M.; CASSELLA, R.J. Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 117, p.32–38, 2013;

PINTO, F. G.; ROCHA, S. S.; CANUTO, M. H., SIEBALD, H. G. L.; SILVA, J. B. B. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Analytica**, v. 17, p. 48, 2005;

PIROUZ, M. J.; HOSSEIN, M.; SHEMIRANI, B. F. Anhydride functionalised calcium ferrite nanoparticles: a new selective magnetic material for enrichment of lead ions from water and food samples. **Food Chemistry**, v. 170, p. 131–137, 2015;

RAJPUT, S.; PITTMANJR, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 334–346, 2016;

REYES, M. N. M.; CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 615–624, 2005;

ROCHA, M. S.; MESKO, M. F.; SILVA, F. F.; SENA, R. C.; QUARESMA, M. C. B.; ARAÚJO, T. O.; REIS, L. A. Determination of Cu and Fe in fuel ethanol by ICP OES using direct sample introduction by an ultrasonic nebulizer and membrane desolvator. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 456–461, 2011;

ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical**

and **Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 574–577, 2003;

SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization–inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 605–613, 2005;

SÁNCHEZ, C.; LIENEMANN, C.-P.; TODOLÍ, J.-L. Metal and metalloid determination in bioethanol through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 115, p. 16–22, 2016;

SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A.; FREIRE, A. S. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. **Spectroscopy**, v. 63, p. 800–804, 2008;

SANTOS, D. S. S.; KORN, M. G. A.; GUIDA, M. A. B.; SANTOS, G. L.; LEMOS, V. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of copper, iron, lead and zinc in gasoline by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 552–557, 2011;

SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. P.; BARBOSA, J. T. P.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Use of cetyltrimethylammonium bromide as surfactant for the determination of copper and chromium in gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1072–1077, 2007;

SANTOS, DOS S. S.; TEIXEIRA, P.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 592–595, 2006;

SEDGHI, R.; SHOJAEI, M.; BEHBAHANI, M.; NABID, M. R. Application of magnetic nanoparticles modified with poly(2-amino thiophenol) as a sorbent for solid phase extraction and trace detection of lead, copper and silver ions in food matrices. **RSC Advances**, v. 83, p. 67418-67426, 2015;

SHEN, Y. F.; TANG, J.; NIE, Z. H.; WANG, Y. D.; REN, Y.; ZUO, L. Tailoring size and structural distortion of Fe₃O₄ nanoparticles for the purification of contaminated water. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4139–4146, 2009;

SILVA, J. A. S.; CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p.620-626, 2010;

SILVA, E. D.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Determination of Trace Metals in Fuel Alcohol by FAAS Using Nb₂O₅–SiO₂ as Sorbent Material in a Flow Injection OnLine Preconcentration System. **Analytical Letters**, v. 37, p. 1909–1924, 2004;

SKOREK, R.; ZAWISZA, B.; MARGUI, E.; QUERALT, I.; SITKO, R. Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of trace metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 67, p. 204–209, 2013;

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration. **Eclética Química**, v. 35, p. 71-78, 2010;

SOARES, S. A. R.; COSTA, S. S. L.; ARAUJO, R. G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; DANTAS, A. F. J. Comparison of Spectrophotometric Methods for the Determination of Copper in Sugar Cane Spirit. **Journal of AOAC International**, v.101, p. 876-882, 2018;

SOUSA, M. H.; RUBIM, J. C.; SOBRINHO, P. G.; TOURINHO, F. A. Incompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 67–72, 2001;

SOUZA, J. C.; TOCI, A. T.; BELUOMINI, M. A.; MADEIRAS, S. P. Determination of copper in sugarcane spirit by flame atomic absorption spectrometry using a ternary solvent mixture (water-ethanol-acetone). **Eclética Química**, v. 42, p. 33-39, 2017;

SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1615-1622, 2008;

SOUZA, V. H. A.; SANTOS, L. T.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. Um panorama do biodiesel no brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**, v. 21, p. 117-130, 2016.

TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBANKS, S.; PINTO, F. B. P. Associação brasileira de corrosão – 8o SENACOR, v. 59, 1981;

TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 47, p. 2613–2632, 2013;

TAVARES, E. F. L.; OKUMURA, L. L.; CARDOSO, M. G.; OLIVEIRA, M. F.; MAGRIOTISA, Z. M.; SACZK, A. A. An alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1614-1622, 2012;

TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; SANTOS, H. C.; JESUS, D. S.; COSTA, A. C. S. Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by

flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. **Separation Science and Technology**, v. 40, p. 2555–2565, 2005;

TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES JR., M. M.; CORDEIRO, P. W. L.; ROCHA, S. A. N.; COSTA, A. C. S. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, v. 29, p. 741–745, 2006;

TEIXEIRA, L. S. G.; ROCHA, R. B. S.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, J. S. R. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. **Talanta**, v. 72, p. 1073-1076, 2007;

TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, E. S.; NUNES, L. S. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. **Analytica Chimica Acta**, v. 722, p. 29–33, 2012;

TOURINHO, F.; FRANCK, R.; MASSART, R.; PERZYNSKI, R. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. **Colloid and Polymer Science**, v. 79, p. 128-134, 1989;

VALASQUES, G. S.; SANTOS, A. M. P.; SILVA, D. G.; ALVES, J. P. S. Use of Constrained Mixture Design in the Optimization of a Method Based on Extraction Induced by Emulsion Breaking for the Determination of Ca, Mg, Mn, Fe and Zn from Palm Oil by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2189-2196, 2018;

VANHOOF, C.; BACON, J.R.; ELLIS, A. T.; VINCZE, L.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, p. 1413-1431, 2018;

VICENTINO, P. O.; CASSELLA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. **Talanta**, v. 162, p. 249–255, 2017;

VICENTINO, P. O.; CASSELLA, R. J.; LEITE, D.; RESANO, M. Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction. **Talanta**, v. 206, p. 120230, 2020;

VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; SOUZA, V.; CAMPOS, R. C. Determination of As in Vegetable Oil and Biodiesel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy Fuels**, v.23, p.5942–5946, 2009.

XIE, J.; ZHANG, X.; WANG, H.; ZHENG, H.; HUANG, Y. Analytical and environmental applications of nanoparticles as enzyme mimetics. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 114–129, 2012;

YAN, J.; KARLSSON, A.; ZOU, Z.; DAI, D.; EDLUND, U. Contamination of heavy metals and metalloids in biomass and waste fuels: Comparative characterisation and trend estimation. **Science of the Total Environment**, v. 700, p.134382, 2020.

YILMAZ, N.; ATMANLI, A.; VIGIL, F. M. Quaternary blends of diesel, biodiesel, higher alcohols and vegetable oil in a compression ignition engine. **Fuel**, v. 212, p. 462-469, 2018.