

4 Resultados e discussão

4.1. Estudo de soluções de Ni_{Conostan} e Pb_{Conostan} em meio orgânico

A instabilidade das soluções de Ni_{Conostan} e Pb_{Conostan} impediu a otimização das temperaturas de pirólise e atomização. Entretanto, como se trata de um estudo de natureza comparativa, esta limitação não impediu a realização destes testes de estabilidade. Assim, baseados no comportamento térmico destes analitos em meio aquoso, foram usados nesta fase do estudo os programas de temperatura das tabelas 6 e 7 para Ni e Pb, respectivamente.

Tabela 6 - Programa de temperatura para a determinação de Ni

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	Vazão de gás (mL.min ⁻¹)
1	80	2	5	Max.
2	110	2	15	Max.
3	1150	40	15	Max.
4	1150	0	6	Stop
5	2500	2000	7	Stop
6	2650	1000	4	Med.

Tabela 7 - Programa de temperatura para a determinação de Pb

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (mL.min ⁻¹)
1	90	1	10	300
2	120	20	10	300
3	750	10	20	300
4	20	1	10	300
5	1750	0	5	0
6	20	1	5	300
7	2650	1	3	300
8	20	1	5	300

A figura 4 permite observar uma evidente queda no sinal analítico do Ni ao longo do tempo para todos os meios estudados. A forma das curvas sugerem a possibilidade de efeitos de adsorção, sendo que estes efeitos podem ocorrer tanto nas cubetas do amostrador automático como nos tubos Starsted onde foram preparadas as amostras, ambos de polietileno (curvas nomeadas como “diretamente do tubo”). Naturalmente, neste último caso, as perdas têm tendência a ser mais lentas, embora bem significativas, se considerada a menor relação superfície/volume. Não se observam influências significativas do número de átomos da cadeia carbônica no intervalo estudado, do tipo de cadeia (aromática ou alifática) ou da presença de ramificações. Entretanto, a presença de derivados de Br, O e S no meio, produz a uma queda mais lenta do sinal. Na figura 5 verifica-se semelhante queda no sinal do Pb com o tempo. Apenas os estudos das soluções estocadas em cubetas do amostrador automático (polietileno) foram realizados. Uma vez mais, a presença de heteroátomos diminuiu a velocidade da perda, embora menos pronunciadamente que para o Ni; fora este, nenhuma outra tendência foi observada. Resultados semelhantes

foram encontrados para a determinação de Cu, Ni, Fe em gasolina⁶⁰, Cu em querosene percolado⁴², V em diesel e asfaltenos em diclorometano⁶².

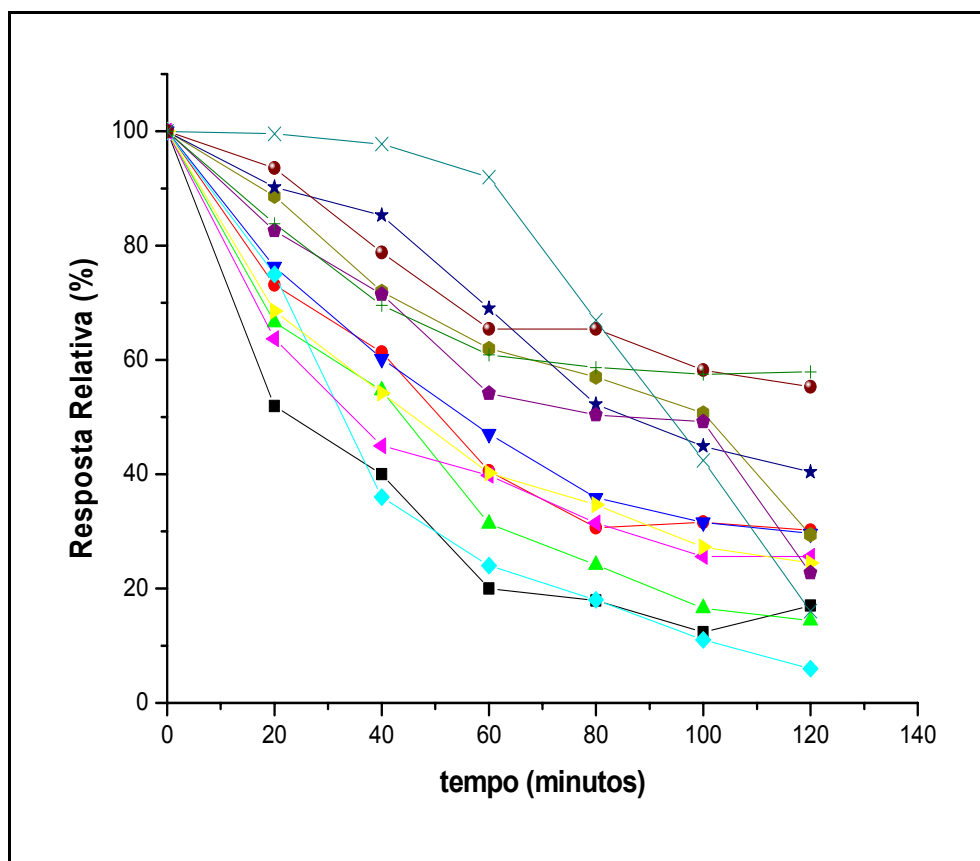


Figura 4 - Estabilidade de Ni (Conostan, $100 \mu\text{g.L}^{-1}$) em diferentes meios orgânicos: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (▲) n-octano; (▼) n-decano; (◆) n-hexadecano; (◀) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + acetona (99+1, v/v); (*) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (●) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-hexano, amostrado diretamente do tubo de 15 mL; (|) tolueno, diretamente do tubo de 15 mL; (X) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), diretamente do tubo de 15 mL.

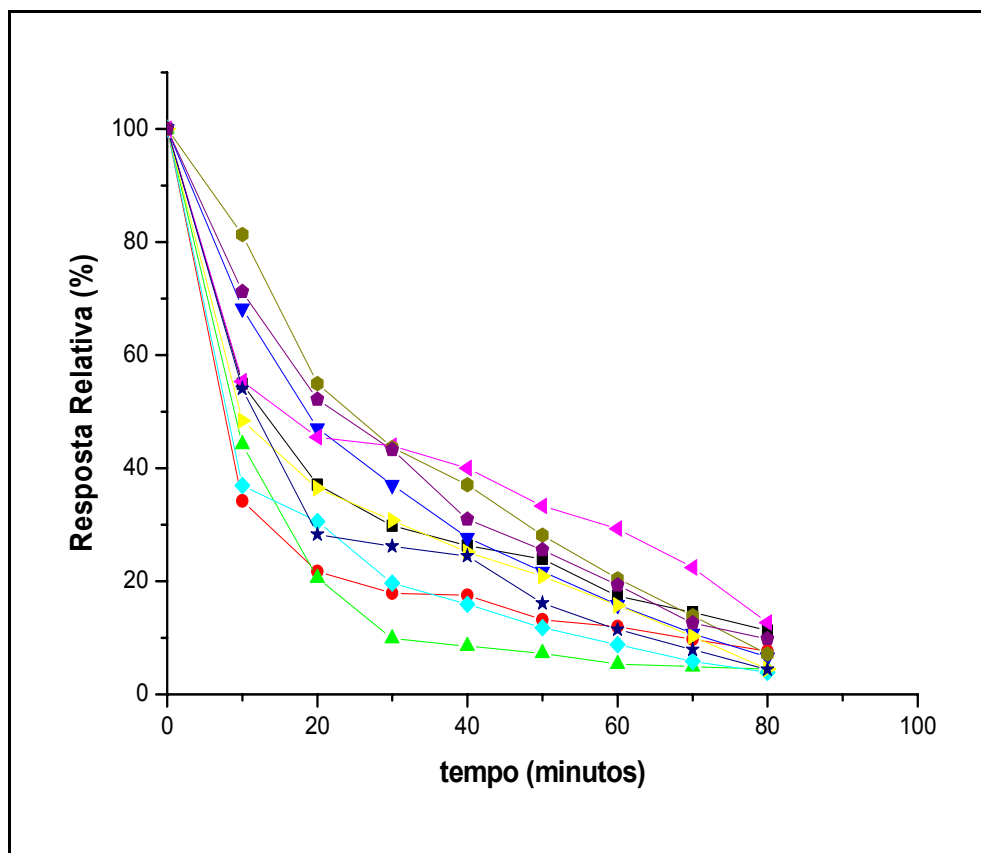


Figura 5 - Estabilidade de Pb (Conostan, $100 \mu\text{g.L}^{-1}$) em diferentes meios orgânicos: (■) n-hexano ; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (●) n-hexadecano; (◆) iso-octano; (◀) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (●) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (*) n-octano + acetona (99+1, v/v).

4.2.

Estudo da estabilidade de Ni_{Conostan} e Pb_{Conostan} em microemulsão

Devido ao comportamento instável do Ni e Pb em meio orgânico foi necessário fazer uso das microemulsões para conseguir sua estabilização. No entanto, um aspecto muito importante destas é a proporção adequada de cada um de seus constituintes. Diversas proporções de líquido orgânico e álcool (propan-1-ol), em sistemas W/O, foram testadas. Os meios orgânicos utilizados foram n-hexano, n-octano, n-decano, iso-octano, tolueno e n-octano+disulfeto de carbono (99+1, v/v). O meio aquoso foi sempre representado pelo HNO₃ 50% v/v, acrescentado numa proporção de 1% (v/v) em relação ao volume total (10 mL), e à concentração final de Ni (Conostan), em todas as situações, foi de 100 µg.L⁻¹. A quantidade de HNO₃ 50% v/v utilizada foi mínima, sendo esta a suficiente para a formação da microemulsão. As leituras foram realizadas no equipamento Zeenit 60 (aquecimento transversal), com o programa de temperatura mostrado na tabela 6. Na figura 6 podem ser observadas as respostas analíticas para cada uma das proporções e meios estudados. Enquanto que, para meios orgânicos como o n-hexano, n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v) ou n-decano não houve variação significativa do sinal analítico com a composição da microemulsão, no intervalo estudado, para o tolueno e iso-octano, o aumento na proporção do hidrocarboneto levou à diminuição da sensibilidade. Já para o n-octano o comportamento foi distinto, observando-se um aumento do sinal analítico com o aumento da proporção do hidrocarboneto. A proporção líquido orgânico/propan-1-ol escolhida foi de 0,51, tendo em vista estar, para todos os casos, mais próxima de um patamar.

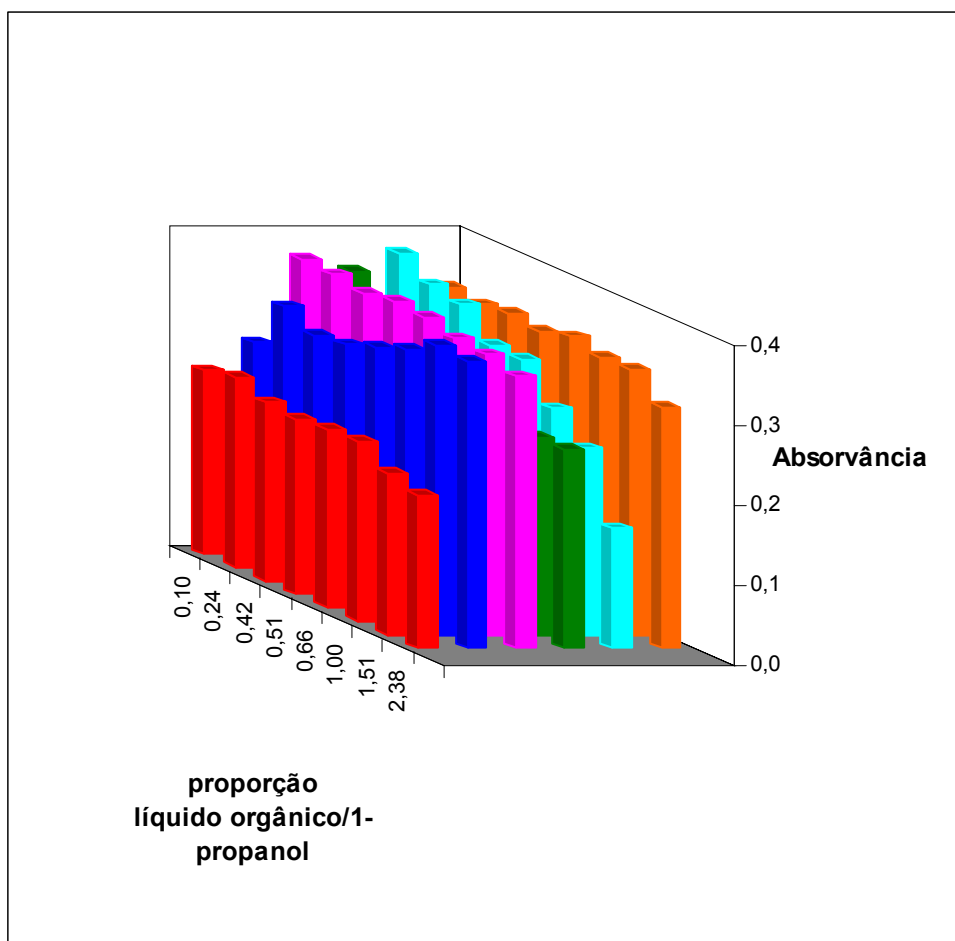


Figura 6 - Variação da absorvância com a proporção líquido orgânico/1-propanol: (■) n-hexano; (■) n-octano; (■) n-decano; (■) iso-octano; (■) tolueno; (■) n-octano+disulfeto de carbono (99+1, v/v).

Sendo escolhida a proporção líquido orgânico/propan-1-ol, microemulsões com diferentes líquidos orgânicos foram preparadas, conforme descrito no item 3.3.2. Cada um dos testes de estabilidade deu-se por um período de 10 dias (figuras 7 e 8). Observa-se que, para ambos os metais, em qualquer dos meios investigados, os sinais mantiveram-se constantes ao longo do período do teste, em contraste com o que foi observado no experimento anterior, onde a queda do sinal analítico era praticamente imediata.

Os resultados obtidos concordam com aqueles encontrados no estudo da estabilidade do Cu e Pb em QAV⁴², em diesel e asfaltenos⁶¹, Cu, Fe, Ni e Pb em gasolina^{51, 6}, V, apesar das diferenças na composição das microemulsões, observando-se em todos os casos a estabilidade dos metais estudados.

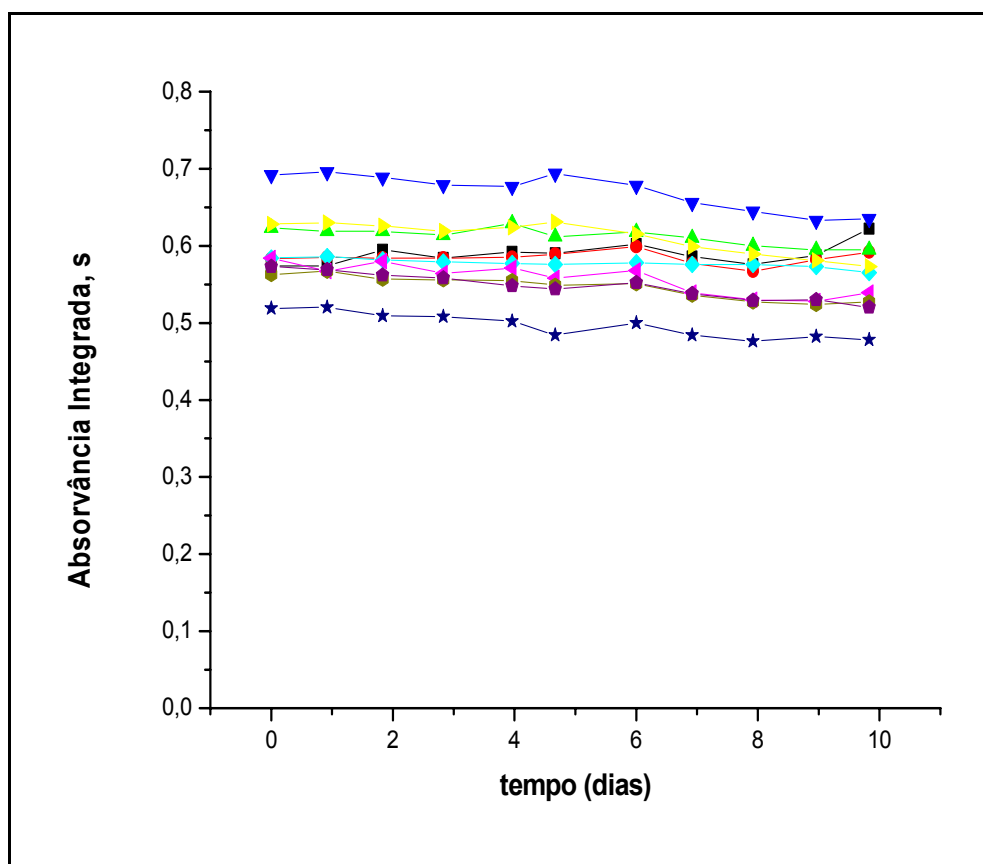


Figura 7 - Estabilidade de soluções de Ni (Conostan, $100 \mu\text{g.L}^{-1}$), em diferentes meios orgânicos estabilizados como microemulsão: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (◐) n-hexadecano; (◑) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (*) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-octano + acetona (99+1, v/v).

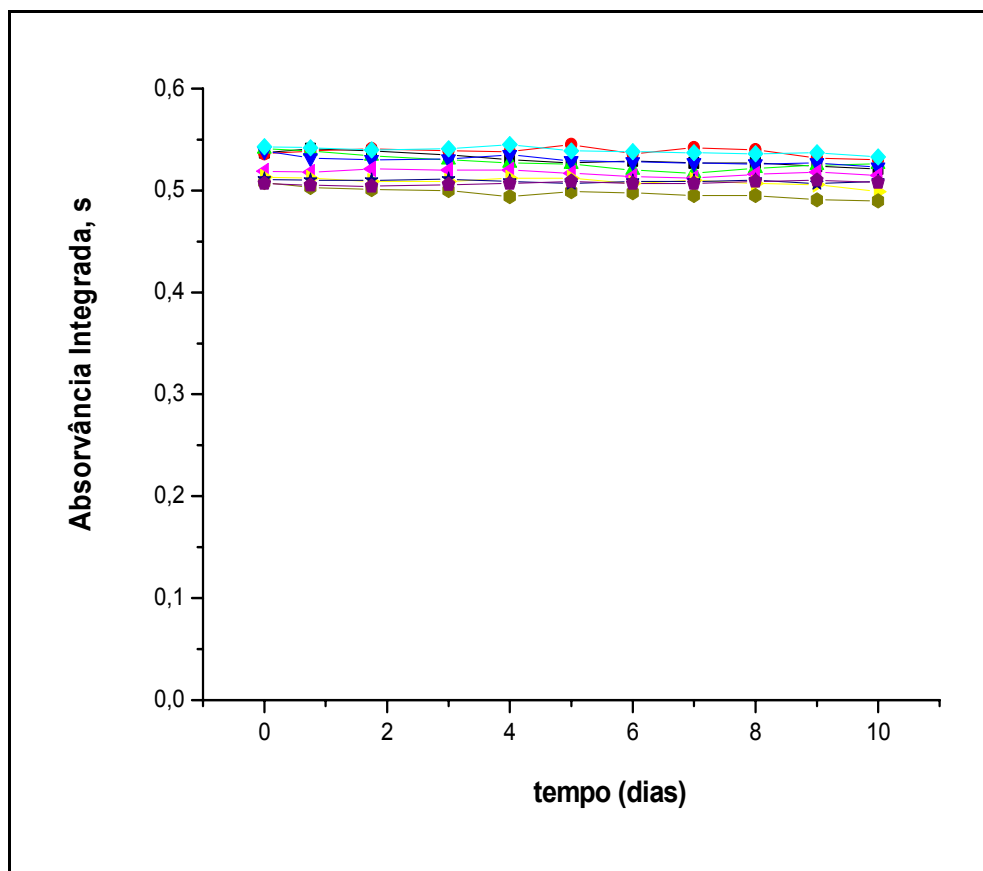


Figura 8 - Estabilidade de soluções de Pb (Conostan, $100 \mu\text{g.L}^{-1}$), em diferentes meios orgânicos estabilizados de microemulsão: (■) n-hexano; (●) n-heptano; (△) n-octano; (▽) n-decano; (●) n-hexadecano; (◆) iso-octano; (●) tolueno; (●) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v); (*) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v); (●) n-octano + acetona (99+1, v/v).

4.3

Otimização dos programas de temperatura: curvas de temperaturas de pirólise e atomização

As temperaturas ótimas de pirólise e atomização do Pb e do Ni foram determinadas com soluções aquosas (HNO_3 0,2% v/v) dos analitos na forma de sais inorgânicos (Ni_{aq} e Pb_{aq}), obtidos a partir de soluções $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou na forma de sais orgânicos (Conostan e CHB), em microemulsão. Suas concentrações foram sempre $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que a proporção dos componentes da microemulsão foi a mesma do estudo de estabilidade. As curvas de pirólise e atomização apresentam-se nas figuras 9 à 22, enquanto nas tabelas 8 e 9 resumem-se as temperaturas ótimas de pirólise e atomização para cada um dos sistemas estudados.

Para o Ni, sem o uso de modificador, observa-se uma pequena diferença (100°C) entre as formas orgânica e aquosa do metal, nas temperaturas ótimas de pirólise e atomização (figuras 9 e 12). Na presença do modificador convencional ($\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), a temperatura de pirólise aumenta em 200°C e em 700°C na presença do Ir modificador permanente (figuras 10, 11, 13 e 14). As temperaturas ótimas de atomização só mostraram pequenas variações com o uso dos modificadores.

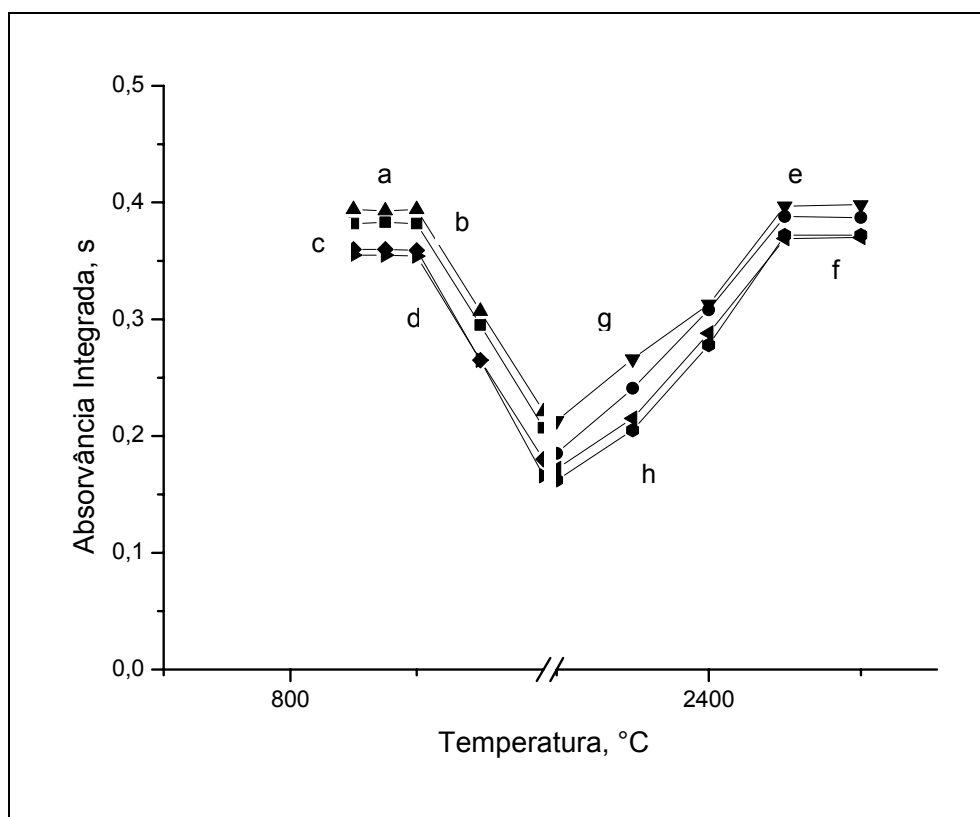


Figura 9 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{aq} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.

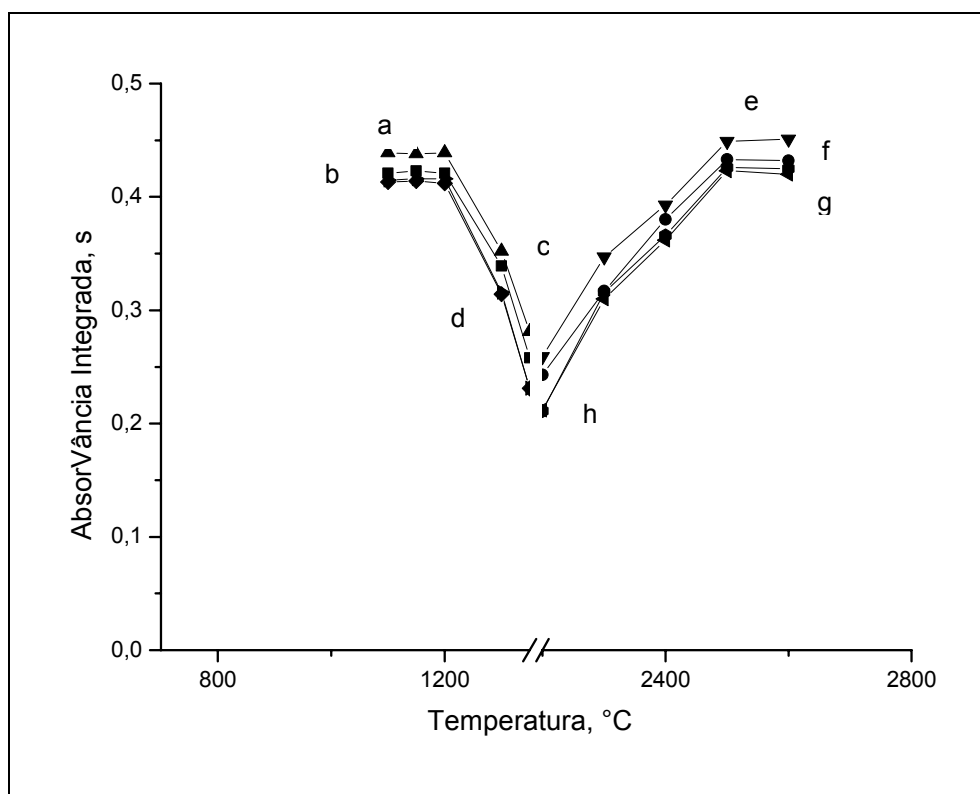


Figura 10 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{aq} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, Temperatura de pirólise durante a atomização: 1500 °C.

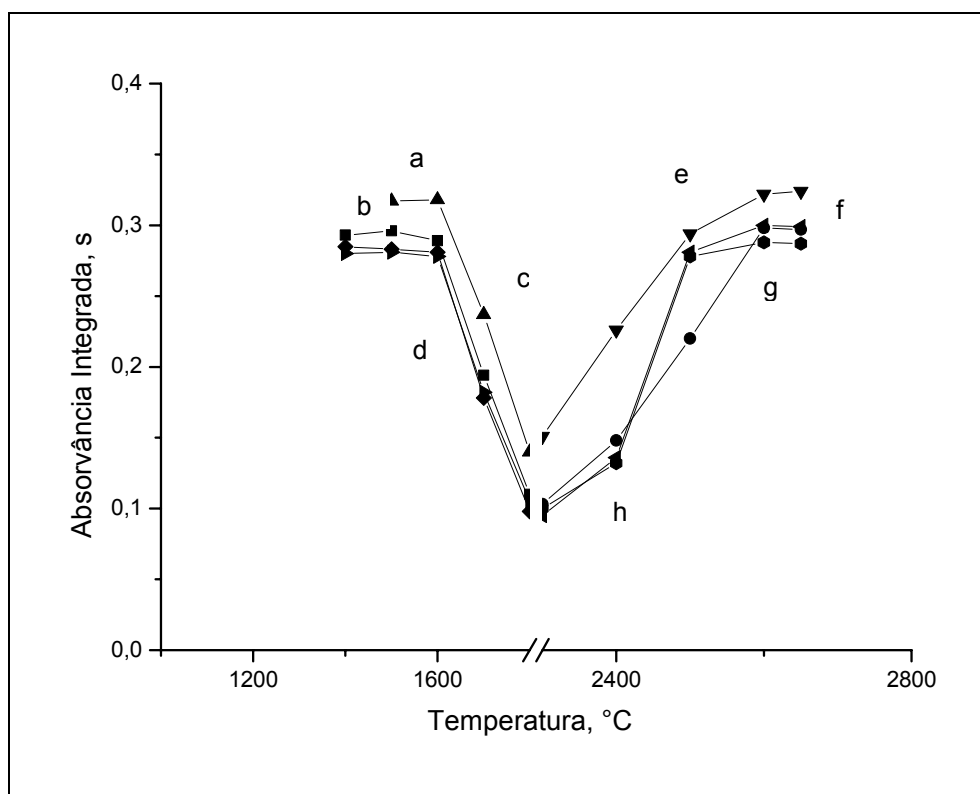


Figura 11 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{aq} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.

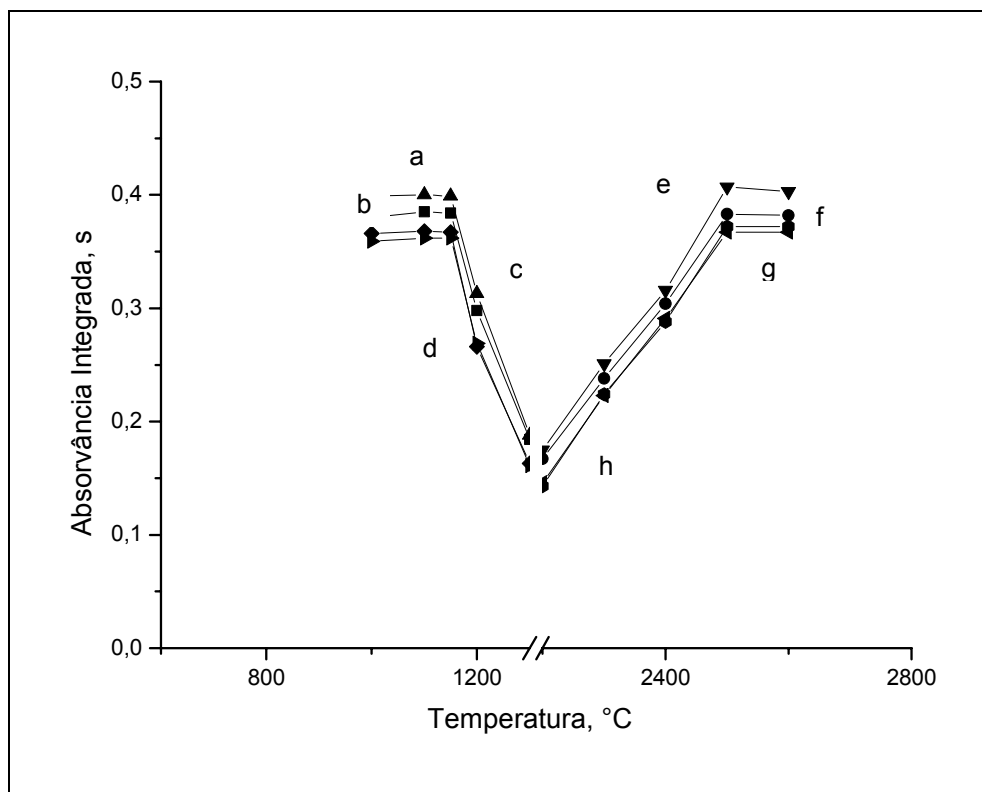


Figura 12 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{Conostan}, sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano. (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.

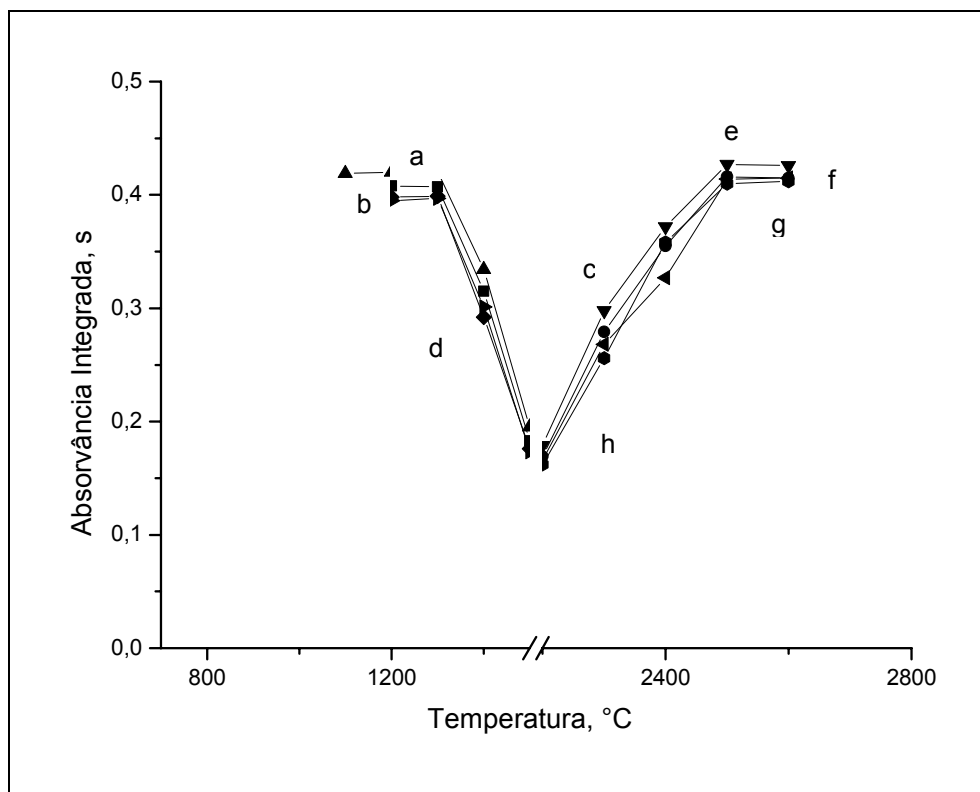


Figura 13 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Ni_{Conostan}, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.

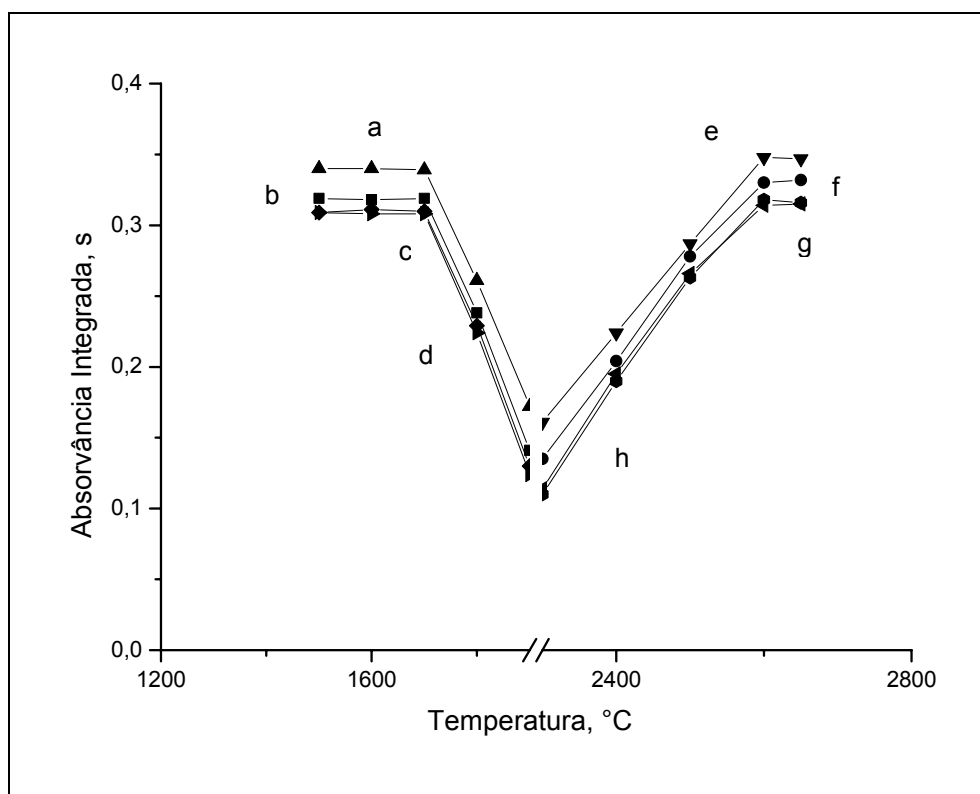


Figura 14 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Ni_{Conostan}$, com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 2500 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1150 °C.

Tabela 8 - Temperaturas ótimas de pirólise e atomização para a determinação de Ni em sistemas estabilizados por microemulsão, sem modificador, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂ e modificador permanente Ir

Analito	Modificador	Temperatura Ótima de Pirólise (°C)	Temperatura Ótima de Atomização (°C)
Ni _{aq}	não	1000	2500
Ni _{aq}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1200	2500
Ni _{aq}	Ir	1600	2600
Ni _{Conostan}	não	1150	2500
Ni _{Conostan}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1300	2500
Ni _{Conostan}	Ir	1700	2600

Observa-se, nas figuras 15 a 23 que, para o Pb, não há influência significativa dos meios estudados nas temperaturas ótimas de pirólise ou atomização. Há uma pequena flutuação da temperatura de pirólise (100°C) em função da forma do analito, na ausência do modificador. Estas mesmas pequenas diferenças são observadas, no mesmo caso, para a temperatura de atomização. Com o uso do modificador $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, as temperaturas de pirólise aumentam em cerca de 200 a 300°C , e este incremento aumenta para 300 a 400°C , no caso do uso do Ir como modificador permanente. A presença dos modificadores também causou um incremento na temperatura de atomização das diferentes formas do Pb, mas não maior do que 200°C .

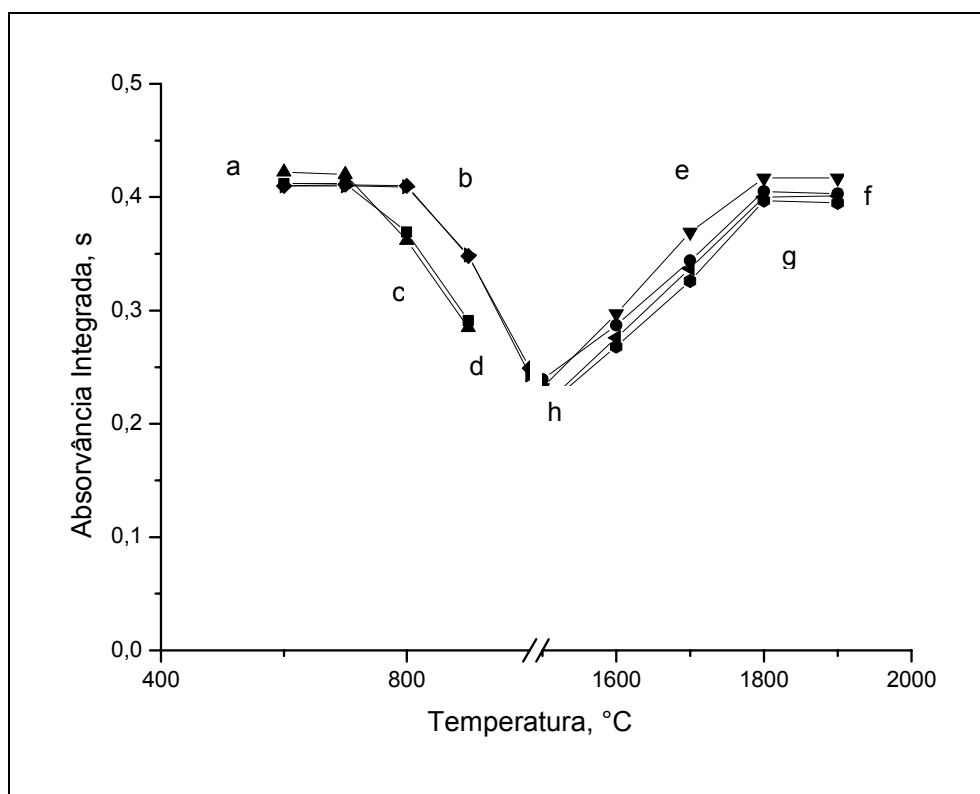


Figura 15 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{aq} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750°C , temperatura de pirólise durante a atomização: 750°C .

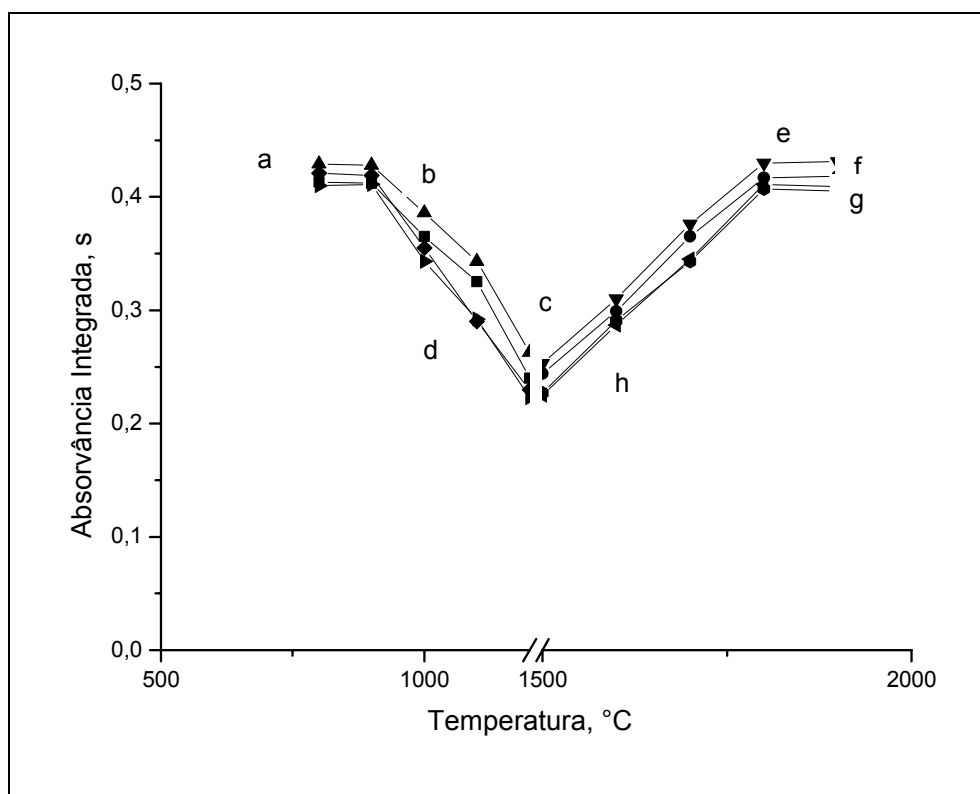


Figura 16 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{aq} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

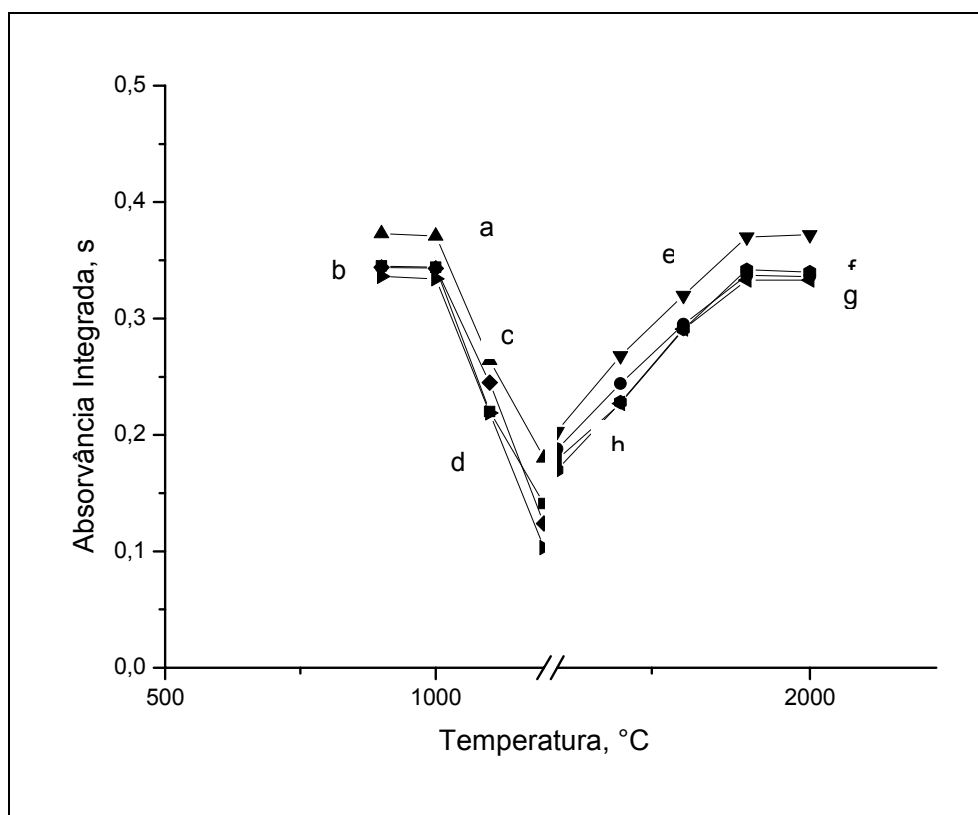


Figura 17 - Curvas de temperaturas de pirólise (A) e atomização (B) de Pb_{aq} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: iso-octano; n-decano; n-octano + acetona (99+1, v/v); n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

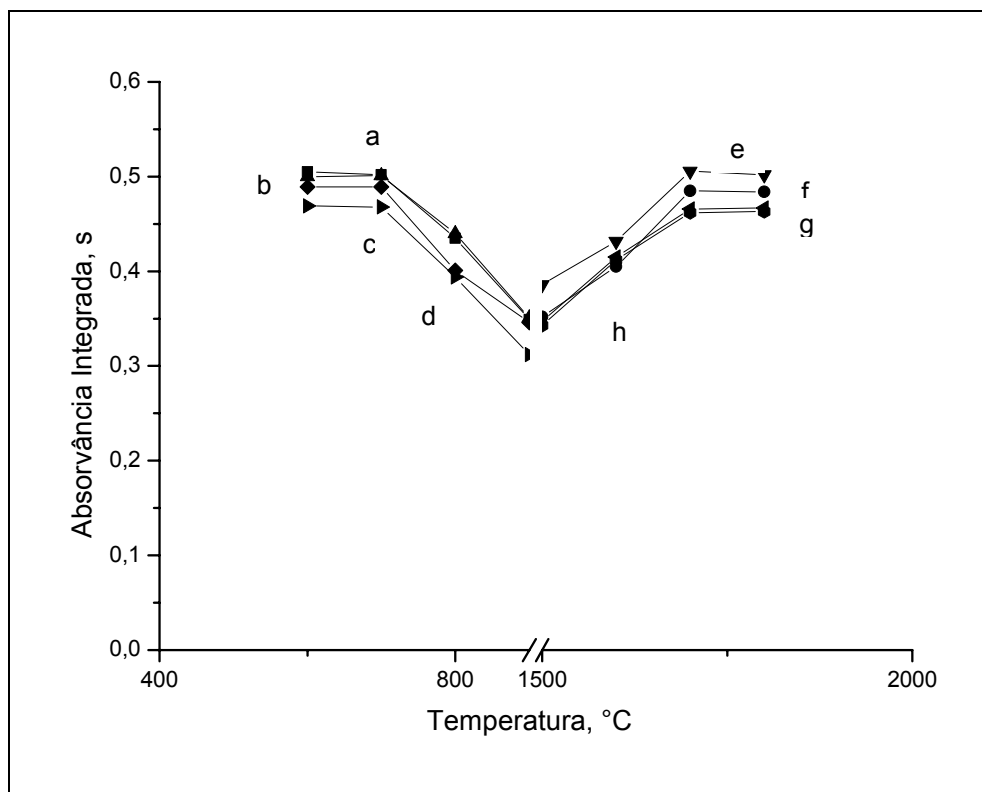


Figura 18 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

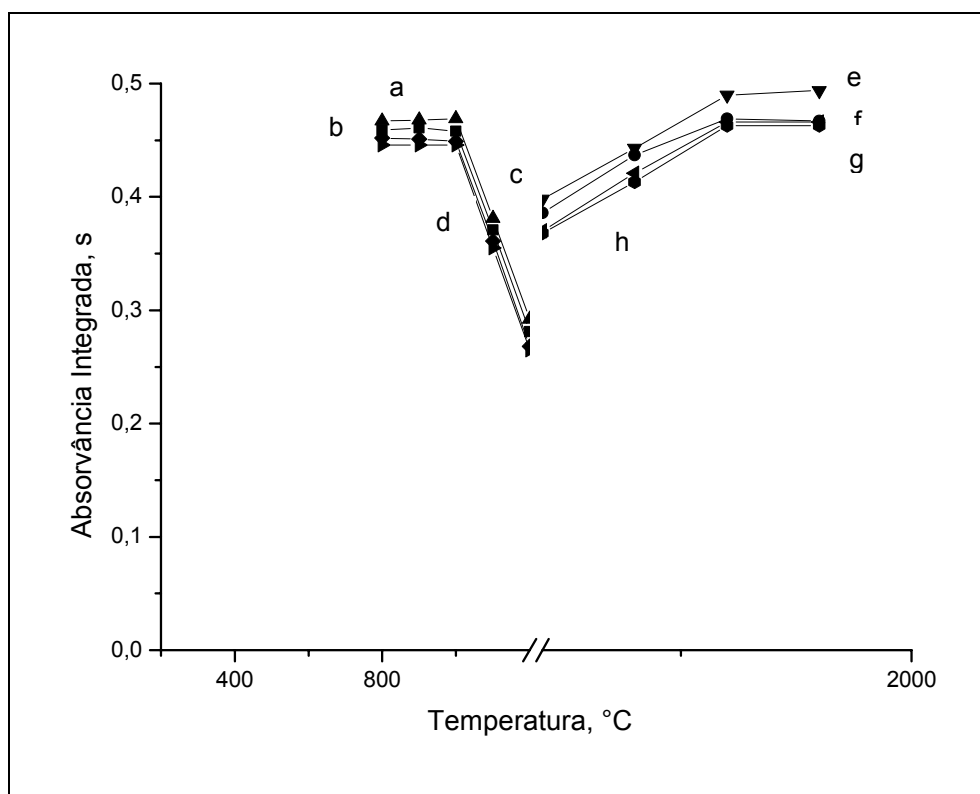


Figura 19 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

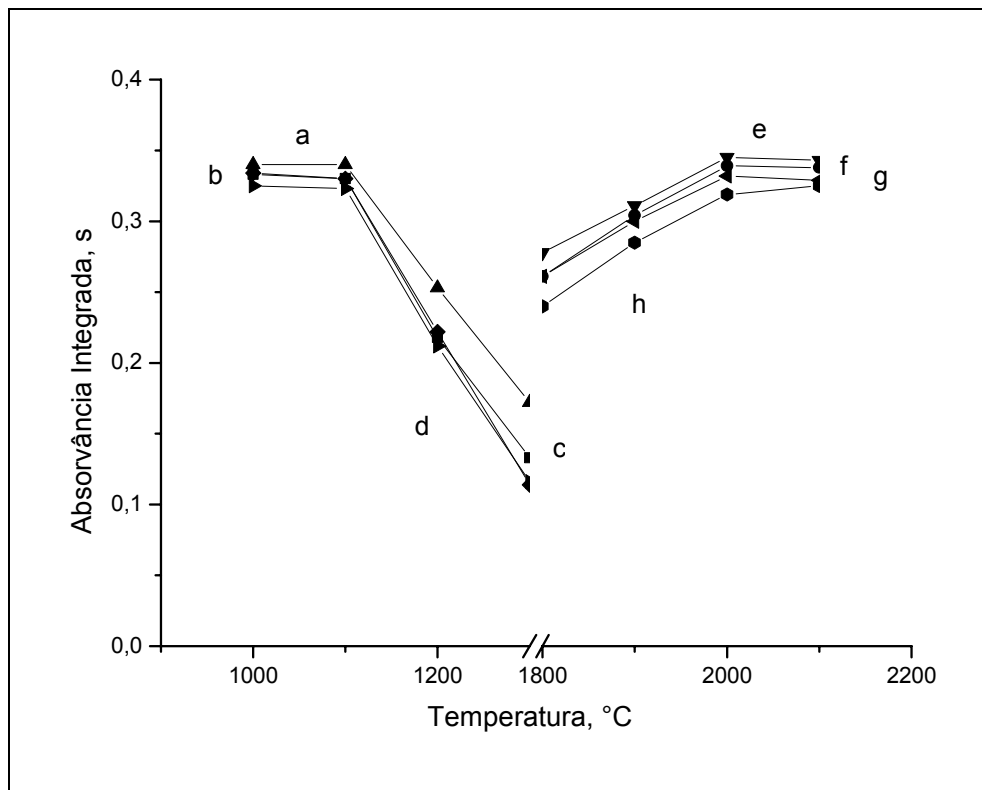


Figura 20 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de $Pb_{Conostan}$, com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

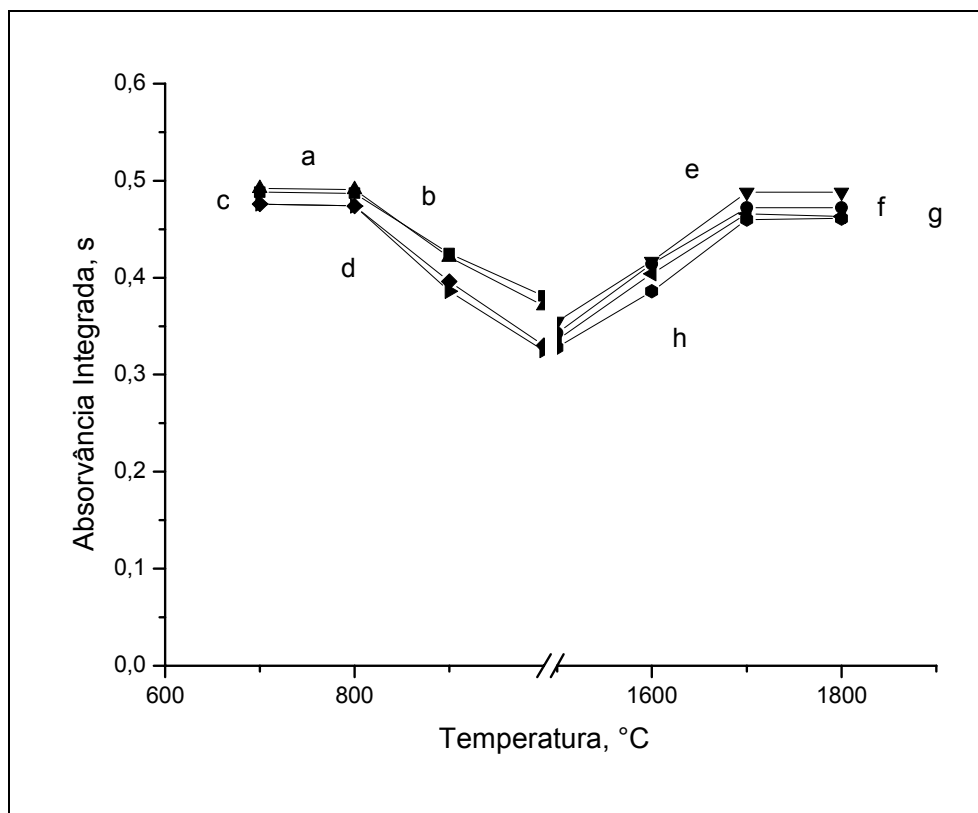


Figura 21 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CH_3} , sem modificador, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

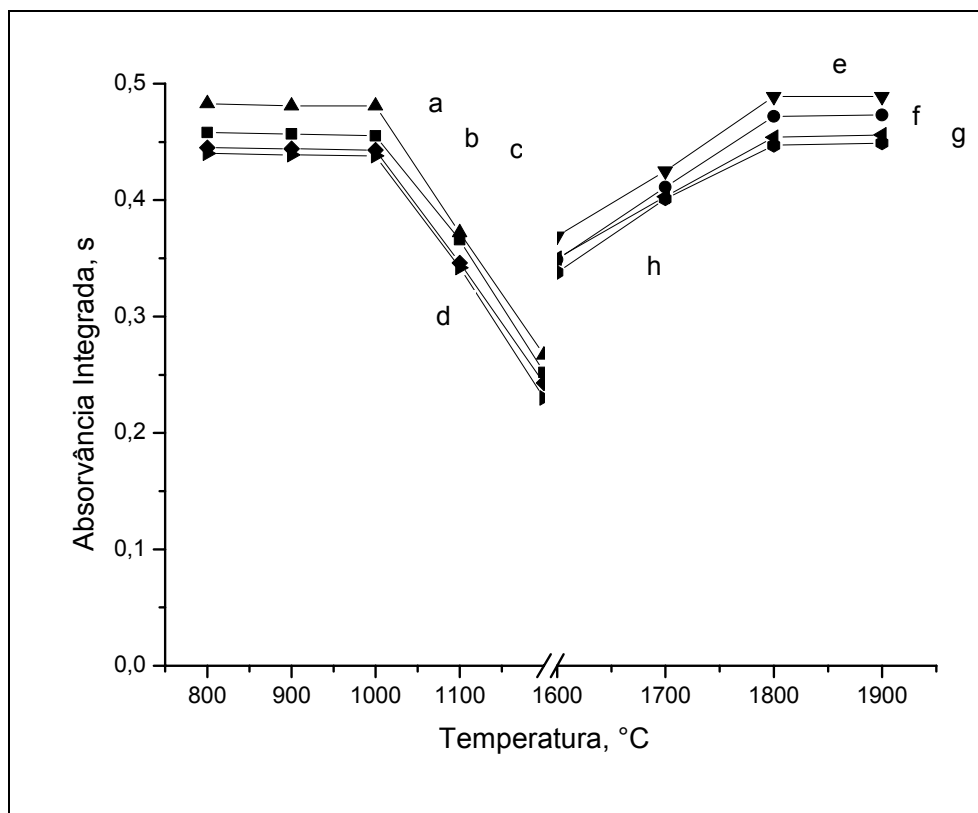


Figura 22 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CHB} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 750 °C.

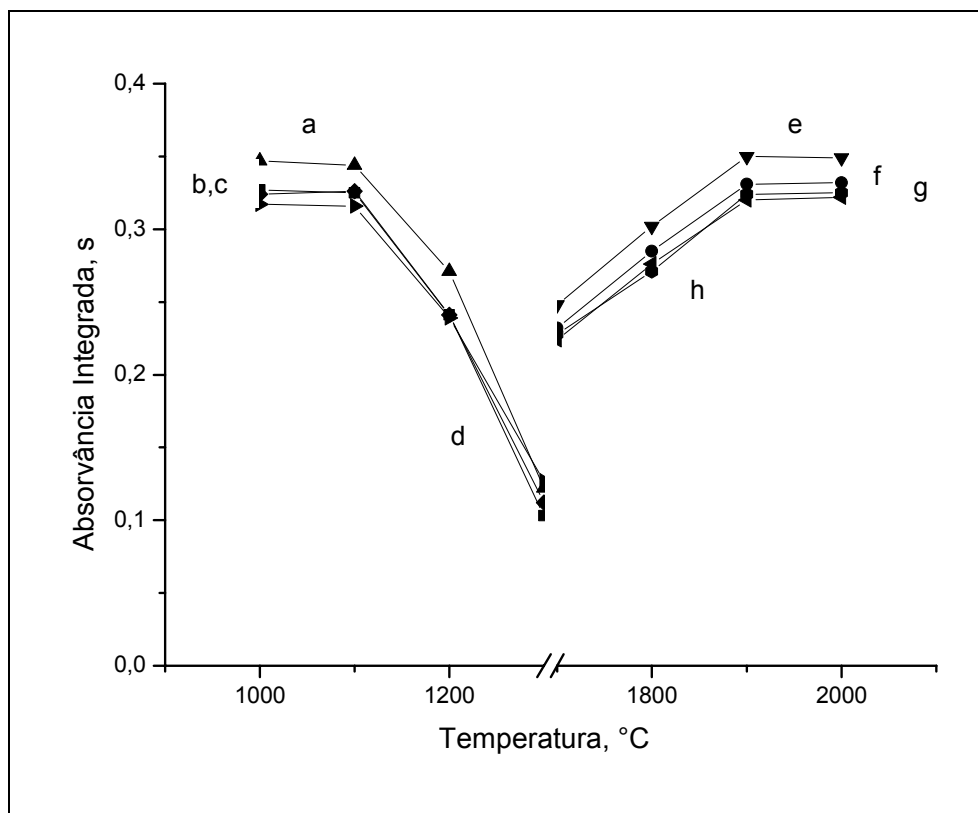


Figura 23 - Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb_{CH_3} , com modificador permanente Ir, em meios estabilizados na forma de microemulsões em: (a,e) iso-octano, (b,f) n-decano, (c,g) n-octano + acetona (99+1, v/v), (d,h) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Temperatura de atomização durante a pirólise: 1750 °C, temperatura de pirólise durante a atomização: 1750 °C.

Tabela 9 - Temperaturas ótimas de pirólise e atomização para a determinação de Pb em sistemas estabilizados por microemulsão, sem modificador, com modificador Pd/Mg(NO₃)₂ e modificador permanente Ir

Analito (forma)	Modificador	Temperatura de Pirólise (°C)	Temperatura de Atomização (°C)
Pb _{aq}	não	700	1800
Pb _{aq}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	900	1800
Pb _{aq}	Ir	1000	1900
Pb _{Conosotan}	não	700	1750
Pb _{Conosotan}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1000	1800
Pb _{Conosotan}	Ir	1100	2000
Pb _{CHB}	não	800	1700
Pb _{CHB}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1000	1800
Pb _{CHB}	Ir	1100	1900

4.4. Procedimentos de calibração

Com o intuito de verificar a influência da matriz orgânica na resposta analítica, de modo a inferir o melhor procedimento de calibração para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos, foram comparadas as inclinações de curvas analíticas em solução aquosa e nos meios orgânicos estudados estabilizados na forma de microemulsão. Foram utilizados os programas de temperatura mostrados nas tabelas 6 e 7 para Ni e Pb, respectivamente, mas já com as temperaturas de pirólise e atomização otimizadas, determinadas no item anterior (tabelas 8 e 9).

Para o Ni, inicialmente, a sensibilidade no meio aquoso foi significativamente maior que aquelas dos meios orgânicos estudados (figura 25). Além disso, diferentes sensibilidades foram observadas para as soluções dos diferentes meios orgânicos estabilizados em microemulsão, o que implicaria na necessidade do uso de adição de analito para a calibração; no entanto (figuras 25 à 30), com a mudança das temperaturas da etapa de secagem de 80 e 110 para 90 e 250°C, respectivamente, além de uma rampa de pirólise mais lenta (20°C/s), verificou-se não só um pequeno aumento das sensibilidades em meio orgânico em relação ao meio aquoso mas, principalmente, a tendência de todas as sensibilidades em meio orgânico para um único valor. Com as temperaturas de secagem iniciais, ótimas para matrizes aquosas, as temperaturas de ebulição dos diferentes solventes utilizados não foram atingidas sendo que a amostra não foi seca completamente. Dessa forma durante a etapa da pirólise observaram-se perdas do analito causadas pela projeção da amostra nas paredes do forno. Já com as temperaturas de secagem ótimas, temperaturas de ebulição dos solventes utilizados foram atingidas, permitindo que a amostra estivesse completamente seca na pirólise. Não havendo perdas do analito, conseqüentemente obtiveram-se sensibilidades maiores. Com a aproximação de todas as sensibilidades a um único valor, poder-se-ia apontar para o uso de uma única microemulsão como meio de calibração para todos os sistemas. A influência da rampa da pirólise na sensibilidade pode ser claramente observada pela análise das tabelas 11 e 12, onde são mostradas as razões de inclinação (m_{org}/m_{aq}) para diferentes meios orgânicos estudados, na forma de microemulsões, utilizando diferentes rampas de aquecimento. Fica claro que, quanto mais lenta a rampa, mais os valores de m_{org}/m_{aq} dos diferentes sistemas

se aproximam entre si, o que está expresso na evolução do desvio padrão de seus valores médios mostrado nas tabelas 11 e 12. Estas observações levaram à definição do programa de temperatura para o Ni, que se encontra na tabela 10.

Nos estudos realizados para o Pb (figuras 31 à 39), utilizando-se o programa de temperatura mostrado na tabela 7 (com as temperaturas de pirólise e atomização já otimizadas) verificou-se o comportamento da sensibilidade na ausência e na presença dos modificadores convencional ($\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e permanente (Ir), tanto com padrões Conostan como CHB. Os resultados, de uma maneira geral, mostram uma menor susceptibilidade, na determinação de Pb, tanto em relação à matriz orgânica, como à forma do analito, na ausência ou presença de modificador, mesmo tendo sido realizadas com o equipamento com aquecimento longitudinal. Na ausência do modificador, os sistemas estabilizados por microemulsões apresentaram sensibilidades variando entre 73 e 86% daquela relativa à curva analítica aquosa, ou seja, uma menor queda média de sensibilidade causada pela matriz orgânica do que aquela observada para o Ni, e também uma menor intravariabilidade em função do tipo de sistema em estudo (matriz ou forma de analito).

Em relação à utilização do modificador convencional, os resultados não diferiram praticamente. No conjunto dos sistemas estudados, as sensibilidades relativas à solução aquosa variaram de 71 a 85%, embora tenha ficado claro que a forma do analito exerce um papel mais relevante sobre a variabilidade da sensibilidade do que a composição da solução orgânica.

Quanto ao uso do Ir como modificador permanente, foi este que levou à menor variabilidade entre os sistemas, com as sensibilidades relativas à solução aquosa variando de 79 a 89%.

Para observar a influência das formas adicionadas de Ni e Pb, assim como a presença do modificador químico, foi aplicado o teste da análise de variância (ANOVA) com a finalidade de corroborar as observações baseadas nas tendências das curvas analíticas (ver anexos).

Tabela 10 - Programa de temperatura definitivo para determinação de Ni

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	Vazão de gás (mL.min ⁻¹)
1	90	2	5	Max.
2	250	2	15	Max.
3	T _p	20	15	Max.
4	T _a	0	6	Stop
5	T _a	2000	7	Stop
6	2650	1000	4	Med.

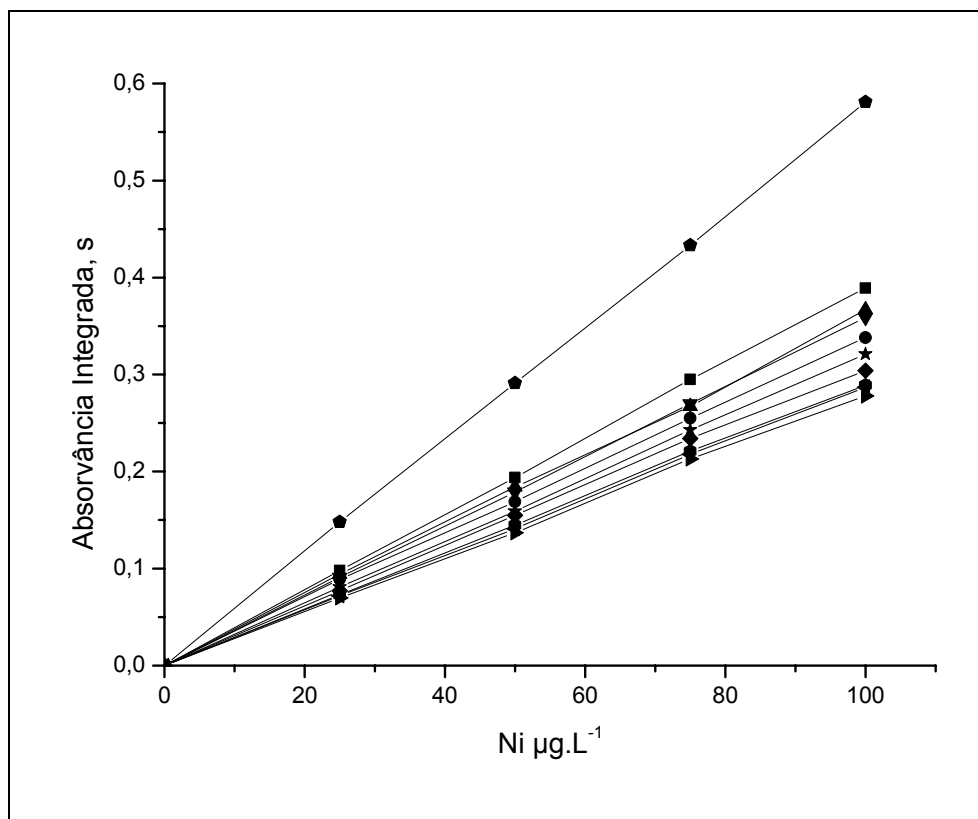


Figura 24 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico ($Ni_{Conostan}$), sem modificador e com rampa $40^{\circ}C/s$, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (●) tolueno, (▸) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.

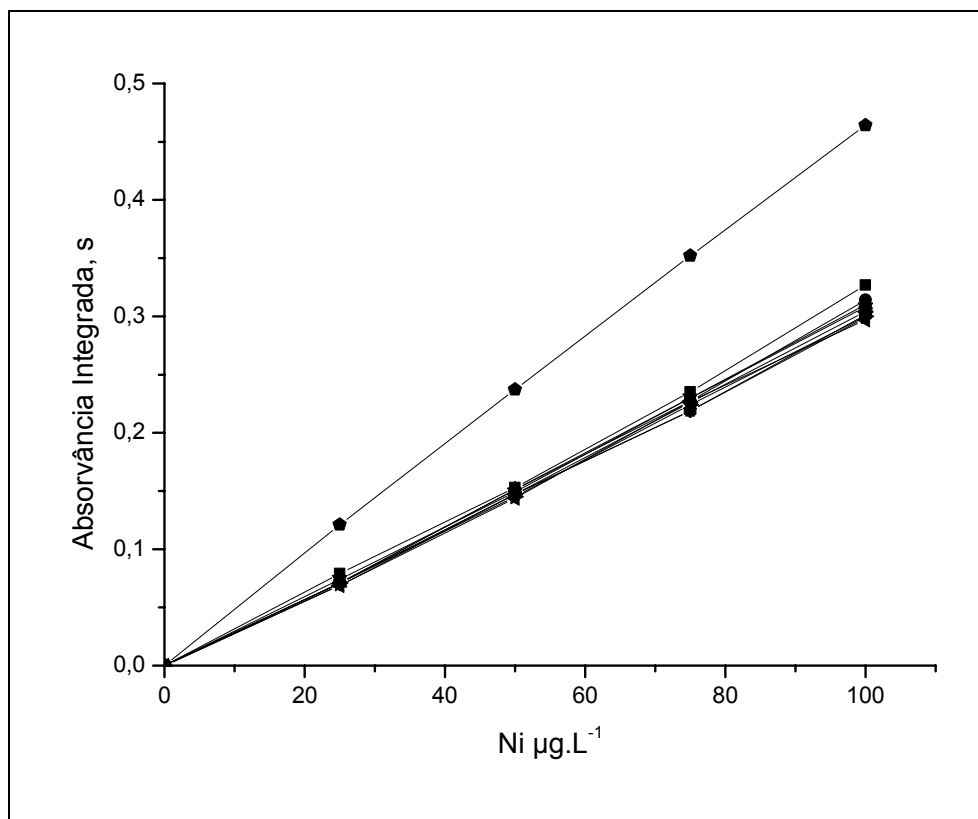


Figura 25 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico ($Ni_{Conostan}$), sem modificador e com rampa $20^{\circ}C/s$, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (●) tolueno, (►) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.

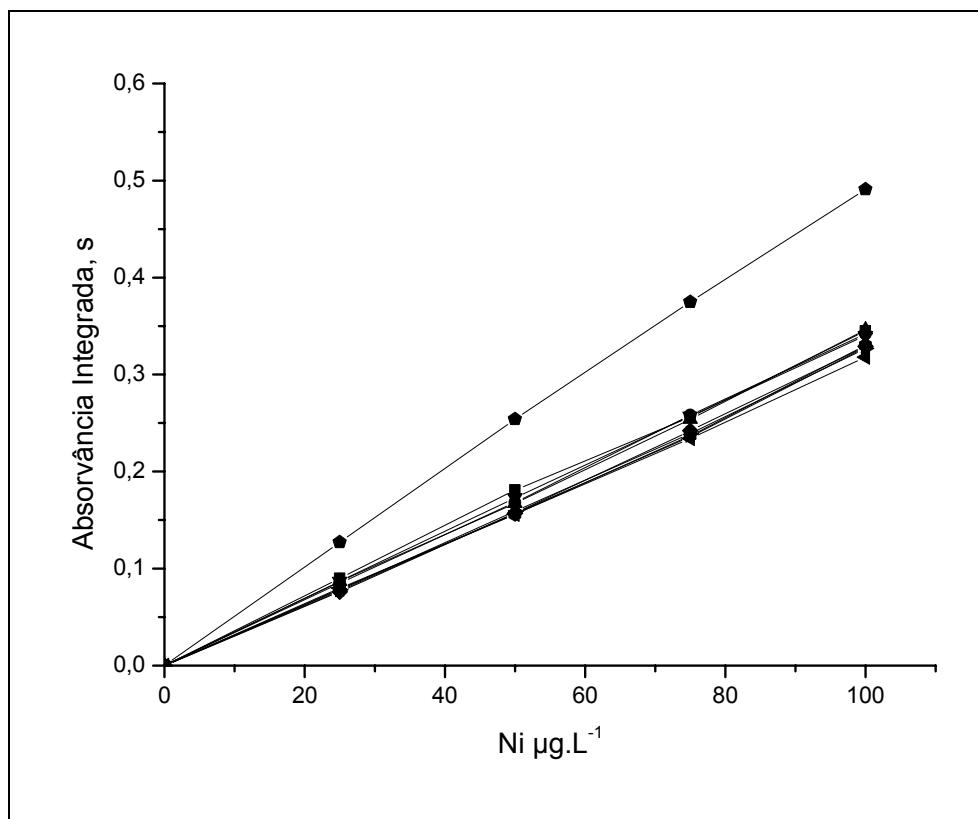


Figura 26 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico ($Ni_{Conostan}$), com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ e com rampa $20^\circ C/s$, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■) n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (●) tolueno, (►) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.

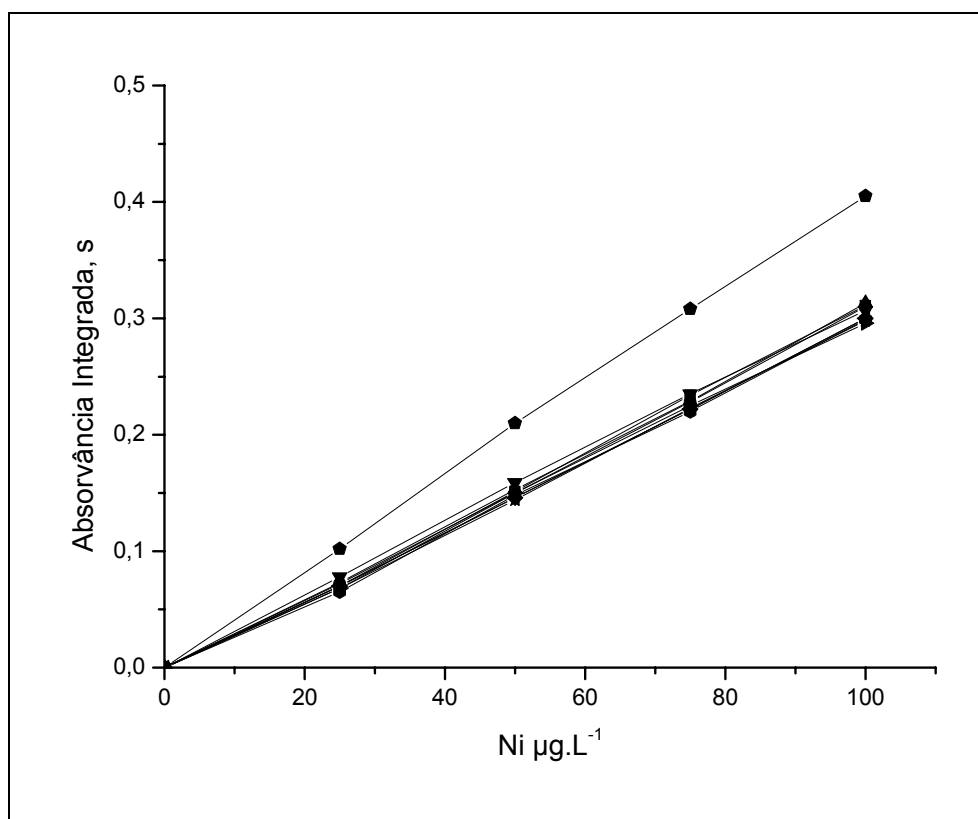


Figura 27 - Curvas analíticas, aquosa e em meio orgânico ($Ni_{Conostan}$), com modificador permanente Ir e com rampa $20^{\circ}C/s$, estabilizadas na forma de microemulsão em: (■)n-hexano, (●) n-heptano, (◄) n-octano, (▼) n-decano, (◆) iso octano, (●) tolueno, (▸) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▲) n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), (*) n-octano + acetona (99+1, v/v), (●) água.

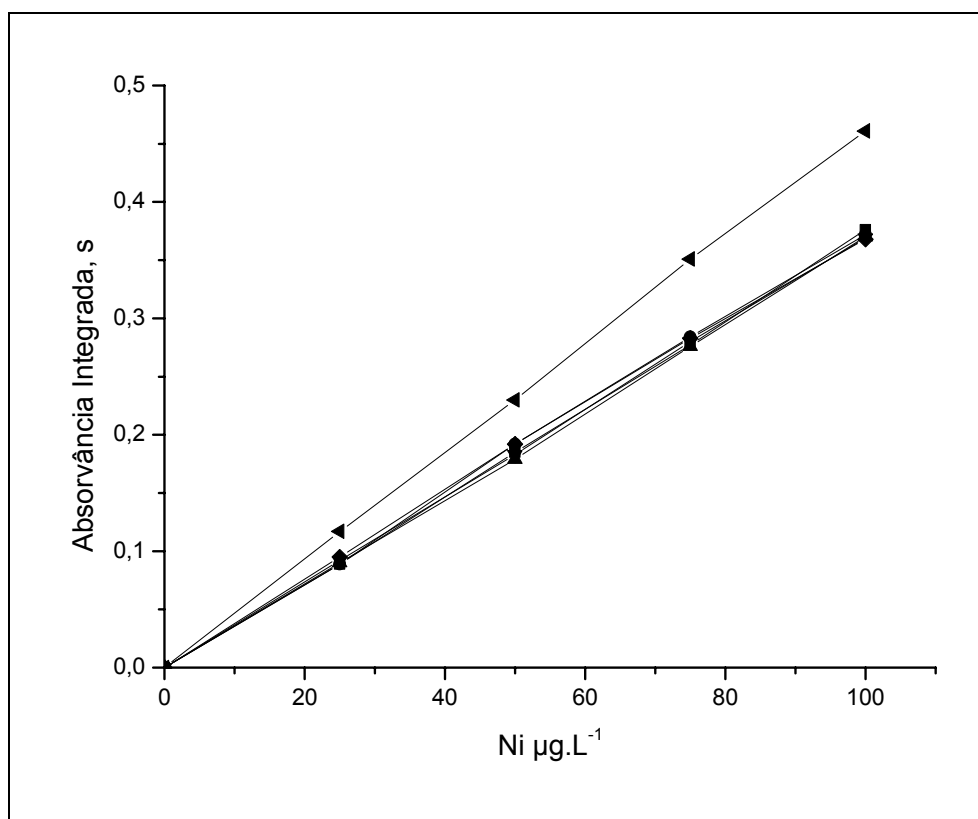


Figura 28 - Curvas analíticas aquosa e Ni_{aq} , sem modificador e com rampa $20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (▷) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

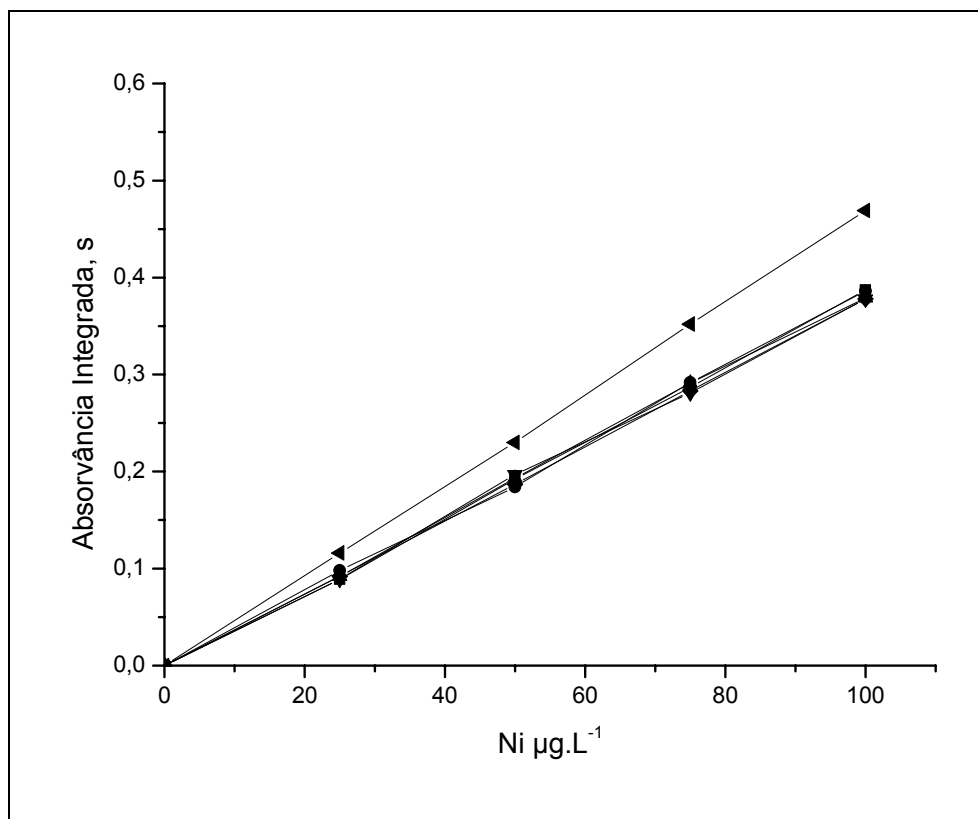


Figura 29 - Curvas analíticas aquosa e Ni_{aq} , com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ e com rampa $20\text{ }^\circ\text{C/s}$, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (▸) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

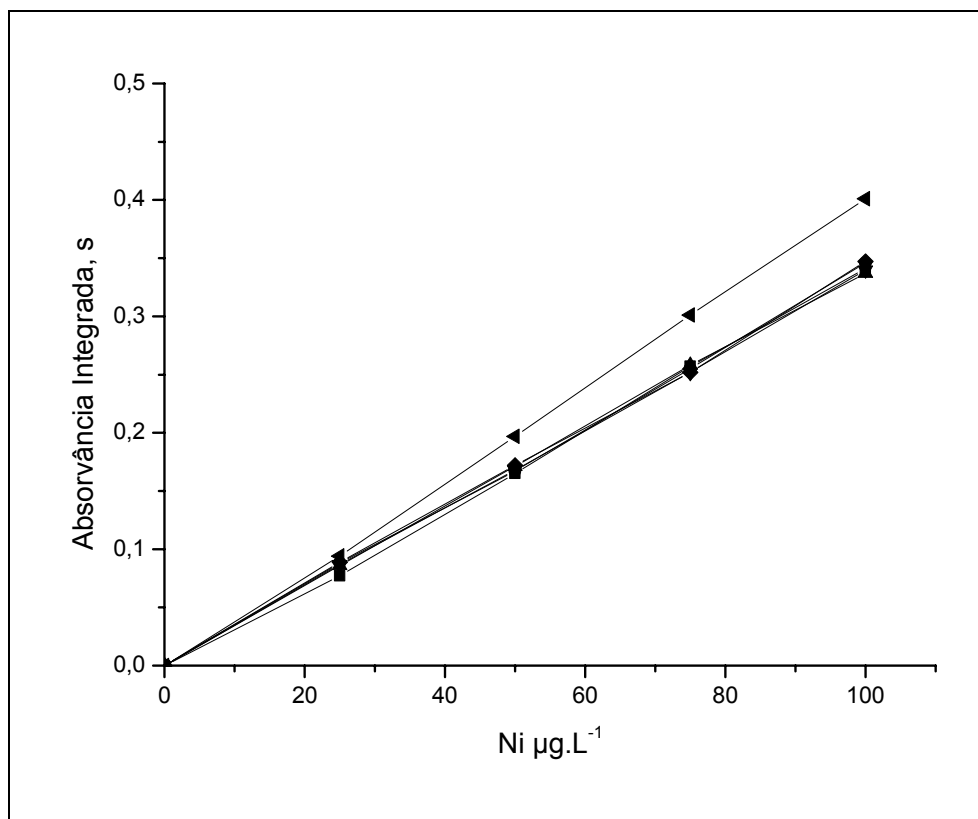


Figura 30 - Curvas analíticas aquosa e Niaq, com modificador permanente Ir e com rampa 20 °C/s, estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (▸) iso octano, (♦) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◀) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

Tabela 11 - Inclinações das curvas analíticas ($\text{ng.mL}^{-1}.\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e para os diferentes sistemas estudados, estabilizados na forma de microemulsão, $\text{Ni}_{\text{Conostan}}$, com rampa de pirólise 40°C/s

Meio	Sensibilidade (m)	$m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$
Água	0,0056	1
n-hexano	0,0048	0,86
n-heptano	0,0040	0,71
n-octano	0,0040	0,71
n-decano	0,0050	0,89
n-hexadecano	0,0049	0,88
iso-octano	0,0034	0,61
tolueno	0,0042	0,75
n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v)	0,0036	0,64
n-octano + bromofórmio (99+1, v/v)	0,0038	0,68
n-octano + acetona (99+1, v/v)	0,0036	0,64
$\bar{x} \pm s$	$0,0041 \pm 0,0006$	$0,74 \pm 0,10$

Tabela 12 - Inclinações das curvas analíticas ($\text{ng.mL}^{-1}.\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e para os diferentes sistemas estudados, estabilizados na forma de microemulsão, $\text{Ni}_{\text{Conostan}}$, com rampa de pirólise 20°C/s

Meio	Sensibilidade (m)	$m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$
água	0,0046	1
n-hexano	0,0032	0,70
n-heptano	0,0031	0,67
n-octano	0,0031	0,67
n-decano	0,0031	0,67
n-hexadecano	0,0033	0,72
iso-octano	0,0030	0,65
tolueno	0,0030	0,65
n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v)	0,0030	0,65
n-octano + bromofórmio (99+1, v/v)	0,0030	0,65
n-octano + acetona (99+1, v/v)	0,0030	0,65
$\bar{x} \pm s$	$0,0031 \pm 0,0001$	$0,67 \pm 0,02$

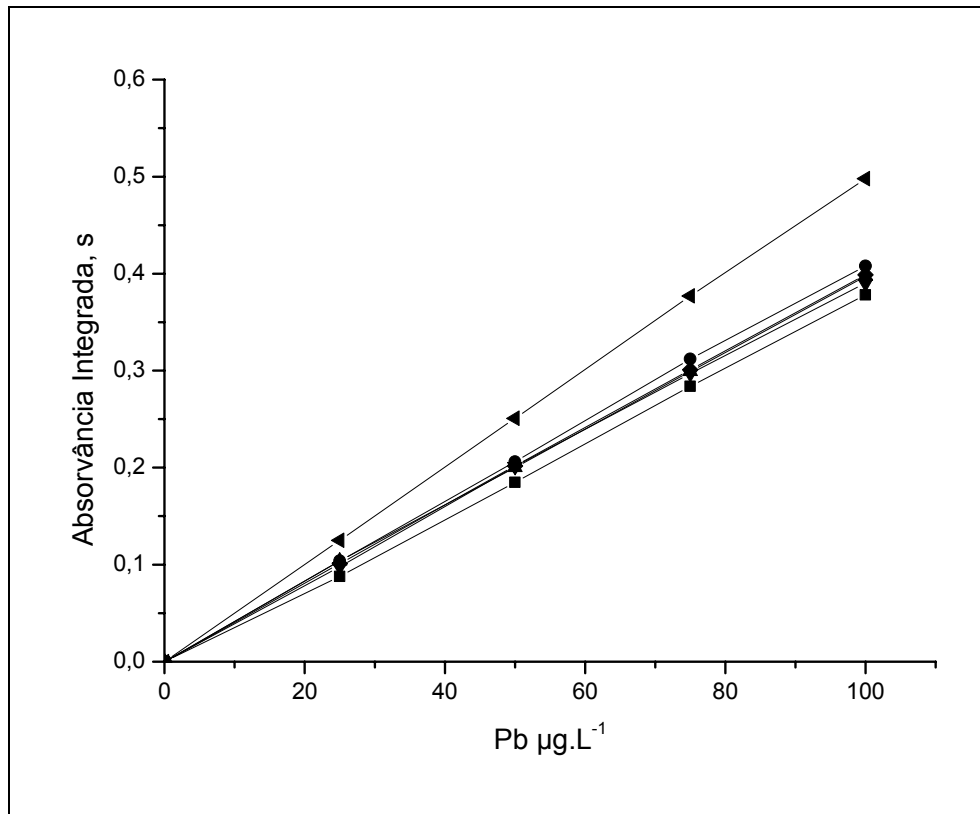


Figura 31 - Curvas analíticas aquosa e $\text{Pb}_{\text{Conostan}}$, sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

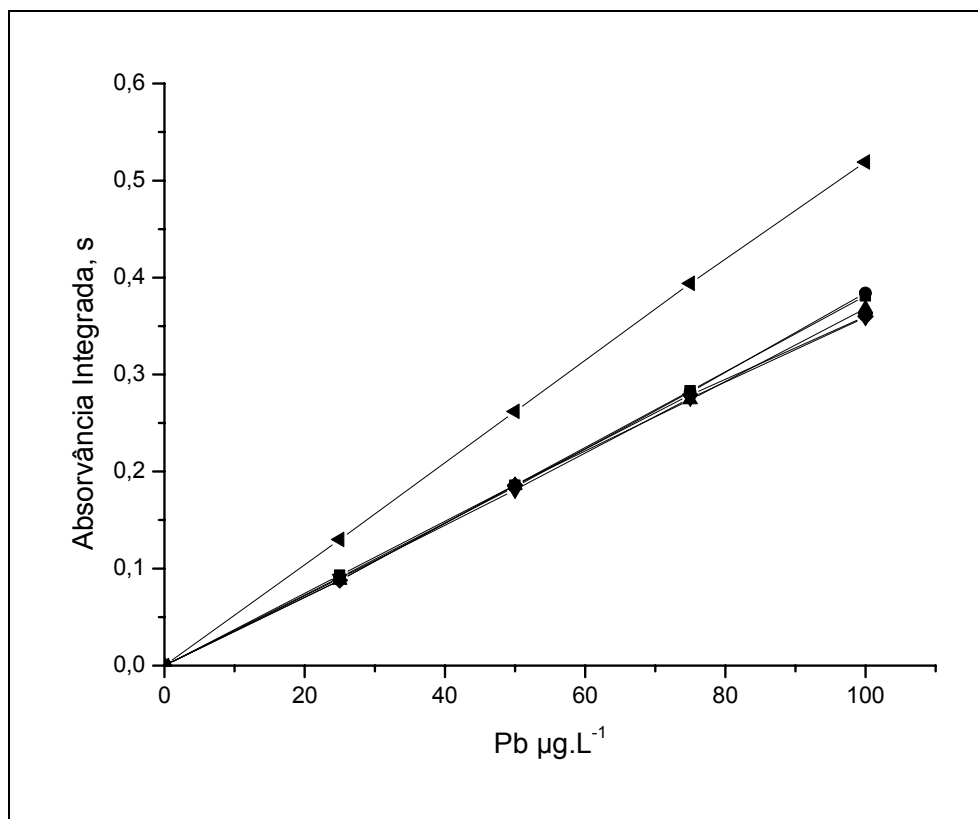


Figura 32 - Curvas analíticas aquosa e $Pb_{Conostan}$, com modificador $Pd/Mg(NO_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

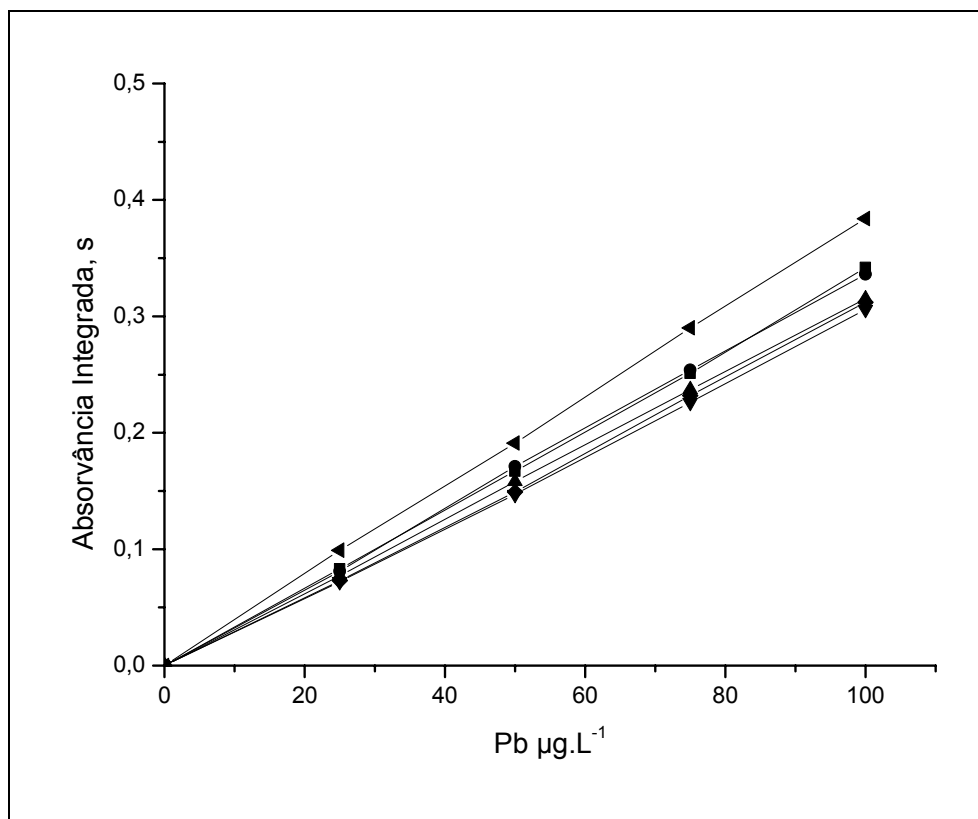


Figura 33 - Curvas analíticas aquosa e $Pb_{Conostan}$, com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (◄) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

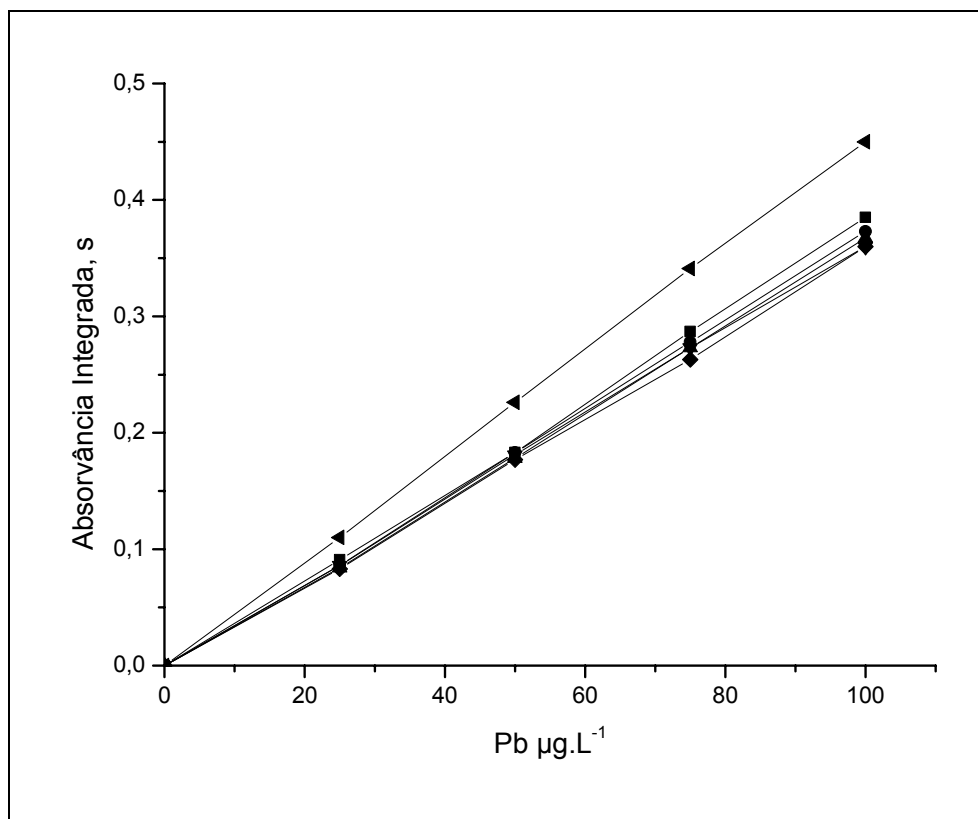


Figura 34 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

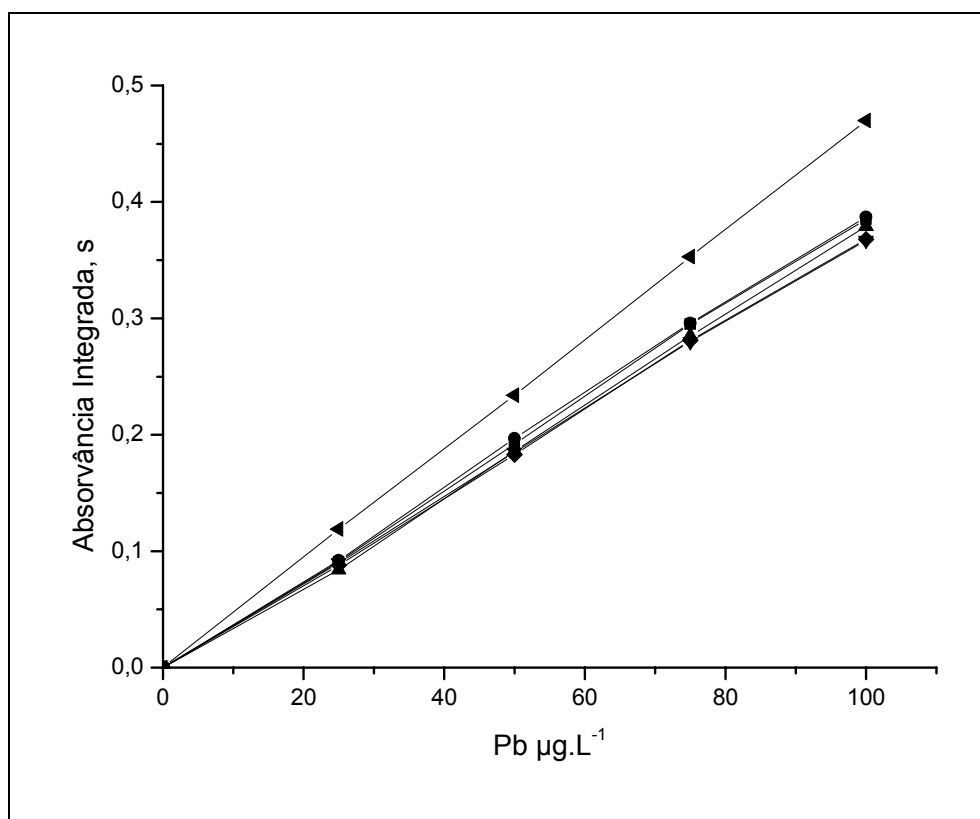


Figura 35 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , com modificador $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona(99+1, v/v), (▼) água.

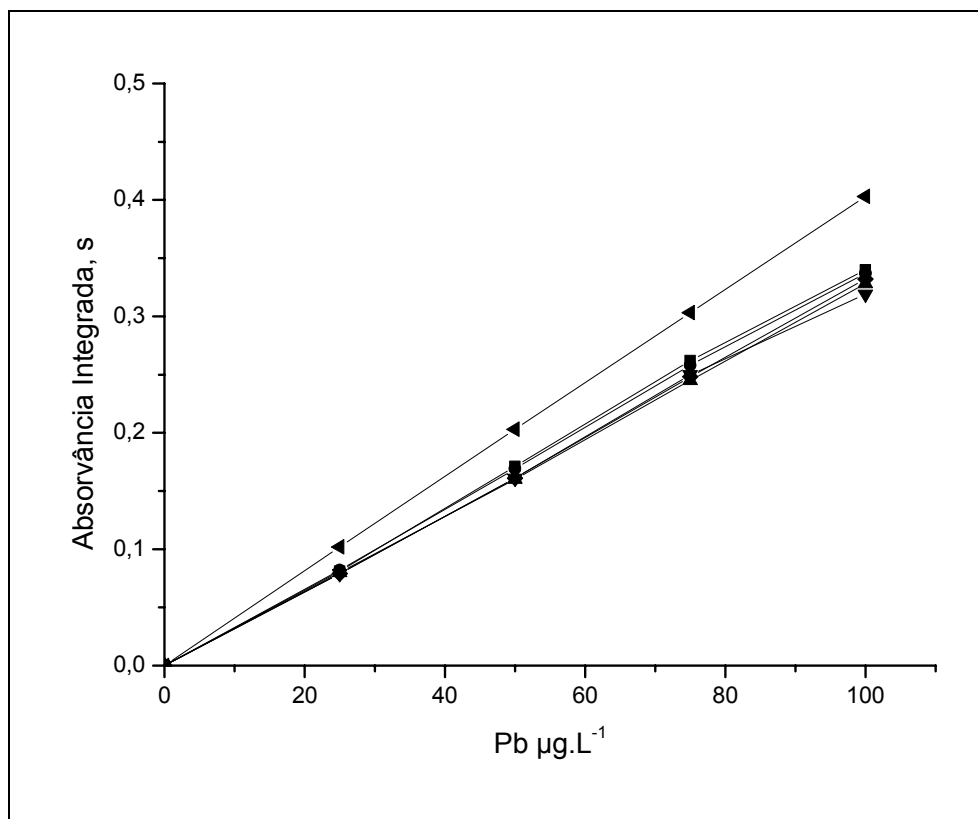


Figura 36 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{CHB} , com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (\blacksquare) n-heptano, (*) n-decano, (\blacktriangleleft) iso octano, (\blacklozenge) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (\blacktriangleright) n-octano + acetona (99+1, v/v), (∇) água.

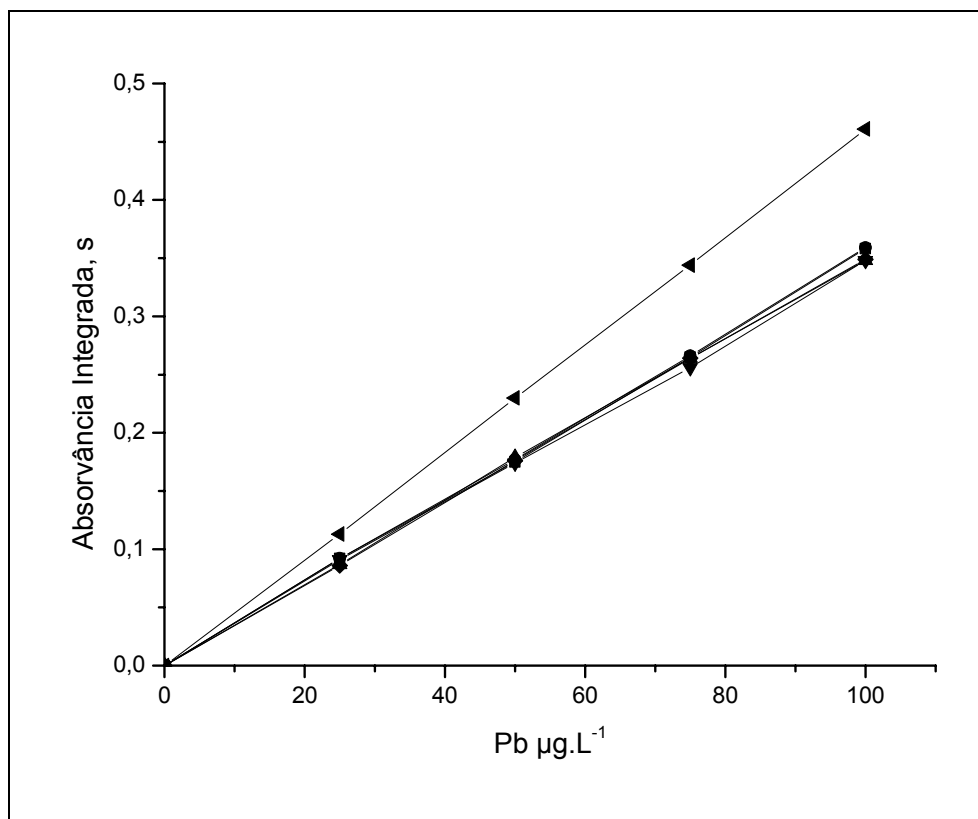


Figura 37 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , sem modificador estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (▸) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

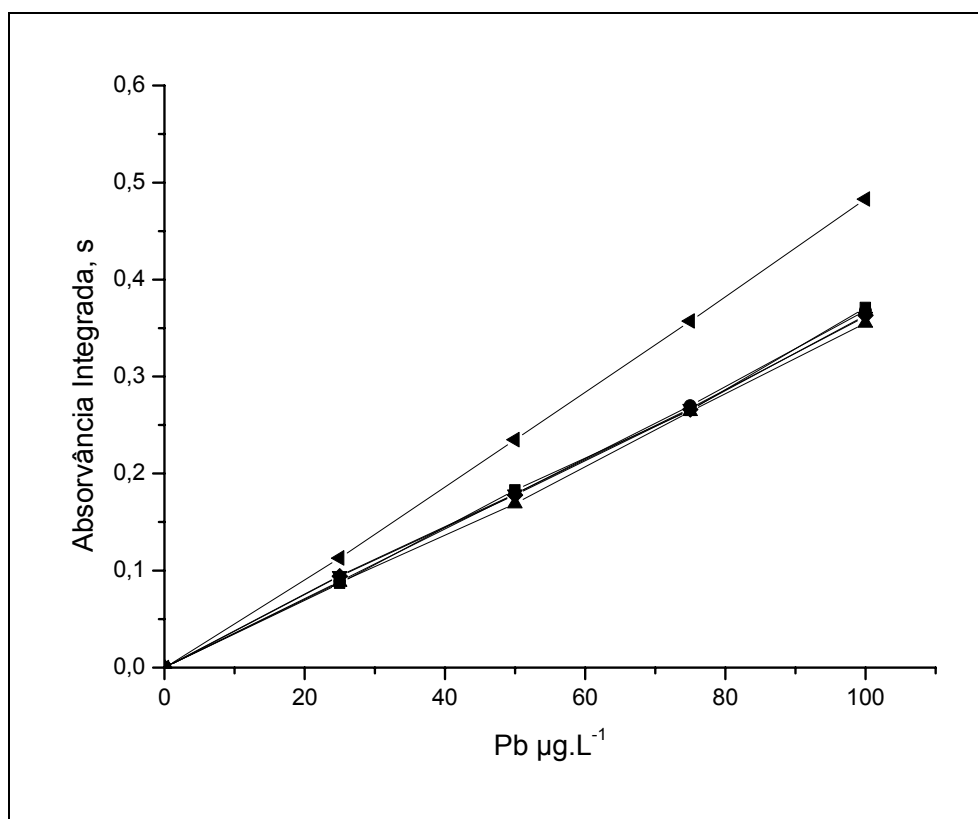


Figura 38 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , com modificador $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona(99+1, v/v), (▼) água.

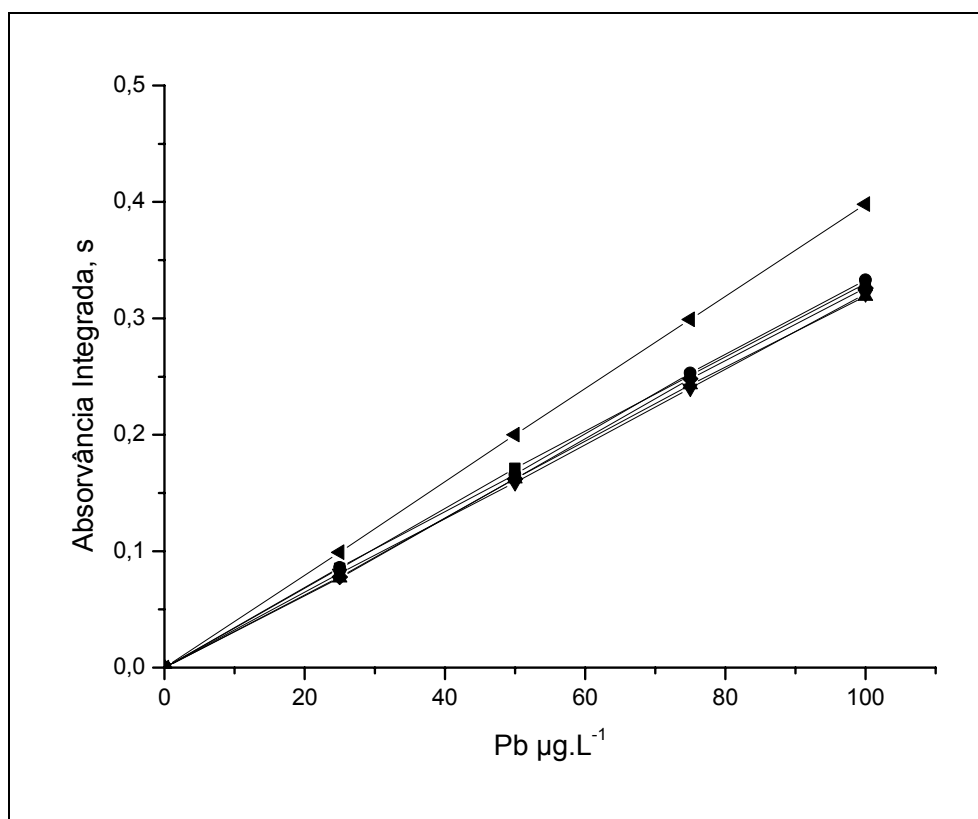


Figura 39 - Curvas analíticas aquosa e Pb_{aq} , com modificador permanente Ir estabilizada na forma de microemulsão em: (■) n-heptano, (*) n-decano, (◄) iso octano, (◆) n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v), (►) n-octano + acetona (99+1, v/v), (▼) água.

Tabela 13 - Sensibilidades ($\text{ng.mL}^{-1}.\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, sem modificador

Meio	Pb_{aq}		$\text{Pb}_{\text{Conostan}}$		Pb_{CHB}	
	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$
água	0,0039	1	0,0048	1	0,0044	1
n-heptano	0,0032	0,82	0,0038	0,79	0,0038	0,86
n-decano	0,0031	0,79	0,0037	0,77	0,0037	0,84
iso-octano	0,0032	0,82	0,0036	0,75	0,0036	0,82
n-octano + disulfeto de carbono (99+1,v/v)	0,0029	0,74	0,0036	0,75	0,0036	0,82
n-octano + acetona (99+1,v/v)	0,0031	0,79	0,0035	0,73	0,0036	0,82
$\bar{x}_{\text{org}} \pm s$	0,0031±0,0001	0,79±0,03	0,0036±0,0001	0,76±0,02	0,0037±0,0001	0,83±0,02

Tabela 14 - Sensibilidades ($\text{ng.mL}^{-1}\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, com modificador $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$

Meio	Pb_{aq}		$\text{Pb}_{\text{Conostan}}$		Pb_{CHB}	
	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$
água	0,0039	1	0,0051	1	0,0046	1
n-heptano	0,0031	0,79	0,0038	0,74	0,0039	0,85
n-decano	0,0031	0,79	0,0038	0,74	0,0039	0,85
iso-octano	0,0031	0,79	0,0037	0,73	0,0038	0,83
n-octano + disulfeto de carbono (99+1,v/v)	0,0031	0,79	0,0036	0,71	0,0037	0,81
n-octano + acetona (99+1,v/v)	0,0030	0,77	0,0036	0,71	0,0037	0,81
$\bar{x}_{\text{org}} \pm s$	$0,0031 \pm 0,00004$	$0,79 \pm 0,01$	$0,0037 \pm 0,0001$	$0,73 \pm 0,02$	$0,0038 \pm 0,0001$	$0,83 \pm 0,02$

Tabela 15 - Sensibilidades ($\text{ng.mL}^{-1}.\text{s}^{-1}$) e razões de sensibilidade ($m_{\text{org}}/m_{\text{aq}}$) para solução aquosa e os diferentes meios estudados estabilizados na forma de microemulsão, com o Pb presente em diferentes formas, com modificador permanente Ir

Meio	Pb_{aq}		$\text{Pb}_{\text{Conostan}}$		Pb_{CHB}	
	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$	Sensibilidade (m)	$m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}$
água	0,0039	1	0,0038	1	0,0041	1
n-heptano	0,0032	0,82	0,0034	0,9	0,0034	0,82
n-decano	0,0033	0,85	0,0034	0,89	0,0034	0,82
iso-octano	0,0033	0,85	0,0032	0,84	0,0033	0,80
n-octano + disulfeto de carbono (99+1,v/v)	0,0033	0,85	0,0030	0,79	0,0032	0,78
n-octano + acetona (99+1,v/v)	0,0033	0,85	0,0031	0,82	0,0033	0,80
$\bar{x}_{\text{org}} \pm s$	$0,0033 \pm 0,00004$	$0,84 \pm 0,01$	$0,0032 \pm 0,0002$	$0,85 \pm 0,04$	$0,0033 \pm 0,0001$	$0,80 \pm 0,02$

4.4.1. Validação do método

A validação de um método necessita da análise de materiais de referência certificados para fazer uma comparação dos resultados obtidos com os valores certificados ou pela comparação com outros provenientes de um procedimento independente e validado⁶⁰. Infelizmente, existe uma lacuna muito grande na disponibilidade de materiais de referência certificados adequados (com matriz e faixa semelhantes de concentração dos elementos) de gasolina e diesel.

Segundo a literatura^{62, 63}, existem procedimentos validados para a determinação de níquel e chumbo em gasolina, mas a nível de $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Entretanto, sua adaptação à determinação a nível de ng.mL^{-1} se torna problemática se alguns aspectos não forem considerados. Por isso, em primeiro lugar, as amostras foram sempre estabilizadas na forma de microemulsão imediatamente após a coleta, para evitar perdas que, evidentemente, ocorrem já nesta etapa. Além disso, na determinação instrumental, foi necessário um procedimento mais sensível do que o método de chama originalmente preconizado. Optou-se, pois, para o Ni, pelo uso da absorção atômica com forno de grafite, embora seguindo o mesmo pré-tratamento da amostra que o indicado pelo método de referência. Já para a determinação de Pb, a análise instrumental foi mesmo por absorção atômica com chama, como prescrito no método escolhido. As modificações feitas no método UOP 391-91 foram validadas num estudo anterior⁶⁰, tendo sido descritas em detalhe naquele estudo.

O método UOP 391-91, eleito para a validação do procedimento proposto com relação à determinação de Ni em gasolina e diesel, envolve a destruição da matriz por via seca e sua retomada ácida para o meio aquoso. Já para a quantificação de Pb em gasolina e diesel, o método ASTM D-3237-90, escolhido para a validação, implica na diluição da amostra com MIBK, injetando-se diretamente na chama.

As amostras de gasolina e diesel comerciais foram adquiridas em diferentes postos de combustível da cidade de Rio de Janeiro. No método proposto, optou-se por utilizar o n-hexano no preparo das microemulsões de

calibração, assim como os analitos na forma de alquil aril sulfonatos (Ni_{Conostan} e Pb_{Conostan}). As curvas analíticas foram forçadas através da origem, uma vez que se verificou que não houve diferenças significativas nos coeficientes lineares obtidos em relação ao zero. As curvas de adição de analito construíram-se com a adição de quantidades crescentes de Ni e Pb, também na forma de alquil aril sulfonato e com a solução do analito inicialmente adicionada à fase orgânica. As determinações realizadas no forno de grafite foram feitas sempre com o uso do modificador químico $Pd/Mg(NO_3)_2$, tanto como para o Ni e Pb, utilizando os programas de temperatura mostrados nas tabelas 7 e 10. A cada intervalo de dez medidas, foram realizadas leituras com uma solução referência, para verificar a possível necessidade de re-calibração. Foi sempre também construída uma curva analítica aquosa, de referência, no início de cada experimento. Para efeitos de interpretação dos resultados, o método UOP 391-91 será designado como Método A, o método ASTM 3237-90 como Método B e finalmente, o método proposto no presente trabalho será denominado Método C.

Nas tabelas 16 e 17 encontram-se os resultados das determinações de Ni em gasolina e diesel comerciais. Baseando-se na análise estatística⁶⁴ (teste t) dos dados (ver anexo), os resultados obtidos pela curva analítica e por adição de analito para os métodos A e C, não apresentaram diferença significativa entre si. Entretanto, os resultados obtidos pelos métodos A e C por curva analítica apresentaram-se significativamente diferentes. Observando-se os resultados das oito amostras analisadas, pelos dois métodos, concentrações menores de Ni são obtidas pelo método A em relação ao C, o que poderia indicar que perdas estariam acontecendo no primeiro método, que são esperadas neste nível de concentração, tendo em vista o tipo de procedimento do mesmo.

Os resultados das determinações de Pb em amostras de gasolina e diesel comerciais estão na tabela 18 e o respectivo programa de temperatura na tabela 7. Nestas amostras foi confirmado que os níveis de Pb não permitiram sua detecção pelo método B para nenhuma amostra, o que, concorda de certo modo, com os resultados obtidos pelo método C, proposto. É interessante observar que, em média, os teores de Pb encontradas para diesel são duas vezes maiores que aqueles relativos à gasolina.

Tabela 16 - Resultados obtidos na determinação de Ni em amostras de gasolina comercial pelo método A (UOP 391-91) e o método C, (n=6, \pm s, $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Gasolina Comercial				
Amostras	Método UOP ¹	Método UOP ¹	Método Microem ² .	Método Microem ² .
	Curva Analítica	Adição de Analito	Curva Analítica	Adição de Analito
1	99 \pm 1	102 \pm 3	114 \pm 4	105 \pm 4
2	102 \pm 1	99 \pm 2	105 \pm 1	105 \pm 1
3	111 \pm 1	104 \pm 5	113 \pm 1	117 \pm 2
4	99 \pm 1	100 \pm 4	101 \pm 1	104 \pm 1
5	124 \pm 2	127 \pm 3	132 \pm 1	138 \pm 3
6	146 \pm 3	137 \pm 2	158 \pm 2	162 \pm 2
7	106 \pm 2	110 \pm 3	115 \pm 2	118 \pm 2
8	119 \pm 4	115 \pm 2	123 \pm 5	126 \pm 4

¹ Curva analítica aquosa

² Curva analítica em microemulsão

Tabela 17 - Resultados obtidos na determinação de Ni em amostras de diesel comercial pelo método A (UOP 391-91) e o método C, (n=6, \pm s, $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Diesel Comercial				
Amostras	Método UOP ¹ Curva Analítica	Método UOP Adição de Analito	Método Microem. ² Curva Analítica	Método Microem. Adição de Analito
1	75 \pm 2	79 \pm 1	83 \pm 3	84 \pm 2
2	82 \pm 1	72 \pm 4	83 \pm 1	81 \pm 1
3	83 \pm 1	87 \pm 5	84 \pm 1	84 \pm 2
4	84 \pm 1	89 \pm 3	85 \pm 1	85 \pm 2
5	93 \pm 1	98 \pm 3	102 \pm 3	110 \pm 1
6	113 \pm 2	116 \pm 2	121 \pm 2	130 \pm 4
7	89 \pm 3	93 \pm 5	96 \pm 2	99 \pm 1
8	102 \pm 5	98 \pm 3	108 \pm 3	110 \pm 2

¹Curva analítica aquosa

²Curva analítica em microemulsão, utilizando n-hexano como meio orgânico e Ni_{Conostan}

Tabela 18 - Resultados obtidos na determinação de Pb em amostras de gasolina e diesel pelo método B (ASTM D3237-90) e o método C, (n=6, $\pm s$, $\mu\text{g.mL}^{-1}$)

Amostras	Gasolina Comercial		Diesel Comercial	
	Método ASTM ¹ Curva Analítica	Método Microem. ² Adição de Analito	Método ASTM ¹ Curva Analítica	Método Microem. ² Adição de Analito
1	< LD	0,15 \pm 0,02	< LD	0,48 \pm 0,01
2	< LD	0,23 \pm 0,02	< LD	0,37 \pm 0,04
3	< LD	0,18 \pm 0,01	< LD	0,39 \pm 0,03
4	< LD	0,22 \pm 0,03	< LD	0,42 \pm 0,03
5	< LD	0,26 \pm 0,04	< LD	0,32 \pm 0,01
6	< LD	0,19 \pm 0,01	< LD	0,54 \pm 0,05
7	< LD	0,26 \pm 0,04	< LD	0,58 \pm 0,01
8	< LD	0,27 \pm 0,05	< LD	0,46 \pm 0,03

¹Amostras estabilizadas em microemulsão e submetidas somente aos procedimentos do método, determinação instrumental por FAAS.

²Amostras estabilizadas em microemulsão, determinação instrumental por GFAAS.

4.4.2. Limite de detecção

No presente trabalho, o limite de detecção foi calculado usando a curva de calibração analítica em microemulsão, de acordo com a definição de IUPAC: $L.O.D = 3s_B$, onde s é o desvio padrão foi estimado de 10 medidas de branco da curva analítica e m sua inclinação. A tabela 19 apresenta os valores de L.O.D para Ni e Pb.

Tabela 19 - Limite de detecção de Ni e Pb utilizando o procedimento proposto

Analito	L.D. (ng.mL ⁻¹)	
	Gasolina comercial	Diesel comercial
Ni _{Conostan}	4,5	4,8
Ni _{aq}	3,9	4,2
Pb _{aq}	2,4	2,8
Pb _{Conostan}	3,4	3,8
Pb _{CHB}	3,6	4,2

4.4.3. Pulsos de absorção

Nas figuras 40 e 41 são apresentados os pulsos de absorção para cada uma das espécies de Ni e Pb, assim como a presença do modificador químico. Em relação ao Ni, tanto a forma geral dos pulsos como os tempos de aparecimento apresentaram-se bastante similares em relação à natureza da matriz e à forma adicionada do metal, inclusive no meio aquoso. Já para o Pb, as formas dos pulsos mostraram a mesma similaridade do que o Ni. Uma clara influência do Ir (modificador permanente) pode ser refletida em relação ao fundo de todas as espécies do Pb inclusive no meio aquoso.

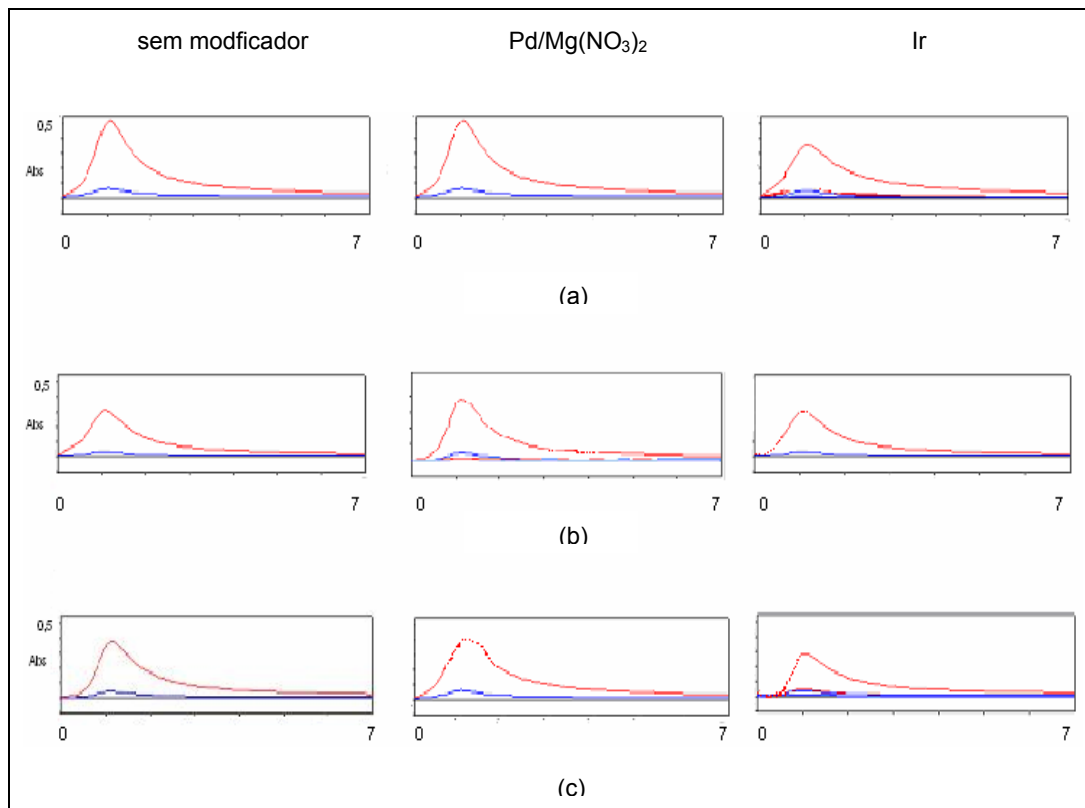


Figura 40 - Pulsos de absorção para Níquel (2ng): (a) Ni_{aq}; (b) Ni_{aq} em microemulsão; (c) Ni_{Conostan} em microemulsão.

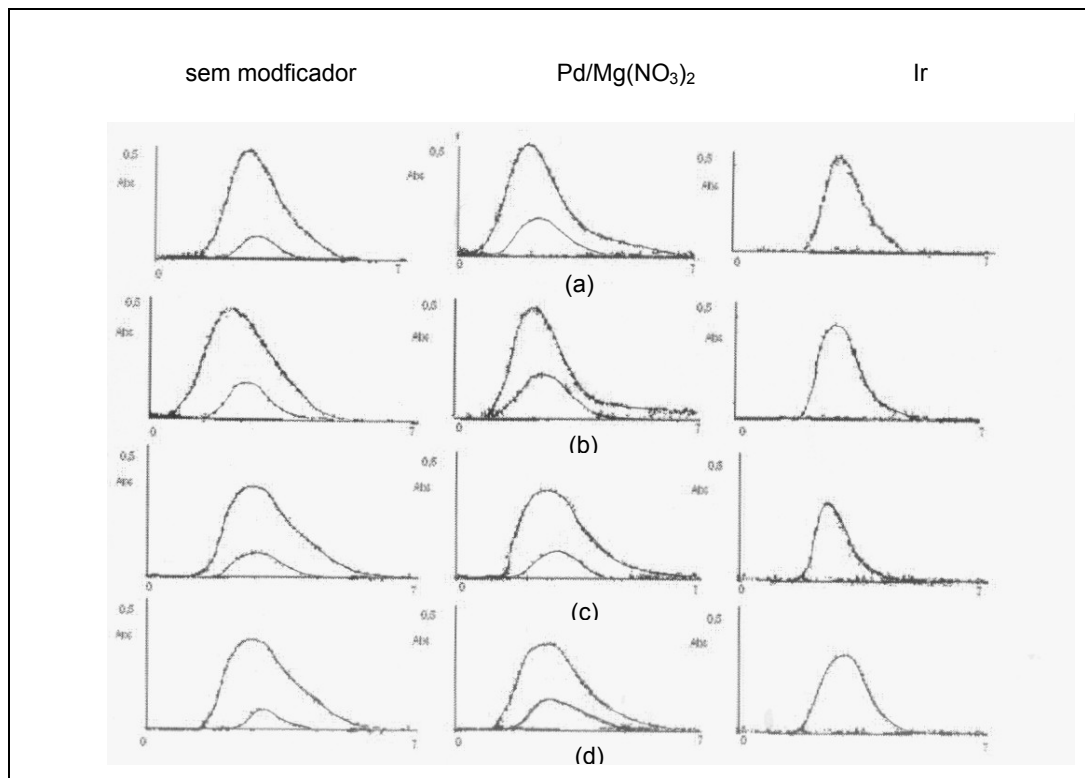


Figura 41 - Pulsos de absorção para Chumbo (2ng): (a) Pb_{aq} ; (b) Pb_{aq} em microemulsão; (c) $Pb_{Conostan}$ em microemulsão (d) Pb_{CHB} em microemulsão.