



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **Tese de Doutorado**

**Um Analisador Fluxo-Batelada com Bomba-  
Pistão Aplicado à Preparação de Soluções de  
Calibração e Microemulsões: Determinação de  
Metais em Água Mineral e Gasolina por GF AAS**

**Luciano Farias de Almeida**

**Recife - PE Brasil**

**Março / 2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

# **Um Analisador Fluxo-Batelada com Bomba- Pistão Aplicado à Preparação de Soluções de Calibração e Microemulsões: Determinação de Metais em Água Mineral e Gasolina por GF AAS**

**Luciano Farias de Almeida**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

**Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo**

**Bolsista CNPq**

**Recife - PE Brasil**

**Março / 2007**

Almeida, Luciano Farias de

Um analisador fluxo-batelada com bomba-pistão aplicado à preparação de soluções de calibração e microemulsões: determinação de metais em água mineral e gasolina por GF AAS / Luciano Farias de Almeida – Recife : O autor, 2007.

xviii, 129 folhas : il., fig.

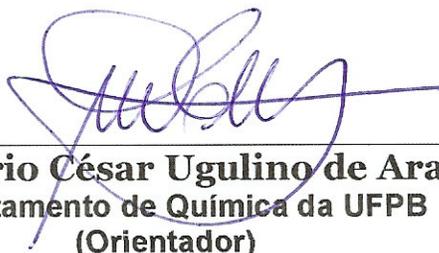
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Departamento de Química Fundamental, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica. 2. Automação e instrumentação em química analítica. 3. Análise em fluxo. 4. Analisador fluxo-batelada 5. Determinação de metais em água mineral e gasolina. 6. Microemulsões. 7. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. I. Título.

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



---

**Prof. Mário César Ugulino de Araújo**  
Departamento de Química da UFPB  
(Orientador)



---

**Prof. Sérgio Luis Costa Ferreira**  
Instituto de Química da UFBA



---

**Prof. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha**  
Instituto de Química da USP



---

**Prof.ª Ana Paula Silveira Paim**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE



---

**Prof. Edvan Cirino da Silva**  
Departamento de Química da UFPB

**“Um Analisador Fluxo-Batelada com Bomba-Pistão para Preparação de Soluções de Calibração e de Microemulsões: Determinação de Metais em Água Mineral e Gasolina por GF AAS”.**

*por*

**Luciano Farias de Almeida**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
09 de março de 2007

# DEDICATÓRIA

“É melhor tentar e falhar, que se preocupar em ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que se sentar fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver”.

Martin Luther King

Dedico às pessoas, que trabalharam muito  
para fazerem de mim o que sou hoje e  
que me ensinaram o valor do trabalho e do estudo  
com muito amor: meus pais (Luís e Maria de Lourdes).

Ao meu amado filho Augusto César, presente de Deus  
À minha amada esposa Ana Carla

À toda minha família pelo apoio e incentivo

# AGRADECIMENTOS

Somente ao final desta grande jornada que é o trabalho de tese, conseguimos perceber que nos muitos momentos de dificuldade, onde a desilusão e a dúvida imperam, quando achamos que a carga é pesada demais para carregar, a Divina Providência nos ampara através da ajuda de pessoas, que colaboram conosco mesmo sem saber disso. Seja com uma opinião, um sorriso, ou até mesmo com o silêncio nas horas de desabafo, elas não têm idéia de como foram importantes. Externo minha mais profunda gratidão a todos que contribuíram para a elaboração deste trabalho e particularmente:

- Primeiramente a DEUS, pela dádiva da vida e pelas oportunidades de crescimento.
- Ao professor Mário César, pela oportunidade de trabalho, a amizade construída, confiança e seus ensinamentos.
- Ao amigo Valdomiro pela amizade, paciência, confiança sinceridade, pelo muito que me ensinou em programação e em pesquisa.
- Aos Professores Edvan Cirino e Wallace pelo apoio, amizade, incentivo e sugestões.
- Aos Professores Maria Goreti (UFRGS), Solange Cadore (UNICAMP), e Joaquim Nóbrega (UFSCar) pelo material gentilmente cedido.
- Aos amigos Vagner, Paulo Henrique, Renato, Osmundo, Amália e Leilyene pelo auxílio na realização da parte experimental do trabalho.
- Aos amigos da UFRGS pelo empenho, carinho, ensinamentos e hospitalidade e também pela realização de parte das análises de gasolina.
- A todos os professores do Departamento de Química da UFPB, em especial à Professora Socorro Brito pela confiança depositada e por me abrir as portas da pesquisa científica.
- Ao Professor Allen do Departamento de Física da UFPB, responsável pela montagem do analisador, pelas importantes contribuições no desenho do analisador e também por seu empenho e entusiasmo.

- As Professoras Teresa (UFPB) e Goreti (UFRGS), pelo tratamento maternal que me dispensaram, além do apoio, incentivo e sugestões no trabalho.
- Aos amigos Carlos Javier, Edvaldo Gaião, e Ricardo Alexandre pela ajuda na área de eletrônica e nas valiosas discussões do desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos Heronides e Kelly pela amizade, generosidade e auxílio na pesquisa bibliográfica.
- Aos colegas do Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da UFPB pelo auxílio na parte experimental do trabalho.
- Aos amigos Alessandra, Amália, Edilene, Edvaldo Gaião, Elaine, Fernanda Honorato, Márcio, Osmundo, Pablo, Pedro, Cícero, Ricardo Alexandre, Ricardo Honorato, Sérgio, Sueny, Socorro, Valdomiro, Francisco Gambarra, Josenita, Wellington e aos demais colegas do LAQA, os quais agradeço por participarem ativamente da minha vida nos momentos felizes e principalmente nos momentos tristes. Amo todos vocês.
- A todos os professores do programa de pós-graduação em química do DQF/UFPE que colaboraram para a minha formação científica.
- A todos os amigos do DQF/UFPE e do DQ/UFPB que, colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.
- A coordenação de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de realização deste trabalho, em especial ao Professor Ricardo Longo e a Maurílio.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida e financiamento do projeto que possibilitou à realização desta tese.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	iv
Lista de Tabelas .....	x
Lista de Siglas e Abreviaturas .....	xiii
Resumo .....	xvii
Abstract .....	xviii

## Capítulo 1

Introdução .....	1
1.1 Analisadores Automáticos.....	1
1.1.1 Analisadores Automáticos Robotizados.....	2
1.1.2 Analisadores Automáticos em Batelada .....	3
1.1.3 Analisadores Automáticos em Fluxo.....	3
1.1.3.1 Análise em Fluxo Não-Segmentado .....	5
1.1.3.2 Análise por Injeção em Fluxo.....	5
1.1.3.3 Análise por Injeção Seqüencial.....	5
1.1.3.4 Análise em Fluxo Monosegmentado.....	6
1.1.3.5 Análise em Fluxo com Multicomutação .....	6
1.1.3.6 Analisadores em Fluxo-Batelada .....	6
1.2 Automação em GF AAS .....	10
1.3 Estudo de Casos.....	13
1.3.1 Análise de Amostras Aquosas e Não-Aquosas.....	13
1.3.1.1 Determinação de Metais em Amostras de Água Potável.....	14
1.3.1.2 Determinação de Metais em Petróleo e Derivados.....	16
1.4 Emulsões e Microemulsões .....	21
1.4.1 Teoria da Formação das Emulsões e Microemulsões .....	25
1.4.2 Diagramas de Fase de Microemulsões.....	30
1.4.3 Uso de Microemulsões em Análise de Petróleo e Derivados.....	34
1.5 Apresentação do trabalho .....	35

## Capítulo 2

Experimental .....	37
--------------------	----

2.1 Soluções-Padrão, Reagentes e Amostras .....	37
2.2 Materiais e Equipamentos.....	38
2.2.1 Construção do Analisador.....	38
2.2.1.1 Unidade de Propulsão e Mistura.....	38
2.2.1.1.1 Câmara de Mistura .....	40
2.2.1.1.2 Motor de Passo .....	41
2.2.1.1.3 Circuito de Controle do Motor de Passo.....	45
2.2.1.2 Analisador Fluxo-Batelada com Propulsão a Pistão.....	47
2.2.1.2.1 Válvulas Solenóides .....	49
2.2.1.2.2 Acionador de Válvulas.....	50
2.2.1.2.3 Microcomputador.....	51
2.2.1.2.4 Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	51
2.2.2 Funcionamento do Analisador PPFBA.....	53
2.3 Procedimentos .....	55
2.3.1 Etapas Analíticas .....	55
2.3.1.1 Enchimento dos Canais.....	56
2.3.1.2 Preparação das Misturas.....	56
2.3.1.3 Limpeza da Câmara .....	58
2.3.1.4 Troca de Amostras .....	58
2.3.2 Procedimento das Medidas de Vazão .....	59
2.3.2.1 Medidas dos Tempos Mínimos de Acionamento de Válvulas .....	59
2.3.3 Medidas de Viscosidade e Densidade.....	60
2.3.4 Levantamento dos Diagramas de Fase das Microemulsões.....	60
2.3.5 Análise Prévia das Microemulsões – Extração Ácida .....	61
2.4 Modelagem Matemática .....	61
2.4.1 Construção de Curvas de Calibração .....	61
2.4.2 Diluição Automática .....	65
2.5 Programa de Controle do Sistema .....	67
2.5.1 Descrição do Software.....	69

### Capítulo 3

Resultados e Discussão .....	72
------------------------------	----

3.1 Parâmetros Operacionais do Analisador .....	72
3.1.1 Curso Total do Pistão .....	72
3.1.2 Frequência de Operação do Motor de Passo .....	73
3.1.3 Número Total de Pulsos .....	75
3.1.4 Número de Pulsos para Compensação do Efeito Elástico do Ar .....	77
3.1.5 Estudo de Vazões .....	79
3.1.5.1 Medições das Viscosidades e Densidades dos Líquidos .....	79
3.1.5.2 Medições das Vazões dos Líquidos .....	82
3.1.6 Estudo dos Volumes Mínimos Inseridos na Câmara .....	85
3.2 Aplicações do Analisador .....	87
3.2.1 Análise de Amostras de Água Mineral .....	88
3.2.1.1 Curvas de Pirólise e Atomização .....	88
3.2.1.2 Parâmetros das Curvas e Figuras de Mérito para GF AAS .....	92
3.2.1.3 Parâmetros Operacionais do PFBA – Águas Minerais .....	94
3.2.1.4 Determinação de Manganês em Água Mineral .....	96
3.2.2 Análise de Amostras de Gasolina .....	98
3.2.2.1 Microemulsões .....	98
3.2.2.1.1 Estudo do Co-tensoativo .....	98
3.2.2.1.2 Composição Ótima da Mistura Emulsificante e da Microemulsão .....	100
3.2.2.1.3 Ensaios Prévios com Microemulsões .....	104
3.2.2.1.4 Temperaturas de Pirólise e Atomização .....	105
3.2.2.1.5 Figuras de Mérito – Ensaios Prévios .....	106
3.2.2.1.6 Determinação de Metais nas Microemulsões .....	108
3.2.2.1.7 Parâmetros Operacionais do PPFBA – Microemulsões .....	109
3.2.2.2 Determinação de Cobre nas Amostras de Gasolina .....	113
 <b>Capítulo 4</b>	
Conclusões e Propostas Futuras .....	115
4.1 Conclusões .....	115
4.2 Propostas Futuras .....	117
 <b>Referências Bibliográficas</b> .....	118

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Classificação dos métodos de análise em fluxo segundo a IUPAC.....	4
<b>Figura 2.</b>	Representação esquemática dos procedimentos analíticos implementados com o uso de analisadores FI acoplados a ET AAS <sup>[50]</sup> .....	11
<b>Figura 3.</b>	Esquema representativo da microestrutura esférica das microemulsões do tipo W/O (a) e do tipo O/W (b). Adaptado de Oliveira et al. <sup>[97]</sup> .....	23
<b>Figura 4.</b>	Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interfase óleo-água. $\gamma_{O/A}$ = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água; $\pi$ = pressão lateral bidimensional e $\gamma_i$ = tensão de interface entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al. <sup>[97]</sup> .....	27
<b>Figura 5.</b>	Representação do gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa nas microemulsões. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, $\pi_G$ = pressão no filme antes da curvatura e $\gamma_\phi$ = tensão interfacial reduzida entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al. <sup>[97]</sup> .....	28
<b>Figura 6.</b>	Representação da curvatura que ocorre na formação de uma microemulsão. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, $\pi_G$ = pressão no filme antes da curvatura; $\pi_O$ e $\pi_A$ = pressões laterais da fase óleo e da fase água, respectivamente. Adaptado de Oliveira et al. <sup>[92]</sup> .....	29
<b>Figura 7.</b>	Diagrama de fases de um sistema com quatro componentes.....	32
<b>Figura 8.</b>	Vista em corte transversal do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão: a = motor de passo; b = eixo do motor de passo; c = pino de conexão; d = parafuso de transmissão; e = colunas de suporte do motor; f = cabeça do pistão; g = barras-guia do pistão; h = conexão entre a câmara de mistura e o conjunto de propulsão; i = suporte do conjunto	

	de propulsão; j = corpo do pistão; k = o-ring de borracha; l = colunas de suporte do sistema; m = conexões das válvulas solenóides; o = câmara de mistura e p = barra magnética. As extremidades do curso do pistão são indicadas por N(nível inferior) e N'(nível superior). As dimensões estão expressas em milímetros. ....	38
<b>Figura 9.</b>	Câmara de mistura. As dimensões estão expressas em milímetros. ....	41
<b>Figura 10.</b>	Diagrama esquemático de um motor de passo unipolar. B1-B4 representam as bobinas do motor de passo. ....	43
<b>Figura 11.</b>	Diagrama esquemático da operação em regime de passo completo. a) Operação com duas bobinas acionadas por vez. Nesta configuração, as bobinas são sempre acionadas em pares consecutivos. b) Operação com uma bobina acionada por vez. Neste caso, as bobinas são acionadas uma a uma. As bobinas acionadas estão destacadas em vermelho e as setas representam o campo magnético gerado pelas bobinas. O esquema mostra o motor girando no sentido horário. ....	44
<b>Figura 12.</b>	Diagrama esquemático da operação em regime de meio passo.....	44
<b>Figura 13.</b>	Circuito de controle e alimentação do motor de passo. R1-R4 = Resistores; Q1-Q4 = Transistores; B1-B4 = Bobinas do motor de passo e P1-P4 = Pinos de saída da porta paralela. ....	45
<b>Figura 14.</b>	Analizador fluxo-batelada com propulsão a pistão. AV = Acionador de válvulas, AA = Amostrador automático, CM = Câmara de mistura, AM = Agitador magnético, GF AAS = Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, MC = Microcomputador, MP = Motor de passo, CCM = Circuito de controle do motor de passo; V = Válvulas solenóides, P = Solução Padrão, D = Diluente (água ou branco), A = Amostra; P = Solução padrão; E = Mistura Emulsificante; S = Saída da câmara e D/A = Comutação	

	descarte-amostrador. Os trechos em vermelho e verde indicam as linhas de controle dos endereços 378 e 37H da LPT1, respectivamente. Os trechos em azul indicam os tubos de condução dos fluidos. As marcas (x) nas saídas das válvulas ( $V_A$ , $V_D$ , $V_P$ , $V_E$ e $V_S$ ) indicam que estas vias estão vedadas.....	48
<b>Figura 15.</b>	Fotografia do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão. É mostrada em detalhe, a conexão entre o analisador e o auto-amostrador do instrumento. ....	49
<b>Figura 16.</b>	Fotografia das válvulas solenóides de três vias usadas na montagem do analisador.....	50
<b>Figura 17.</b>	Diagrama esquemático do atuador eletrônico. $C_0 - C_6$ representam os pinos de saída da porta paralela LPT1 e GND é o aterramento do circuito.....	51
<b>Figura 18.</b>	Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. a) Etapa inicial; b) Enchimento da câmara; c) Preparação para descarte; e d) Descarte. Os terminais das válvulas marcados em vermelho indicam que a saída vedada da válvula foi selecionada. Apenas a válvula $V_{D/A}$ é usada como válvula de três vias, as demais usam apenas uma de suas vias no direcionamento dos fluidos.....	54
<b>Figura 19.</b>	Interface gráfica do programa de gerenciamento do sistema fluxo-batelada com propulsão a bomba-seringa. O programa é capaz de gerenciar a produção das misturas, a limpeza da câmara, a troca de amostras e o enchimento de canais vazios (realizado no início das análises). ....	69
<b>Figura 20.</b>	Corte transversal da câmara de mistura e as cotas do acoplamento do pistão. E = entradas dos canais; S = saída da câmara. As distâncias entre os pontos (1 e 3) e (2 e 3) representam a profundidade total da câmara (40 mm) e a profundidade dos orifícios de descarga dos canais (5 mm), respectivamente. As folgas são representadas pelas distâncias entre os pontos N e 2 (1 mm) e 1 e N' (2,5 mm). ....	69

<b>Figura 21.</b>	Diagrama esquemático da aplicação de pulsos em uma das bobinas do motor de passo. $V_{max}$ é a tensão máxima aplicada nos terminais da bobina e $t_{ap}$ é o intervalo de tempo entre pulsos aplicados.....	74
<b>Figura 22.</b>	Curva do tempo total de deslocamento do pistão ( $t_{TDP}$ ) em função da frequência de aplicação dos pulsos no motor de passo ( $f_{OP}$ ).....	76
<b>Figura 23.</b>	A influência da variação da frequência dos pulsos de compensação ( $f_c$ ) da elasticidade do ar nas vazões dos canais. As curvas representam as vazões medidas após aplicação de pulsos de compensação com $f_c = 50$ Hz (em vermelho) e $f_c = f_{OP}$ (em azul). A válvula $V_D$ foi usada neste estudo. ....	78
<b>Figura 24.</b>	Valores de viscosidade dinâmica da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E) em função da temperatura. ....	80
<b>Figura 25.</b>	Valores de densidade da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E) em função da temperatura.....	81
<b>Figura 26.</b>	Curvas de vazão da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E). A temperatura em todas as medições foi mantida em $(23 \pm 1)$ °C. ....	83
<b>Figura 27.</b>	Variação das vazões de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) em função da frequência de operação. ....	84
<b>Figura 28.</b>	Estimativa da precisão nas tomadas de volume ( $n = 5$ ) com tempos de acionamento de válvulas abaixo de um segundo. ....	86
<b>Figura 29.</b>	Curvas de pirólise e atomização para cromo (0,070 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $HNO_3$ 0,5% v/v).....	88
<b>Figura 30.</b>	Curvas de pirólise e atomização para cobre (0,012 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente.	

	As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido (HNO <sub>3</sub> 0,5% v/v).....	89
<b>Figura 31.</b>	Curvas de pirólise e atomização para ferro (0,14 ng). As temperaturas de pirólise (T <sub>P</sub> ) e atomização (T <sub>A</sub> ) e a massa do metal (m) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido (HNO <sub>3</sub> 0,5% v/v).....	89
<b>Figura 32.</b>	Curvas de pirólise e atomização para manganês (0,025 ng). As temperaturas de pirólise (T <sub>P</sub> ) e atomização (T <sub>A</sub> ) e a massa do metal (m) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido (HNO <sub>3</sub> 0,5% v/v). ....	90
<b>Figura 33.</b>	Curvas de pirólise e atomização para chumbo (0,2 ng). As temperaturas de pirólise (T <sub>P</sub> ) e atomização (T <sub>A</sub> ) e as massas dos metais (m) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido (HNO <sub>3</sub> 0,5% v/v). Modificador químico: 5µg Pd + 3 µg Mg. ....	90
<b>Figura 34.</b>	Diagrama de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 25% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina. O ponto S indica a composição ótima da microemulsão. ....	101
<b>Figura 35.</b>	Diagrama de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 50% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.....	102
<b>Figura 36.</b>	Diagrama de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 75% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.....	102
<b>Figura 37.</b>	Perfis de absorção para cobre em microemulsão preparada manualmente. a) secagem e pirólise: 30 s por etapa b) secagem e pirólise: 15 s por etapa. As curvas em vermelho e	

	azul representam as absorvâncias devidas ao analito (cobre) e aos concomitantes, respectivamente. ....	106
<b>Figura 38.</b>	Curva de calibração para manganês em meio aquoso e acidificado (0,5 % v/v HNO <sub>3</sub> ). ....	107
<b>Figura 39.</b>	Variação de $t_{Aq}$ e $t_{min}$ em função da frequência de operação ( $f_{OP}$ ). ....	110
<b>Figura 40.</b>	Microemulsões preparadas automaticamente. a) com 45 s de agitação: a homogeneização da mistura é insuficiente para alcançar transparência; b) com 60 s de agitação: a microemulsão foi formada sem necessidade de homogeneização manual. ....	112

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b>	Seqüência de pulsos para o regime de passo completo com ativação simultânea de duas bobinas. B = Bobinas do motor. Os valores 0 e 1 correspondem aos níveis lógicos dos pulsos de controle (0 = bobina desligada e 1 = bobina ligada)..	46
<b>Tabela II.</b>	Palavras de controle enviadas ao endereço 37A (entrada da porta) e palavras de controle com lógica invertida (saída da porta) Sequência de pulsos para implementação do regime de passo completo com ativação simultânea de duas bobinas. P = pinos da porta paralela; B = Bobinas do motor e C = Passos do motor. Os valores 0 e 1 correspondem aos níveis lógicos dos pulsos de controle. O pino P2 é o único que não trabalha com lógica invertida.	47
<b>Tabela III.</b>	Parâmetros operacionais do GF AAS para determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em amostras de água mineral.	52
<b>Tabela IV.</b>	Parâmetros operacionais do GF AAS para determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em microemulsões e na extração com HNO <sub>3</sub> .	53
<b>Tabela V.</b>	Tempos máximos de acionamento de válvulas ( $t_{TM}$ ) para cada frequência de trabalho do motor de passo ( $f_{OP}$ ).	76
<b>Tabela VI.</b>	Expressões matemáticas para a variação da densidade ( $\rho$ ) de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) em função da temperatura de cada fluido (na faixa de 20 – 30°C). $R^2$ = Coeficiente de correlação linear. A densidade é expressa em g mL <sup>-1</sup> e a temperatura em °C.	82
<b>Tabela VII.</b>	Expressões para as vazões nos canais de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) para cada frequência de operação ( $f_{OP}$ ). Os volumes (v) e os tempos (t) são expressos em mililitros e em segundos, respectivamente.	85

<b>Tabela VIII.</b> Estimativas dos valores máximos dos fatores de diluição automática ( <b>FD</b> ) para cada frequência de operação ( $f_{OP}$ ) e para cada tempo total máximo de acionamento de válvula ( $t_{TM}$ ). .....	87
<b>Tabela IX.</b> Programas de aquecimento para a determinação de cromo, cobre, ferro, manganês e chumbo em águas minerais por GF AAS. ....	91
<b>Tabela X.</b> Parâmetros e figuras de mérito para as curvas de calibração usadas na determinação de manganês em águas minerais e construídas com uso de soluções de calibração preparadas manual (m) e automaticamente (a). Todas as curvas obedecem a um modelo linear $y = A + Bx$ , onde <b>A</b> é o coeficiente linear e <b>B</b> é o coeficiente angular. $R^2$ é o coeficiente de correlação linear. Foram sempre feitas três medidas de cada solução preparada. ....	93
<b>Tabela XI.</b> Parâmetros operacionais selecionados para análise de amostras de água mineral. $f_{OP}$ = frequência de operação; $f_c$ = frequência de compensação; <b>FD</b> = fator de diluição; $t_{min}$ = tempo mínimo de acionamento de válvulas e <b>VP</b> = velocidade de processamento. ....	95
<b>Tabela XII.</b> Tempos de acionamento das válvulas de diluente ( $t_D$ ) e de solução de calibração de trabalho ( $t_P$ ) e as concentrações das soluções de calibração preparadas automaticamente ( $C_{Mn}$ ). ....	96
<b>Tabela XIII.</b> Determinação de manganês em dez amostras de água mineral de diferentes marcas realizadas através do uso de soluções de calibração preparadas manual e automaticamente ( $n = 5$ ). O volume amostrado foi sempre 20 $\mu$ L. As concentrações do metal e os desvios-padrão são expressos em $\mu$ g $L^{-1}$ . ....	97
<b>Tabela XIV.</b> Volumes de álcool necessários para atingir a transparência da mistura. Os volumes de água, amostra e surfactante foram de 4,0, 5,0 e 1,5 mL respectivamente. ....	100

<b>Tabela XV.</b> Programa de aquecimento para a determinação de cromo, cobre, ferro, manganês e chumbo em microemulsões por GF AAS. ....	105
<b>Tabela XVI.</b> Limite de detecção ( <b>LOD</b> ), limite de quantificação ( <b>LOQ</b> ) e massa característica ( <b>m<sub>o</sub></b> ) para a determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em gasolina. Modificador químico para chumbo: 0,05% Pd + 0,03% Mg. ....	107
<b>Tabela XVII.</b> Resultados das determinações de metais em amostras-teste de gasolina obtidas com o método de extração ácida (EA) e com as análises feitas em microemulsões (ME) preparadas manualmente .....	108
<b>Tabela XVIII.</b> Configurações de tempo para preparação de microemulsões sem adição de analito. <b>t</b> = tempo (expresso em s); <b>v</b> = volume amostrado (expresso em $\mu\text{L}$ ); D, A, P e E = canais de diluente (ou branco), amostra, solução de calibração e mistura emulsificante, respectivamente. ....	111
<b>Tabela XIX.</b> Parâmetros operacionais para análise de gasolina. <b>t<sub>Ag</sub></b> = tempo de agitação; <b>VP</b> = velocidade de processamento; <b>f<sub>OP</sub></b> e <b>f<sub>C</sub></b> = frequências de operação e de compensação, respectivamente. ....	111
<b>Tabela XX.</b> Medidas das absorbâncias integradas das microemulsões preparadas de forma manual (m) e automática (a). As estimativas dos desvios padrão são relativas a 3 replicatas de uma microemulsão e 3 medidas de cada replicata. ....	114

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AM</b>	Agitador magnético
<b>APDC</b>	Pirrolidino ditiocarbamato de amônio (do inglês: ammonium pyrrolidin dithiocarbamate)
<b><math>C_A^0</math></b>	Concentração do analito na amostra
<b>CCM</b>	Circuito de controle do motor de passo
<b>CM</b>	Câmara de mistura
<b>Co-Ts</b>	Co-tensoativo
<b><math>C_P(i)</math></b>	Concentração da i-ésima solução de calibração
<b><math>C_P^0</math></b>	Concentração do analito na solução padrão de trabalho
<b>DLAAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com diodo laser (do inglês: diode laser atomic absorption spectrometry)
<b>DPR</b>	Desvio-padrão relativo
<b>DTPA</b>	Ácido dietilditiofosfórico (do inglês: dithiophosphoric acid)
<b>EDXRFS</b>	Espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva (do inglês: energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy)
<b>ET AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: electrothermal atomic absorption spectrometry)
<b>F AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: flame atomic absorption spectrometry)
<b><math>f_c</math></b>	Frequência dos pulsos de compensação
<b>FD</b>	Fator de diluição
<b>FIA</b>	Análise por injeção em fluxo (do inglês: flow injection analysis)
<b><math>f_{OP}</math></b>	Frequência de operação do motor de passo
<b>GF AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês: graphite furnace atomic absorption spectrometry)
<b>HLB</b>	Balanço hidrofílico/lipofílico (do inglês: hydrophilic/lipophilic balance)

<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: high performance liquid chromatography)
<b>ICP MS</b>	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: inductively coupled plasma mass spectroscopy)
<b>ICP OES</b>	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente Acoplado (do inglês: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
<b>IUPAC</b>	União Internacional para Química Pura e Aplicada (do inglês: International Union for Pure and Applied Chemistry)
<b>LOD</b>	Limite de detecção (do inglês: limit of detection)
<b>LOQ</b>	Limite de quantificação (do inglês: limit of quantification)
<b>m<sub>0</sub></b>	Massa característica
<b>MC</b>	Microcomputador
<b>MCFA</b>	Análise em Fluxo por Multicomutação (do inglês: Multicommutation in Flow Analysis)
<b>ME</b>	Microemulsão
<b>MP</b>	Motor de Passo
<b>MSFA</b>	Análise em fluxo monossegmentado (do inglês: monosegmented flow analysis)
<b>n<sub>TP</sub></b>	Número total de pulsos
<b>O/W</b>	Óleo em água (do inglês: oil in water)
<b>P<sub>0</sub></b>	Pressão interna da câmara
<b>P<sub>atm</sub></b>	Pressão atmosférica
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>P<sub>vap</sub></b>	Pressão de vapor dos fluidos
<b>Q</b>	Vazão
<b>R<sub>0</sub></b>	Resposta analítica da amostra antes da adição de analito
<b>R<sub>A</sub></b>	Resposta analítica da amostra
<b>R<sub>A</sub><sup>D</sup></b>	Resposta analítica da amostra diluída

<b>R<sub>P</sub>(i)</b>	Resposta analítica da i-ésima solução de calibração
<b>SANS</b>	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (do inglês: small angle neutron scattering)
<b>SAXS</b>	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (do inglês: small angle X-ray scattering)
<b>SFA</b>	Análise em fluxo segmentado (do inglês: segmented flow analysis)
<b>SIA</b>	Análise por injeção seqüencial (do inglês: sequential injection analysis)
<b>STPF</b>	Forno plataforma com temperatura estabilizada (do inglês: stabilized temperature platform furnace)
<b>t<sub>A</sub></b>	Tempo de acionamento da válvula de amostra
<b>t<sub>ag</sub></b>	Tempo de agitação
<b>t<sub>ap</sub></b>	Tempo entre pulsos
<b>t<sub>aq</sub></b>	Tempo de fase aquosa
<b>TCM</b>	Tricarbonil ciclopentadienil manganês
<b>t<sub>DP</sub></b>	Tempo total de deslocamento do pistão
<b>t<sub>E</sub></b>	Tempo de acionamento da válvula da mistura emulsificante
<b>t<sub>H</sub></b>	Tempo de acionamento da válvula de água
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>t<sub>min</sub></b>	Tempo mínimo de acionamento de válvulas
<b>TMM</b>	Tricarbonil metilciclopentadienil manganês
<b>t<sub>P</sub></b>	Tempo de acionamento da válvula de solução de calibração
<b>Ts</b>	Tensoativo
<b>t<sub>T</sub></b>	Tempo total de acionamento de válvulas
<b>t<sub>TE</sub></b>	Tempo total de enchimento da câmara
<b>t<sub>TM</sub></b>	Tempo total máximo de acionamento de válvulas
<b>UV-VIS</b>	Ultra-violeta-Visível

<b>V</b>	Válvulas solenóides
<b>VP</b>	Velocidade de processamento
<b>v<sub>max</sub></b>	Volume máximo de trabalho da câmara de mistura
<b>v<sub>T</sub></b>	Volume total de trabalho
<b>W/O</b>	Água em óleo (do inglês: water in oil)

## RESUMO

O desenvolvimento de analisadores em fluxo e o monitoramento contínuo de alguns processos químicos levaram ao surgimento de sistemas cada vez mais baratos e simplificados com potencial para miniaturização. Para estes propósitos, o uso de sistemas em fluxo pode ser uma atraente alternativa. Dentre estes sistemas, os analisadores fluxo-batelada (FBA) foram aplicados com sucesso na implementação de vários procedimentos analíticos, como: titulações, pré-tratamento de amostras, adição de analito e análises “*screening*”. Apesar de suas características favoráveis, os analisadores FBA previamente propostos usam bombas peristálticas na propulsão dos fluidos. O uso destas bombas pode elevar os custos do analisador e tornar inviável sua miniaturização devido às grandes dimensões dos modelos mais vendidos no mercado. Para superar estes inconvenientes, é proposto neste trabalho um analisador de baixo custo, compacto e com propulsão pneumática de fluidos. Este sistema faz uso de uma bomba-pistão “*labmade*” provida de um motor de passo conectado mecanicamente a um pistão metálico e controlada por microcomputador, acoplada a uma câmara de mistura adaptada. O analisador proposto foi aplicado na preparação automática de soluções de calibração para determinação de manganês em águas minerais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Para fins de comparação, foram preparados dois conjuntos de soluções de calibração, de forma manual e automática (cinco para cada método de preparação), para a construção das curvas de calibração. Não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos com a aplicação de um teste estatístico (*t-student*) para um nível de confiança de 95%. Os desvios-padrão dos procedimentos manual e automático foram sempre menores ou iguais a  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , com capacidade de processar até 80 soluções de calibração por hora. Depois de verificada sua viabilidade de uso, o analisador foi aplicado também na análise de amostras de gasolina usando microemulsões no pré-tratamento desta amostra para determinação de cobre também por GF AAS. Após a realização de estudos e ensaios acerca das microemulsões desenvolvidas para este trabalho, e da otimização dos parâmetros operacionais do analisador, foram realizadas as análises das amostras de gasolina pré-tratadas automaticamente. Mesmo com os problemas apresentados na análise das microemulsões preparadas de forma automática, foi verificada a aplicabilidade do analisador desenvolvido para preparação de soluções de calibração e preparação de microemulsões em linha, com versatilidade, simplicidade, robustez, flexibilidade, sem a pulsação característica do bombeamento peristáltico e custos operacionais baixos foi demonstrada. Além disso, este sistema pode ser também utilizado em análises *in situ*, pois, devido a suas pequenas dimensões, pode se tornar portátil depois de simples adaptações.

**Palavras-chave:** Fluxo-batelada, GF AAS, microemulsões, manganês, cobre, análise de água mineral, análise de gasolina.

# ABSTRACT

The development of flow analyzers and continuous monitoring of some chemical processes have led to the design of flow manifolds more cheap and simplified, with potential for miniaturization. For these purposes, the use of flow systems seems to be an attractive option. Among these systems, the Flow-batch analyzers (FBA) were applied with success in the implementation of several analytical procedures, such as: titrations, sample pre-treatment, analyte addition and screening analysis. Despite their favorable characteristics, the FBA analyzers previously proposed make use of peristaltic pumps for the fluids propulsion. The use of these pumps can elevate the analyzer costs and may become unfeasible its miniaturization due to the great dimensions of the models commercially available. To overcome these drawbacks, it is proposed in this work a low cost, compact based on pneumatic propulsion of the fluids. This system makes use of a lab made piston-pump, which consists of a stepper motor mechanically connected to a metallic piston and controlled by microcomputer, coupled to an adapted mixing chamber. The proposed analyzer was applied to the automatic preparation of calibration solutions for manganese determination in mineral waters for graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). For comparison ends, two sets of calibration solutions (four points each) were prepared, manually and automatically, resulting in the construction of five calibration curves, for each preparation method used. Significant statistical differences among the results were not observed by the application of a statistical test (*t-student*) for a 95% confidence level. The standard deviations of the manual and automatic procedures were always smaller or equal to  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , with capacity to process up to 80 calibration solutions  $\text{h}^{-1}$ . After the verification of its use viability, the proposed analyzer was also applied to gasoline sample analysis using a pre-treatment based on microemulsions of this sample for copper determination by GF AAS. After the accomplishment of studies and assays regarding to the microemulsions developed for this work, and optimization of the analyzer operational parameters, the analysis of the gasoline samples pre-treated automatically. Even with the problems presented in the analysis of the microemulsions automatically prepared, it was verified the applicability of the developed analyzer for on line preparation of calibration solutions and microemulsions, with versatility, simplicity, flexibility, robustness, without the characteristic peristaltic pumping pulsation and low operational costs was demonstrated. Moreover, this system can also be used for *in situ* analyses, because, due to their small dimensions, it can become portable after simple adaptations.

**Keywords:** Flow-batch, GF AAS, microemulsions, manganese, copper, mineral water analysis, gasoline analysis.

# CAPÍTULO 1

“Sábio é o homem que chega a ter consciência da sua ignorância.”  
*Apparício Torelli, Barão de Itararé*

## 1. Introdução

### 1.1. Analisadores Automáticos

A crescente necessidade de obter cada vez mais rapidamente e com confiabilidade as informações analíticas provenientes de amostras clínicas, ambientais e industriais nas quais vários analitos são determinados em concentrações muito baixas, influenciou fortemente o desenvolvimento da química analítica instrumental moderna. Um dos fatores que contribuíram para isto, além da evolução tecnológica dos instrumentos no último século, foi a busca da minimização da interação humana nos laboratórios de análise<sup>[1]</sup>. Com a complexidade das amostras e dos procedimentos analíticos, aumentam também os riscos de ocorrência de erros operacionais, exigindo habilidade e experiência do operador. A automação de procedimentos analíticos e o desenvolvimento de analisadores automáticos tornam possível a superação destes inconvenientes. Estes analisadores, os quais outrora apresentavam configurações com controle bastante complexo, hoje são quase que completamente gerenciados por computadores e/ou microcontroladores, sendo conseqüentemente, independentes do erro inserido pelo analista. Porém, quando a composição das amostras varia significativamente, estes procedimentos podem apresentar falhas, introduzindo erros nas análises devido à incapacidade de correção e/ou compensação dos programas de gerenciamento. Desta forma, o analista deve aplicar seu conhecimento acerca dos processos envolvidos nas análises que estão sendo executadas, para que possa verificar a

consistência e confiabilidade destas determinações, através da detecção das possíveis fontes de erro e de imprecisão.

Os recentes avanços na área de instrumentação e das técnicas analíticas possibilitaram a análise de matrizes complexas (biológicas, ambientais e geológicas) com velocidade e confiabilidade satisfatórias. Porém, as etapas que consomem mais tempo nas análises e durante as quais os erros podem ser introduzidos, são o pré-tratamento da amostra e a preparação das soluções de calibração. A grande maioria dos procedimentos de pré-tratamento da amostra e de preparação de soluções de calibração ainda são executados de forma manual. Assim, a minimização da intervenção humana nestas etapas morosas e cansativas é obviamente de grande interesse, particularmente, quando há um grande número de amostras a serem analisadas. Isto torna o desenvolvimento e implementação de analisadores automatizados para pré-tratamento de amostras e preparação de soluções de calibração uma interessante e promissora área de estudo.

Estes analisadores, de maneira geral, podem ser divididos em quatro grandes grupos: robotizados, em batelada, em fluxo e em fluxo-batelada, os quais serão descritos e discutidos nas seções seguintes.

### **1.1.1. Analisadores Automáticos Robotizados**

Os analisadores robotizados são caracterizados por apresentar partes mecânicas rigorosamente controladas eletronicamente, como um braço mecânico (robô), por exemplo, para execução de operações analíticas. Sua estrutura mecânica complexa, sua baixa taxa de amostragem e seu elevado custo de aquisição e manutenção podem ser inconvenientes restritivos ao seu uso em análises automáticas, principalmente em análises de rotina. Entretanto, devido à suas

características, apresentam uma significativa importância na implementação de procedimentos analíticos, onde algumas das substâncias processadas apresentam risco de explosão quando manipuladas diretamente pelo operador (materiais instáveis como explosivos) ou emitem radiação ionizante.

### **1.1.2. Analisadores Automáticos em Batelada**

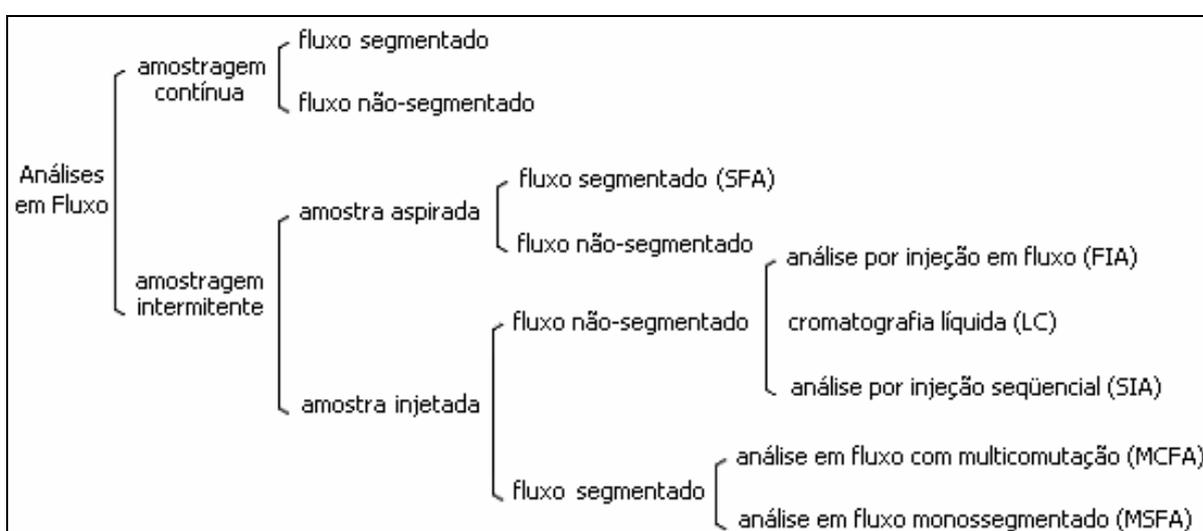
Estes analisadores são bem conhecidos e explorados desde o início do século XX<sup>[2]</sup>. Eles são caracterizados principalmente pela necessidade do uso de um recipiente de processamento para cada amostra, pela adição de reagentes usando uma bureta ou seringa automática e subsequente homogeneização com agitação magnética. Embora possibilitem a automação de análises com grande precisão e exatidão, a cada determinação é necessário que o recipiente de amostra seja substituído ou esvaziado e lavado, acarretando uma redução significativa da velocidade analítica. Além disto, assim como os analisadores robotizados, estes analisadores apresentam configurações físicas complexas, sendo compostos por muitas partes móveis e pouca versatilidade, elevando seu custo de aquisição e manutenção e conseqüentemente, o custo da análise.

### **1.1.3. Analisadores Automáticos em Fluxo**

O primeiro analisador automático em fluxo foi proposto por Skeggs<sup>[3]</sup>, empregando a técnica de análise em fluxo segmentado (do inglês: *Segmented Flow Analysis*, SFA). Neste analisador, alíquotas de amostra e reagente(s) são aspiradas de forma seqüencial e intercaladas por bolhas de ar. Um fluido carregador inerte transporta as zonas de amostra e reagente formadas até a unidade de detecção. As

bolhas de ar devem ser eliminadas antes de atingir o detector para evitar a produção de sinais espúrios, isto se dá através do uso de um desborbulhador.

Várias outras técnicas de análise em fluxo têm sido desenvolvidas para construção de analisadores automáticos. Em 2002, Zagatto e colaboradores<sup>[4]</sup> apresentaram uma classificação simplificada dos métodos de análise em fluxo, como pode ser visto na **Figura 1**.



**Figura 1.** Classificação dos métodos de análise em fluxo segundo a IUPAC.

O principal critério para classificação destes métodos foi baseado no tipo de amostragem envolvida, assim, estes métodos podem ser divididos em dois grandes grupos:

- *Análise com amostragem contínua: aqui as amostras são inseridas no percurso analítico através de bombeamento contínuo, consumindo quantidades relativamente grandes de amostra;*
- *Análise com amostragem intermitente: alíquotas das amostras são injetadas no sistema através do enchimento de uma alça de amostragem. Nesta forma de amostragem, as amostras estão sempre retornando a seus recipientes.*

As diferentes combinações de características como o tipo de confluência, bombeamento/aspiração de amostras e reagentes e sua segmentação definem as peculiaridades de cada método, dentre os quais, até mesmo alguns que não são citados nesta classificação, serão discutidos nas seções seguintes.

#### **1.1.3.1. Análise em Fluxo Não-Segmentado**<sup>[5-9]</sup>

Nesta técnica a amostra e o(s) reagente(s) são transportados em direção à unidade de detecção na forma de um bombeamento em fluxo contínuo, sem segmentação por bolhas de ar.

#### **1.1.3.2. Análise por Injeção em Fluxo**<sup>[10-20]</sup>

A análise por injeção em fluxo (do inglês: *Flow Injection Analysis*, FIA) foi introduzida por Ruzicka e Hansen<sup>[10]</sup> na década de 70. Os analisadores FI são baseados na injeção de uma amostra líquida em uma corrente contínua e não-segmentada de um fluido carregador adequado com a subsequente detecção do analito. Com este tipo de analisador é possível implementar análises com alta velocidade analítica, baixo consumo de amostras e reagentes e grande versatilidade.

#### **1.1.3.3. Análise por Injeção Seqüencial**<sup>[21-23]</sup>

Proposta por Ruzicka e Marshall<sup>[21]</sup>, a análise por injeção seqüencial (do inglês: *Sequential Injection Analysis*, SIA) caracteriza-se pela aspiração em uma seqüência adequada de alíquotas de amostras e reagentes para uma câmara de reação e, depois, o fluxo é invertido e o produto (amostra e reagentes) é transportado por um fluido carregador para o detector. Esta técnica foi desenvolvida

com base nos analisadores FI com o objetivo de melhorar o desempenho analítico destes analisadores em termos de versatilidade e flexibilidade.

#### **1.1.3.4. Análise em Fluxo Monossegmentado**<sup>[24-27]</sup>

A análise em fluxo monossegmentado (do inglês: *Monosegmented Flow Analysis*, MSFA) foi proposta por Pasquini e Oliveira<sup>[24]</sup>. Nesta técnica, amostra e reagentes são inseridos seqüencialmente no caminho analítico entre duas bolhas de ar e transportados para o detector usando um fluido carregador inerte.

#### **1.1.3.5. Análise em Fluxo com Multicomutação**<sup>[28-31]</sup>

Em meados da década de 90, Reis et al.<sup>[28]</sup> propuseram a técnica de Análise em Fluxo com Multicomutação (do inglês: *Multicommutation in Flow Analysis*, MCFA). Nesta técnica, a amostra e os reagentes são inseridos em um fluido carregador de forma binária, isto é, são inseridos no percurso analítico em uma seqüência onde ora é inserida a amostra e ora é inserido o reagente, de forma cíclica formando zonas reacionais. É geralmente implementada com o uso de dispositivos de comutação discretos, como válvulas solenóides de três vias.

#### **1.1.3.6. Analisadores em Fluxo-Batelada**<sup>[32-41]</sup>

Recentemente, Araújo e colaboradores<sup>[31]</sup> vem desenvolvendo analisadores fluxo-batelada para implementação de diversos procedimentos e métodos de análise química tais como: titulações<sup>[31-33]</sup>, pré-tratamento da amostra para ajustá-la ao pH<sup>[32, 34]</sup> ou à salinidade<sup>[35]</sup> adequada do meio de análise, adições de analito<sup>[36, 37]</sup>, preparação de soluções multicomponentes para calibração multivariada<sup>[38, 39]</sup> e em análises *screening*<sup>[40]</sup>.

O transporte dos reagentes e das amostras e o monitoramento do sinal analítico ocorrem de forma similar aos analisadores automáticos em fluxo apresentados anteriormente. Já o processamento da amostra é realizado em uma câmara antes de ser submetida à detecção, tal como nos analisadores em batelada. Essa combinação de características intrínsecas dos analisadores em fluxo (alta velocidade analítica, baixo consumo de amostra e reagentes, baixo custo de montagem e facilidade de automatização) e dos analisadores em batelada (universalidade de aplicações, robustez e versatilidade) fornece ao analisador fluxo-batelada, figuras de mérito como: altas precisão e velocidade analítica, baixo custo por análise, baixo consumo, manipulação e contaminação de reagentes e amostras e geração de pouco resíduo para o meio ambiente. De maneira geral, os analisadores fluxo-batelada apresentam as seguintes características:

- *Usam válvulas solenóides de três vias para direcionar os fluidos e uma câmara para mistura e/ou reação, permitindo que procedimentos como: preparação de soluções de calibração, adições de analito, exploração de gradientes de concentração, etc., possam ser implementados, tornando esses sistemas simples e com baixo custo de manutenção;*
- *Funcionam sob controle via microcomputador garantindo grande precisão nos tempos de acionamento das válvulas e conseqüentemente, nos volumes dos fluidos adicionados na câmara;*
- *As adições das alíquotas de amostra, reagentes, soluções de calibração, tampão, diluentes, indicadores, etc., no interior da câmara aberta são feitas em fluxo, usando um processo de multicomutação simultânea e/ou seqüencial das válvulas dos fluidos de acordo com o procedimento analítico em estudo;*

- *A amostra é processada em batelada, assim, as medidas podem ser realizadas com grande sensibilidade, pois os equilíbrios físicos e químicos inerentes ao processo analítico podem ser atingidos com ou sem a ocorrência de dispersão e/ou diluição da amostra;*
- *A medida do sinal analítico pode ser feita em fluxo ou em fluxo interrompido (stopped flow), podendo também ser realizada diretamente na câmara aberta;*
- *Apresenta grande facilidade para automatização de métodos clássicos bem estabelecidos quando comparado com outros analisadores em fluxo;*
- *Oferecem muita flexibilidade à aplicação de várias metodologias, as quais podem ser modificadas de forma conveniente para um determinado tipo de amostra. Por exemplo, pode-se trabalhar em uma faixa muito ampla de concentração, mudando apenas os parâmetros operacionais em seus softwares de controle;*
- *São analisadores muito versáteis (caráter multitarefa) porque, sem alterar as configurações físicas do sistema, permitem, modificando apenas o software de controle, a implementação de diferentes processos analíticos;*
- *Permitem a implementação de técnicas baseadas em exploração de gradientes de concentração linear ou não linear das amostras e/ou dos reagentes;*
- *Assim como nos analisadores monossegmentados, as amostras podem residir no analisador por longos períodos de tempo sem comprometimento significativo da velocidade analítica, tornando-os adequados para implementação de procedimentos analíticos envolvendo reações de cinética lenta;*

- *A associação das vantagens intrínsecas dos sistemas discretos (“batch”) e dos analisadores em fluxo, conferem a estes analisadores um caráter de universalidade de aplicações, pois, qualquer procedimento pode, em princípio, ser implementado usando este tipo de analisador.*

Entretanto, mesmo apresentando diversas vantagens e boas figuras de mérito, os analisadores fluxo-batelada que utilizam bomba peristáltica na propulsão dos fluidos estão sujeitos a alguns inconvenientes, tais como:

- *O bombeamento da amostra é obrigatório e isto provoca um aumento nos tempos de troca de amostra e de limpeza de seu canal. Neste caso a amostra deve ser bombeada através dos tubos de condução de sua válvula de comutação até que estes estejam completamente vazios;*
- *A alteração das propriedades físicas dos tubos de bombeamento, com o uso diário, exige a realização de calibrações dos parâmetros de vazão dos sistemas em curtos períodos de tempo;*
- *A pulsação causada pelo movimento dos roletes é uma desvantagem que pode trazer sérias implicações quando o operador necessitar usar tempos de acionamento de válvulas menores que um segundo. A pulsação da bomba pode propiciar problemas na reprodutibilidade dos volumes inseridos na câmara e ter grande influência na precisão em determinações de analitos em baixos níveis de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );*
- *O volume morto é estritamente dependente do comprimento da conexão entre a válvula e o interior da câmara de mistura, devendo este ser o menor possível;*

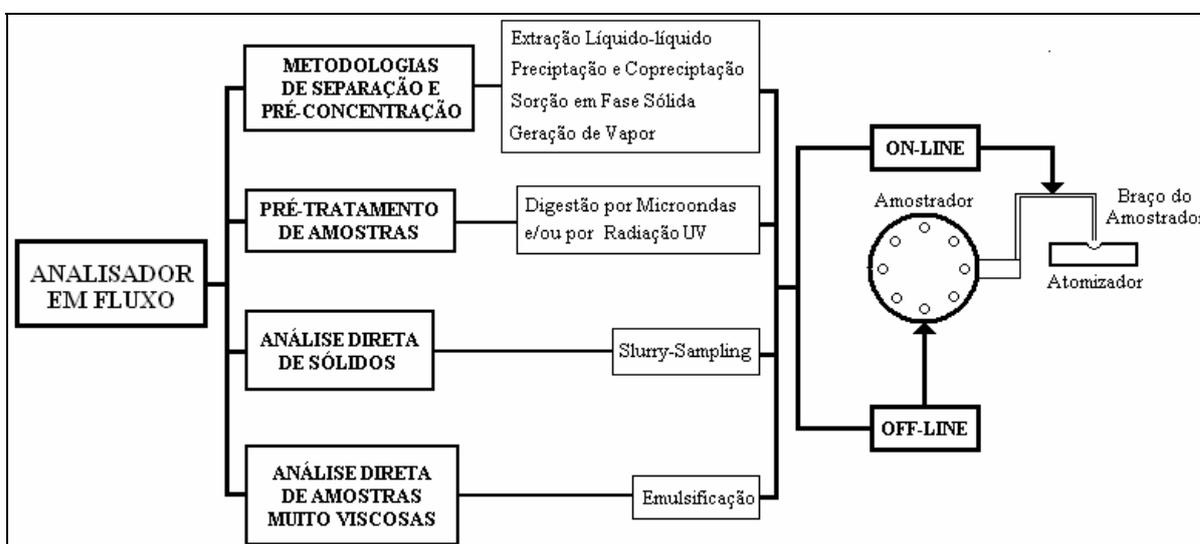
- *O custo de aquisição e manutenção de uma bomba peristáltica, dependendo de suas características e de seu fabricante, pode ser elevado, tornando o sistema analítico oneroso.*

## **1.2. Automação em GF AAS**

A complexidade das amostras reais faz com que sua introdução direta em analisadores em fluxo seja difícil de se conseguir na prática. Desta forma, a manipulação de amostras com alta viscosidade, suspensões coloidais e com grande quantidade de material particulado, por exemplo, pode ser, a princípio, considerada incompatíveis com técnicas de análise em fluxo. Contudo, a evolução dos analisadores FI tem permitido a implementação de procedimentos automáticos para o tratamento adequado de cada tipo de matriz e sua subsequente análise com rapidez e grande confiabilidade. A característica modular destes analisadores promove um melhor gerenciamento dos fluidos, de tal forma que matrizes que requerem um pré-processamento moroso e de difícil execução quando implementado manualmente, possam ser processadas em linha com grande repetibilidade e baixo consumo de amostras e reagentes.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*, ET AAS) tem sido bastante explorada na análise elementar de diversos tipos de matrizes. Isso ocorre devido à sua alta seletividade, sensibilidade, limites de quantificação apropriados para determinação de metais em níveis de traços e ultratraços e seu baixo custo operacional quando comparada a técnicas de detecção espectrométricas mais sofisticadas. Com o crescente aumento da demanda de análises por ET AAS em especial a GF AAS (do inglês: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, GF

AAS) surgiu a necessidade de automatizar algumas operações preliminares à detecção. O desenvolvimento de analisadores FI acoplados a GF AAS tem promovido de forma bem sucedida a parcial ou completa automação de procedimentos como: precipitação e co-precipitação<sup>[41-43]</sup>, pré-concentração<sup>[44-46]</sup>, digestão assistida por microondas<sup>[42, 47, 48]</sup> e emulsificação<sup>[49]</sup>. O diagrama mostrado na **Figura 2** ilustra a ampla gama de procedimentos analíticos (on-line e off-line) implementados pelo uso de analisadores FI acoplados a ET AAS<sup>[50]</sup>.



**Figura 2.** Representação esquemática dos procedimentos analíticos implementados com o uso de analisadores FI acoplados a ET AAS<sup>[50]</sup>.

Entretanto, as diferenças entre os modos de amostragem deste tipo de atomizador (amostragem discreta), onde os volumes de uma amostra-teste podem ser amostrados manualmente (com o uso de uma micropipeta) ou automaticamente (por meio de um amostrador automático) e dos analisadores FI (amostragem em fluxo) devem ser levadas em conta. Mesmo com o grande sucesso destas aplicações em ET AAS, é importante ressaltar que o acoplamento entre um analisador FI e um espectrômetro com forno de grafite não é uma operação de simples execução, principalmente nos instrumentos modernos, os quais são

projetados de forma que o uso de outros acessórios e equipamentos acoplados ao espectrômetro torne-se desnecessário. Na literatura, são descritos analisadores com diferentes níveis de automação, os quais são projetados de acordo com o tipo de procedimento empregado e da amostra.

Um procedimento semi-automático para determinação de ultratraços de bismuto em aços e ligas metálicas foi proposto por Borba da Silva et al.<sup>[51]</sup> Neste caso, a amostra foi introduzida manualmente com um injetor proporcional e o analito era retido em carvão ativado na forma de um complexo do ácido dietilditiofosfórico (do inglês: Dithiophosphoric Acid, DTPA). A comunicação entre o sistema FI e o forno de grafite foi feita através dos copos de amostragem do instrumento. Outros analisadores com baixo nível de automação foram propostos<sup>[52, 53]</sup>, entretanto, apresentavam algumas limitações como:

- *Difícil controle da introdução do capilar de transferência na abertura do dosador do tubo de grafite;*
- *Apenas uma fração do eluato poderia ser introduzida no forno usando a técnica “zone sampling”, o que exigia a constante atenção do analista.*

Para superar estas limitações, outros sistemas semi e totalmente automatizados têm sido propostos. Burguera et al.<sup>[42]</sup> desenvolveram um sistema FI automatizado em linha para digestão assistida por microondas de amostras de sangue e soro; dissolução do precipitado do analito em um reator dotado de uma malha para retenção do precipitado; introdução do modificador químico e a retenção de uma parte da amostra em um capilar do braço de amostragem para introdução de volumes no atomizador por meio de deslocamento de ar gerado por um injetor controlado por tempo.

Apesar do sucesso nas aplicações, alguns dos analisadores descritos na literatura fazem uso de duas bombas peristálticas<sup>[54, 55]</sup> e até mesmo dois microcomputadores<sup>[56, 57]</sup>. Desta forma, pode-se considerar que estes sistemas perdem nos critérios simplicidade, custo de aquisição, versatilidade e flexibilidade, mesmo levando em consideração a complexidade dos procedimentos envolvidos em cada caso. Além disso, grande parte dos sistemas citados na literatura utiliza uma configuração na qual a zona reacional é levada diretamente ao forno para aquisição de dados (em linha), o que exige sistemas para transferência de líquidos bem calibrados para evitar erros na amostragem.

Levando em consideração todos os inconvenientes provenientes do acoplamento de sistemas FI a unidades de detecção baseados em ET AAS (em especial a GF AAS), pode-se afirmar que uso de analisadores em fluxo-batelada é uma atraente alternativa para a preparação de misturas de calibração e pré-tratamento das amostras para este tipo de detecção, devido a suas características.

### **1.3. Estudo de Casos**

#### **1.3.1. Análise de Amostras Aquosas e Não-Aquosas**

Esta estratégia será aplicada à análise de dois tipos de amostras com matrizes bem distintas entre si. Primeiramente, o analisador desenvolvido será usado para determinar metais pesados em água mineral, uma matriz muito simples e que servirá de plataforma de testes para otimização de vários parâmetros operacionais. Posteriormente, será aplicado em amostras de gasolina, também para determinação de metais, por apresentar uma matriz mais complexa que a água mineral. Nos dois casos, será usada a GF AAS como técnica de detecção. Para a quantificação dos analitos presentes nas amostras será utilizada a técnica da curva

de calibração. No caso das amostras de gasolina, a estabilização dos metais presentes nesta amostra será feita através do uso de microemulsões.

Serão abordados e discutidos nas seções seguintes, os aspectos relevantes acerca da análise automatizada de águas minerais e de gasolina.

### **1.3.1.1. Determinação de Metais em Amostras de Água Potável**

No Brasil, para que uma marca de água mineral possa ser comercializada, é necessário que este produto esteja dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pelos órgãos de controle competentes. Segundo a legislação vigente<sup>[58]</sup>, a água utilizada para consumo humano deve apresentar parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, iguais ou inferiores aos valores máximos permitidos. Para alguns metais pesados como cádmio, chumbo e mercúrio, concentrações maiores que 0,005; 0,01 e 0,001 mg L<sup>-1</sup>, destes metais, respectivamente, são consideradas danosas à saúde humana. Há uma maior tolerância para outros metais como o ferro, o manganês e o cobre, (0,3; 0,1 e 2 mg/L, respectivamente), espécies metálicas que têm participação em alguns processos metabólicos no organismo.

Por se tratar de uma amostra muito simples, a investigação da presença de metais neste tipo de amostra faz uso de poucos procedimentos de pré-tratamento. Em geral, quando os níveis dos metais estão abaixo do limite de detecção (ultra-traços), recorre-se ao uso de métodos de pré-concentração. Vários trabalhos têm sido relatados na literatura fazendo uso de analisadores automáticos para implementação destes métodos.

Recentemente, Fernandez e colaboradores<sup>[44]</sup> desenvolveram um analisador em fluxo para determinação de cádmio em nível de ultra-traços em

amostras de águas naturais. Neste sistema, as válvulas solenóides e a bomba peristáltica são acionadas por relés, os quais, por sua vez, são controlados através da porta serial de um microcomputador. O acoplamento do analisador ao forno de grafite foi feito através da conexão de uma das válvulas do sistema, onde uma de suas entradas foi acoplada à seringa do autoamostrador do instrumento e sua saída foi conectada às microcolunas de pré-concentração. Entretanto, mesmo apresentando uma configuração física dotada de poucos dispositivos de controle de fluxo, a baixa velocidade analítica (cerca de 5 amostras  $h^{-1}$ ) proporcionada pelo excessivo número de etapas analíticas necessárias, torna esta proposta pouco atraente para análises de rotina.

Nielsen e Hansen<sup>[54]</sup> descrevem a determinação de Cr(VI) em água para consumo humano através da reação on-line com pirrolidino ditiocarbamato de amônio (do inglês: *Ammonium Pyrrolidin Dithiocarbamate*, APDC) e subsequente formação do complexo de Cr(VI)-PDC. O transporte do segmento do eluente e sua introdução sobre a plataforma do forno de grafite são feitos por meio de um tubo de transferência montado sobre um braço mecânico operado manualmente. O analisador FI usado é composto por uma válvula com oito vias e duas bombas peristálticas, totalmente controlados por microcomputador. Apesar do sucesso na determinação de Cr(VI) em água, este sistema apresenta uma configuração física complexa, o que acarreta a elevação dos custos de implementação deste analisador.

Utilizando um sistema FI com uma configuração bem mais complexa e número significativamente grande de etapas analíticas envolvidas, Burguera e colaboradores<sup>[59]</sup> determinaram silício total e dissolvido em águas de rio e de torneira.

Um método muito mais simples foi proposto por Gil et al.<sup>[60]</sup> para especiação e pré-concentração de cromo em água para consumo humano. Apresenta uma simplicidade notável, tanto em sua configuração física, como em sua operacionalidade.

Entretanto, nos sistemas FI de um modo geral, caso haja necessidade de determinar um outro analito presente em amostra, o sistema deve ser planejado novamente parcial ou totalmente para se adequar às novas condições de análise, o que limita e compromete a versatilidade e flexibilidade destes analisadores.

### **1.3.1.2. Determinação de Metais em Petróleo e Derivados**

O petróleo bruto e seus derivados podem conter quantidades significativas de metais, os quais podem ocorrer como precipitados sob a forma de óxidos, de sulfetos ou na forma metálica. Podem ainda se encontrar complexados por haletos ou por compostos orgânicos oriundos tanto do meio aquoso como dos próprios constituintes do petróleo. Em derivados de petróleo como a gasolina e o querosene, obtidos no processo de refino, os metais também podem ser originados a partir de espécies metálicas voláteis formadas durante o processo de destilação ou por contaminação durante o processo de refinamento.

A presença de espécies metálicas como Ag, As, Pb, Ni, Ba, Sn, V, etc., é comum em amostras de petróleo bruto e seus derivados. Entre estes metais, o vanádio e o níquel apresentam grande importância analítica devido às altas concentrações, (cerca de 1000 e 250  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente) e suas propriedades catalíticas<sup>[61]</sup>. Metais como o bário e o cálcio podem ser adicionados para atuar como anticorrosivos ou dispersantes<sup>[61]</sup>.

Vários estudos têm mostrado que alguns metais participam como catalisadores em reações de oxidação em misturas de hidrocarbonetos, prejudicando sua estabilidade térmica e seu posterior uso como combustível. As concentrações destes metais devem ser baixas o suficiente para que não ocorra uma rápida degradação da estabilidade da mistura combustível. Outros aspectos referentes à presença de metais em petróleo e seus derivados, dizem respeito à sua ação corrosiva nas tubulações e nos equipamentos das refinarias<sup>[69]</sup>, além de atuarem como inibidores (em especial o vanádio) nos processos catalíticos empregados no refino do petróleo<sup>[62,63]</sup>.

Sendo assim, o conhecimento prévio da presença e do teor desses metais em petróleo e seus derivados é de fundamental importância para a tomada de decisões, evitando problemas de manutenção de equipamentos, de geração de resíduos, de contaminação de catalisadores utilizados e operadores envolvidos no processo, e do meio ambiente onde esse material será utilizado.

Várias técnicas analíticas têm sido exploradas na determinação de metais no petróleo bruto e em seus derivados. Combinando a cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) com a absorção atômica com diodo laser (do inglês: *Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry*, DL AAS), foi possível quantificar manganês na forma de organo-complexo (*Tricarbonil Metilciclopentadienil Manganês*, TMM e *Tricarbonil Ciclopentadienil Manganês*, TCM) em gasolina<sup>[64]</sup>. A determinação de enxofre e metais traços em amostras de petróleo bruto foi realizada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, ICP OES) e com espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Mass*

*Spectroscopy*, ICP MS) também têm sido objeto de estudo<sup>[65, 66]</sup>. Olajire e Oderinde<sup>[67]</sup> determinaram onze metais em óleos brutos nigerianos utilizando espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva (do inglês: *Dispersive Energy X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, DE-XRFS). Outros trabalhos têm sido relatados na literatura usando a espectroscopia de fluorescência<sup>[68]</sup>.

Apesar do sucesso destas metodologias na determinação de metais em petróleo e seus derivados, elas são baseadas em técnicas sofisticadas que requerem equipamento de alto custo de aquisição e de manutenção, elevando o custo das análises.

Nas determinações de metais em petróleo e em seus derivados, as técnicas espectrométricas de absorção atômica com atomização eletrotérmica são as mais exploradas, em especial a GF AAS<sup>[69-73]</sup>, devido às suas altas seletividade e precisão. Além disso, são relativamente mais baratas que as técnicas de espectrometria de fluorescência, de massa e de ICP OES. Além dessas vantagens, a GF AAS é uma técnica muito sensível e consegue atingir limites de detecção comparáveis aos das técnicas mais sofisticadas. Esta última característica é fundamental para a determinação de metais em combustíveis e outros derivados de petróleo, visto que as concentrações de metais nessas matrizes podem atingir níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou ainda menores.

Os problemas inerentes à análise do petróleo e seus derivados que merecem atenção especial são: sua composição complexa, quase totalmente composta por substâncias orgânicas; viscosidade muito elevada (no caso do óleo bruto e outros derivados oleosos pesados); viscosidade muito baixa (no caso da gasolina e do óleo diesel); alta volatilidade (gasolina) e diversidade de formas de ocorrência dos metais (iônica, livre, óxidos, sulfetos, organometálicos). A

complexidade destas matrizes motivou o surgimento de métodos variados e cada vez mais direcionados especificamente para cada técnica analítica empregada e para cada metal ou grupo de metais em estudo. Em análise de petróleo e seus derivados têm-se recorrido ao uso de diluição com tetrahidrofurano (THF) e digestão por via úmida<sup>[67, 74]</sup>, digestão assistida com microondas<sup>[75]</sup>, extrações com HNO<sub>3</sub> a 40%<sup>[76]</sup>, com monocloreto de bromo (BrCl)<sup>[68]</sup> e iodo (ICI)<sup>[77]</sup>, e por ponto nuvem<sup>[78]</sup>, introdução direta da amostra após diluição com um solvente<sup>[79]</sup>, combustão controlada<sup>[80]</sup>, com sistema de mistura de solventes<sup>[81]</sup>, na forma de emulsões<sup>[82, 83]</sup> e microemulsões<sup>[84]</sup>.

Contudo, os métodos para a determinação de metais em combustíveis encontrados na literatura realizam o pré-tratamento das amostras geralmente empregando procedimentos manuais. Esses procedimentos apresentam elevado risco de contaminação, consomem grandes quantidades de reagentes e amostras, são lentos, cansativos, trabalhosos e, conseqüentemente, de alto custo analítico. Além disso, algumas destas técnicas requerem o uso de reagentes tóxicos, caros e que exigem condições especiais de acondicionamento e uso, além de consumirem uma quantidade significativa destes reagentes e de amostras. Para superar estes problemas, é comum o uso de analisadores automáticos, entretanto, poucos trabalhos sobre automação de análises de petróleo e derivados têm sido publicados.

Taylor e Trevaskis<sup>[85]</sup> determinaram chumbo em amostras de gasolina, através de um sistema de análise por injeção em fluxo usando a espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês: *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, FAAS) como técnica de detecção. As dificuldades no bombeamento de solventes orgânicos em sistemas FI foram contornadas utilizando sistemas de bombeamento

que usam água no deslocamento do solvente através de um reservatório selado ou utilizando tubos de propulsão de fluidos a base de Solvaflex®.

Roscoe e colaboradores<sup>[86]</sup> utilizaram um analisador FI na determinação de potássio em gasolina e óleos lubrificantes usando a emissão atômica em chama como técnica de detecção. A propulsão dos fluidos foi feita através de um reservatório selado e pressurizado com nitrogênio.

Burguera et al.<sup>[49]</sup> desenvolveram um analisador automático FI acoplado a GF AAS para emulsificação em linha de óleos lubrificantes e subsequente quantificação de cromo. Outros analisadores foram propostos para emulsificação de amostras de óleo vegetal para determinação de vários metais por ICP-MS<sup>[87, 88]</sup>. Entretanto, as emulsões preparadas através destas metodologias apresentavam gotículas de óleo com dimensões suficientes para gerar instabilidade e extinção da tocha de plasma devido à falta de uma eficiente agitação. Para contornar este problema, Anthemidis et al.<sup>[89]</sup> propuseram um sistema em fluxo para formação de emulsões em linha, no qual as misturas formadas passam por uma pequena câmara de agitação antes de serem aspiradas pelo sistema de nebulização do instrumento (ICP OES). Mesmo apresentando uma configuração física bastante simples e poucas etapas analíticas, este analisador requer o uso de duas bombas peristálticas, o que eleva seu custo operacional.

Este levantamento bibliográfico evidencia a escassez de métodos de análise em fluxo para análise de petróleo e seus derivados. São poucas as propostas para análise automática deste tipo de matriz usando GF AAS. Para preencher esta lacuna no estado-da-arte, é proposto aqui o desenvolvimento de um analisador automático para determinação de metais traço em gasolina, estabilizados através da formação de microemulsões desta matriz. Estes sistemas químicos

apresentam propriedades físicas e químicas muito atraentes para uso em sistemas em fluxo, as quais serão discutidos em detalhes na próxima seção.

#### 1.4 Emulsões e Microemulsões

As emulsões são sistemas heterogêneos formados por duas substâncias imiscíveis e um agente tensoativo, que são termodinamicamente instáveis devido ao excesso de energia livre na interface, o que faz com que seja necessária a aplicação de trabalho mecânico para sua formação. Além disso, apresentam um diâmetro característico de cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Esses sistemas podem ser classificados de acordo com a natureza da fase dispersa em: i) emulsões do tipo óleo em água ou O/W (do inglês: *oil in water*, O/W), nestas, o líquido disperso é apolar e o meio é polar e ii) do tipo água em óleo ou W/O (do inglês: *water in oil*, W/O), quando a fase dispersa é polar e o meio é apolar. As emulsões são largamente utilizadas na determinação de metais em meio orgânico, como é o caso dos combustíveis e derivados do petróleo, usando a ET AAS<sup>[83]</sup>, F AAS<sup>[87]</sup>, ICP MS<sup>[87,88]</sup> e ICP OES<sup>[89]</sup>. Em geral, as emulsões são preparadas a partir de pequenas quantidades de amostra e grandes quantidades de água (emulsões do tipo O/W) e homogeneizadas por quantidades adequadas de um tensoativo, que deve ser escolhido adequadamente para que a emulsão formada tenha uma boa estabilidade. Uma característica importante dos métodos que empregam emulsões é que soluções de calibração aquosas podem ser usadas nas determinações, visto que as soluções-padrão de metais na forma organometálica são mais caras e exigem maiores cuidados em sua manipulação e acondicionamento. Uma grande desvantagem desses métodos é a baixa estabilidade das emulsões, pois as análises devem ser realizadas no mesmo dia de preparo das misturas<sup>[92]</sup>.

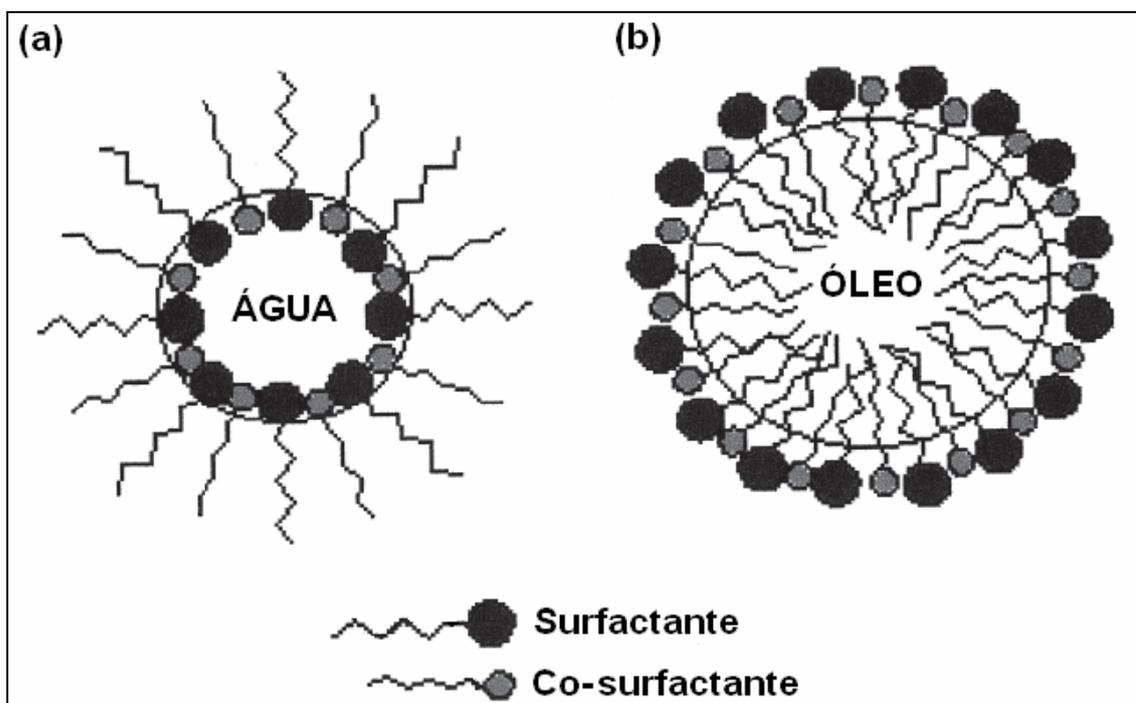
Em 1943, Hoar e Schulman<sup>[93]</sup> divulgaram seus estudos sobre sistemas transparentes formados espontaneamente pela mistura de duas substâncias imiscíveis (em geral óleo e água) e quantidades adequadas de um tensoativo iônico e de um álcool de cadeia média. Surgia assim as microemulsões, termo introduzido na literatura dezesseis anos mais tarde por Schulman<sup>[94]</sup>.

Atualmente, a definição mais aceita é aquela proposta por Danielsson e Lindman<sup>[95]</sup> a qual descreve as microemulsões como sendo soluções líquidas, opticamente isotrópicas e estáveis termodinamicamente, compostas de água, óleo e tensoativo.

As microemulsões podem ser em geral, caracterizadas como agregados esféricos com diâmetros tipicamente inferiores a 0,14  $\mu\text{m}$  e superiores a 10 nm e constituídas por misturas ternárias ou quaternárias homogêneas com características de fluidos sem periodicidade e tensão superficial com valores próximos a zero. Suas estabilidades mecânica e termodinâmica permitem sua formação sem a necessidade de aplicação de trabalho mecânico. Além disso, apresentam transparência, baixa viscosidade e isotropia. As microemulsões podem ser formadas a partir das emulsões pela adição de um co-tensoativo, que geralmente é um álcool ou uma amina. Todavia, estudos realizados em meados do século passado<sup>[96]</sup> mostram que alguns sistemas formados na ausência de tensoativos também exibem propriedades de microemulsões.

Assim como as emulsões, as microemulsões podem ser classificadas segundo a polaridade das fases dispersa e dispersante e segundo a quantidade de fase dispersa. Quando a fase dispersa é apolar e o meio dispersante é polar o sistema é classificado como óleo em água O/W. Quando a fase dispersa é polar o sistema formado é classificado como água em óleo W/O e bicontínuo quando as

duas fases apresentam polaridades semelhantes. Uma microemulsão é dita diluída quando o sistema contém cerca de 0,1% (v/v) de fase dispersa, concentrada quando contém até 74% (v/v) de fase dispersa e altamente concentrada quando há mais de 74% de fase dispersa. Um diagrama esquemático da microestrutura mais comum dos sistemas O/W e W/O é mostrado na **Figura 3**.



**Figura 3.** Esquema representativo da microestrutura esférica das microemulsões do tipo W/O (a) e do tipo O/W (b). Adaptado de Oliveira et al.<sup>[97]</sup>

Estes sistemas apresentam ainda uma outra importante característica que é a capacidade de inversão de sistemas O/W para W/O e vice-versa sem a ocorrência de descontinuidade no sistema. Isto se dá, aumentando a quantidade de um dos componentes na mistura (óleo ou água) dentro de certos limites ou simplesmente mudando o tipo de tensoativo<sup>[92]</sup>.

Como já discutido anteriormente, as microemulsões geralmente são formadas pela combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o co-tensoativo, sendo que a orientação

para sistemas O/W ou W/O é dependente de seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo, também denominado de balanço hidrofílico/lipofílico (do inglês: *Hydrophilic/Lipophilic Balance*, HLB)<sup>[98]</sup>. O HLB é baseado em uma escala arbitrária e determina a eficiência do agente emulsificante e o tipo de dispersão produzida<sup>[92]</sup>. Os valores empíricos de HLB variam de acordo com a composição da cauda (grupos lipofílicos) e da cabeça (grupos hidrofílicos) que constituem cada molécula do tensoativo, e podem ser calculados para um único agente tensoativo ou para uma mistura deles.

Quanto ao tipo de tensoativo que pode ser utilizado na formação das microemulsões, não há relatos na literatura sobre restrições ao uso de um determinado tipo de tensoativo (catiônico, aniônico, zwieteriônico ou anfóterico e não-iônico). Como exemplos de tensoativos usados na química analítica, podem ser citados:

- a)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$   
 Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) (catiônico)
- b)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$   
 Dodecil sulfato sódico (SDS) (aniônico)
- c)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$   
 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12) (zwieteriônico)
- d)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$    $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$   
 Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (TRITON X-100) (não-iônico)

A fase interna de uma ME é formada espontaneamente por homogeneização suave dos componentes da mistura. Sua estabilidade termodinâmica permite que a ME formada possa ser utilizada por um tempo muito mais prolongado<sup>[99]</sup> quando comparada com as dispersões instáveis, como as suspensões e as emulsões.

### 1.4.1 Teoria da Formação das Emulsões e Microemulsões

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, com agitação constante, eles tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um deles no interior do outro. Ao cessar a agitação, estas gotículas tendem a coalescer e os dois líquidos separam-se novamente. O tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados, até a sua separação total pode ser definido como o tempo de vida de uma emulsão. Desta forma, quanto maior o tempo de vida, melhor é a estabilidade do sistema.

O processo de emulsificação provoca um grande aumento de área interfacial, resultante da formação de uma fase dispersa (ou fase interna) no seio de uma fase dispersante, e que leva a um aumento brusco da energia livre de superfície<sup>[100]</sup>. Em condições de temperatura constante, este fenômeno pode ser descrito pela equação:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma_i \Delta S \quad (1)$$

onde,  $\Delta G$  é a energia livre de superfície,  $\gamma_i$  é a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa e  $\Delta S$  é a área interfacial.

Pela equação, uma das alternativas para a estabilização de uma emulsão seria fornecer energia mecânica, continuamente, de modo a atingir e manter um valor mais positivo de área interfacial. Entretanto, o fornecimento de energia mecânica ao sistema, não é suficiente para manter estável a dispersão, pois a barreira da tensão superficial só é vencida enquanto durar a agitação. Uma alternativa mais viável é a diminuição da tensão interfacial da dispersão, como forma de reduzir a energia livre derivada da expansão da área interfacial. Quanto menor for

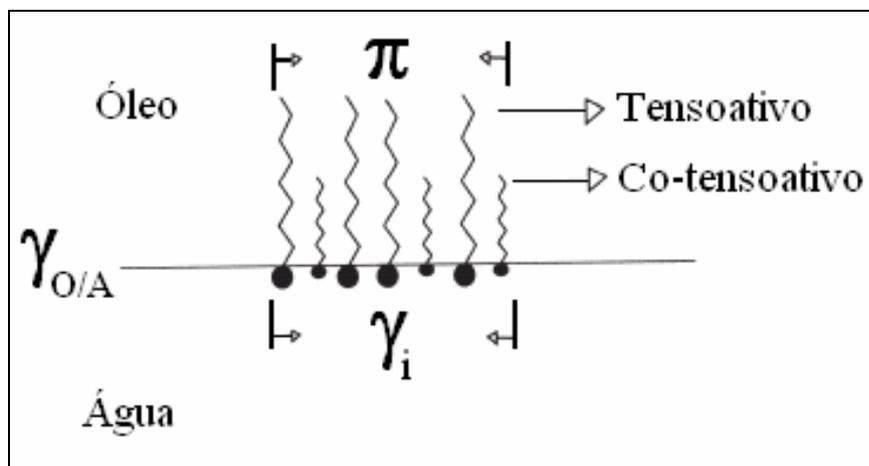
a energia livre ( $\Delta G$ ) originada da expansão da área interfacial ( $\Delta S$ ), maior será a estabilidade da emulsão, e o sistema tende a atingir estabilidade termodinâmica, caso o aumento da energia livre seja totalmente compensado pela redução da tensão interfacial. Desta forma, os agentes tensoativos, os quais apresentam a propriedade de diminuir a tensão interfacial entre as fases, são fundamentais na estabilização de emulsões e microemulsões. Entretanto, grande parte desses compostos, com certas exceções, não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de compensar totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Dessa forma, as emulsões são consideradas sistemas termodinamicamente instáveis e, para que possam ser usadas na química analítica, procura-se utilizar meios que possibilitem o aumento de seu tempo de vida.

As emulsões são estabilizadas apenas pelo uso de um tensoativo, já as microemulsões geralmente necessitam da adição de um agente co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo tensoativo comum. Entretanto, quando o tensoativo usado é capaz de promover uma efetiva e completa estabilização, a presença de co-tensoativos não se faz necessária.

Mantendo-se constantes a pressão, a temperatura e a força iônica e em com uma composição adequada, o sistema forma-se espontaneamente, quando a energia livre da interface está próxima de zero. Além disso, suas gotículas apresentam altos valores de ângulo de curvatura e de coeficiente de difusão devido às dimensões reduzidas da fase interna. Uma teoria bem aceita para explicar a formação das microemulsões parte do conceito de **Tensão Negativa Transiente na Interface**<sup>[100]</sup>. Mantendo a temperatura, volume e número de mols constantes, a

energia livre de superfície definida pela **Equação 1**, se  $\gamma_i$  for negativo,  $\Delta G$  será menor que zero e o processo de emulsificação tende a ser espontâneo.

Esse conceito pode ser analisado a partir de um filme misto monomolecular de tensoativo/co-tensoativo, adsorvido na interface óleo-água. A **Figura 4** ilustra como as moléculas presentes na interface orientam-se de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa e as cadeias carbônicas para a fase oleosa.

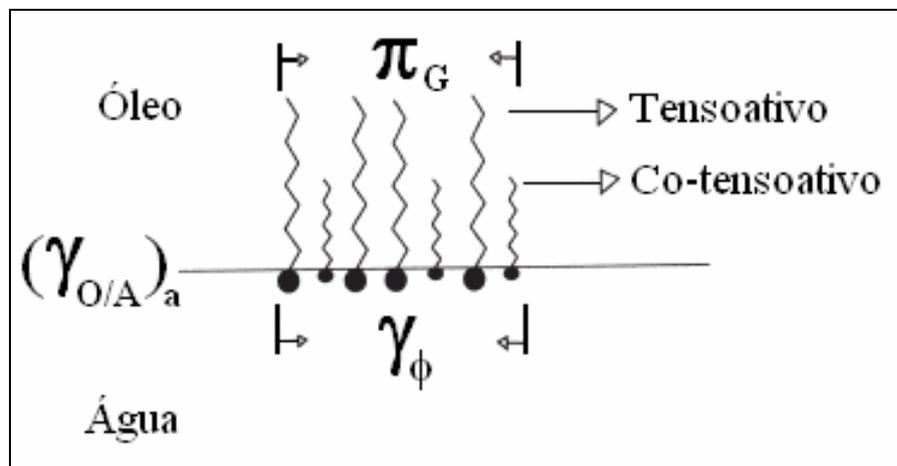


**Figura 4.** Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interfase óleo-água.  $\gamma_{O/A}$  = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água;  $\pi$  = pressão lateral bidimensional e  $\gamma_i$  = tensão de interface entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al.<sup>[97]</sup>

Quando ocorre um aumento no número de moléculas por unidade de área, elas começam a se comprimir e se repelir, dando origem a uma pressão lateral bidimensional ( $\pi$ ). A relação entre a tensão de interface entre óleo e água ( $\gamma_i$ ) pode ser expressa pela Equação 2:

$$\gamma_i = \gamma_{O/A} - \pi \quad (2)$$

Quando a repulsão entre as espécies do filme ( $\pi$ ) excede  $\gamma_{O/A}$ , a variação de energia ( $\gamma_i \Delta S$ ) torna viável a expansão espontânea da interface. A existência temporária de  $\pi > \gamma_{O/A}$  auxilia na redução do tamanho das gotas, a partir de um volume fixo de óleo, até que não haja mais necessidade de energia para aumentar  $\Delta S$ . A medida em que a tensão negativa se aproxima de zero, o equilíbrio tende a ser atingido em virtude da descompressão das moléculas, com a conseqüente diminuição de  $\gamma_i$ . Esta tensão negativa é atribuída também à redução da tensão original entre o óleo e a água ( $\gamma_{O/A}$ ). Isto se dá porque o co-tenssoativo, sendo solúvel tanto na fase oleosa como na interface, sofre uma partição em ambas as fases, fazendo com que a fração dissolvida no óleo diminua a tensão original de  $\gamma_{O/A}$  para  $(\gamma_{O/A})_a$  (Figura 5).

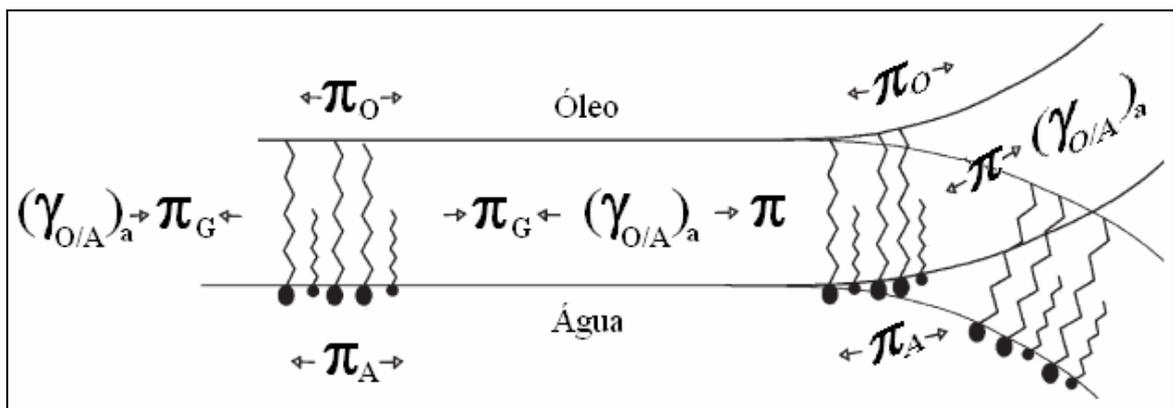


**Figura 5.** Representação do gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa nas microemulsões.  $(\gamma_{O/A})_a$  = tensão interfacial original entre óleo e água,  $\pi_G$  = pressão no filme antes da curvatura e  $\gamma_\phi$  = tensão interfacial reduzida entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al. <sup>[97]</sup>

A pressão do filme ( $\pi_G$ ) fica, então, em oposição a uma tensão muito menor ( $\gamma_\phi$ ), descrita pela Equação 3:

$$\gamma_{\Phi} = (\gamma_{O/A})_a - \pi_G \quad (3)$$

onde,  $(\gamma_{O/A})_a$  e  $\pi_G$ , representam a tensão interfacial original entre óleo e água e a pressão no filme antes da curvatura, respectivamente. Assim, a curvatura da gotícula ocorrerá devido às diferenças entre as tensões em cada lado do filme formado na interface água-óleo (**Figura 6**), reduzindo o gradiente de tensão até que os dois lados atinjam o equilíbrio entre suas tensões. Durante a curvatura, o lado com maior tensão será côncavo e, vai englobar o outro líquido deste lado tornando-o a fase interna do sistema. Durante este processo, a tensão  $(\gamma_{O/A})_a$ , que contraria as pressões nos dois lados do filme interfacial permanece constante. A pressão total no filme é igual à soma das pressões de cada lado. Assim,  $\pi_G$  representa a pressão transiente inicial, resultante da pressão gradiente devido a  $\pi_0$  e  $\pi_A$  através do filme e  $\pi$  é a soma de  $\pi_0$  e  $\pi_A$  (**Figura 6**).



**Figura 6.** Representação da curvatura que ocorre na formação de uma microemulsão.  $(\gamma_{O/A})_a$  = tensão interfacial original entre óleo e água,  $\pi_G$  = pressão no filme antes da curvatura;  $\pi_0$  e  $\pi_A$  = pressões laterais da fase óleo e da fase água, respectivamente. Adaptado de Oliveira et al.<sup>[97]</sup>

A quantidade mais importante que controla todos processos de estruturação em microemulsões é a energia livre de curvatura (**F**). Esta energia de curvatura pode ser descrita pela equação de Helfrich<sup>[101]</sup>.

$$F = \frac{1}{2}\kappa(C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa}C_1C_2 \quad (4)$$

Aqui,  $\kappa$  e  $\bar{\kappa}$  são as constantes elástica de alargamento médio e gaussiano, respectivamente,  $C_1$  e  $C_2$  são as curvaturas da estrutura formada. A energia livre de curvatura depende do tipo de tensoativo e define o tipo de microestrutura<sup>[102]</sup> (esférica ou não-esférica).

#### 1.4.2 Diagramas de Fase de Microemulsões

As mudanças produzidas pela modificação sistemática da composição de uma mistura de solventes miscíveis são indicativos de variações nas propriedades termodinâmicas dos compostos que a compõe. Além disso, as observações dessas propriedades e sua relação com a composição da mistura podem fornecer informações específicas sobre a estrutura química desta.

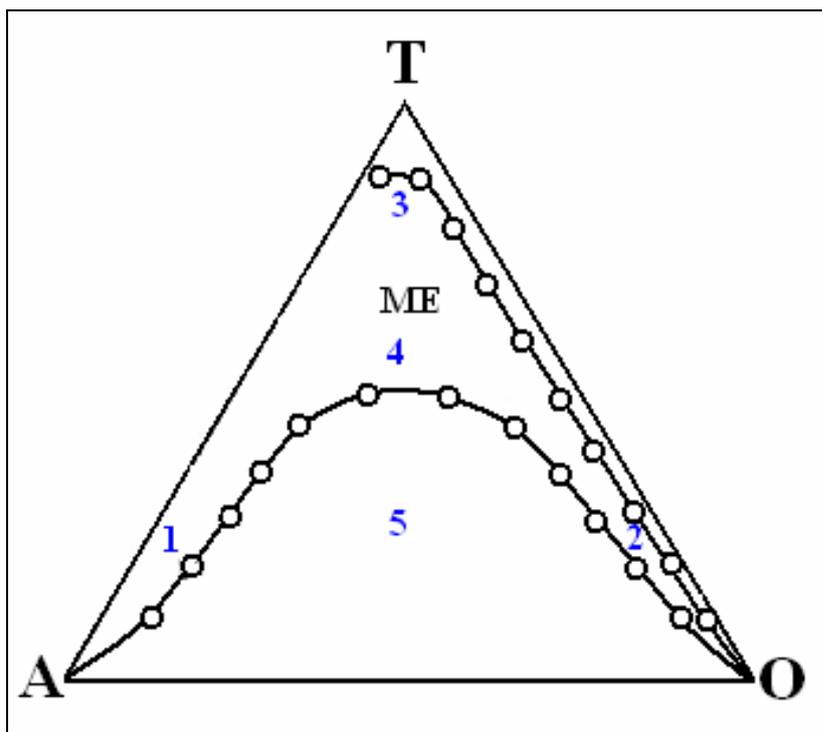
Em microemulsões, o objetivo principal é obter uma combinação crítica entre os componentes, de modo a maximizar a solubilização da fase interna ou dispersa. Isto é feito através do levantamento do diagrama de fases, no qual são determinadas as condições experimentais necessárias para se obter microemulsões e as regiões limite de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/W e W/O.

A descrição dos sistemas de quatro componentes pode ser implementada de duas maneiras<sup>[97]</sup>:

- *Através de um diagrama de fases pseudoternário, onde as fases aquosa, oleosa e a mistura de tensoativo/co-tensoativo são representadas pelos vértices do triângulo;*
- *Através de um diagrama de fases quaternário, onde tensoativo, co-tensoativo e água estão representados nos vértices do triângulo e o óleo está representado em sua projeção bidimensional.*

A relação tensoativo/co-tensoativo suficiente para se obter uma microemulsão pode ser determinada misturando a água e o óleo com um tensoativo capaz de produzir uma emulsão leitosa, e titulando-a com um co-tensoativo apropriado até formar um sistema opticamente transparente. O diagrama de fases é definido para cada relação tensoativo/co-tensoativo. Para tanto, são preparadas várias misturas binárias dos componentes, correspondentes a cada lado do triângulo, as quais são tituladas com o componente restante. Como já foi discutido anteriormente, modificações na composição da mistura levam a variações de suas propriedades macroscópicas (ponto de transparência por exemplo) e termodinâmicas. Assim, um diagrama de fase para sistemas com quatro componentes apresentará regiões distintas e bem definidas, com propriedades termodinâmicas e químicas bem diferentes.

Na **Figura 7** é apresentado um diagrama de fase onde os vértices do triângulo representam a mistura tensoativo/co-tensoativo ou mistura emulsificante (T) e as fases aquosa (A) e oleosa (O).



**Figura 7.** Diagrama de fases de um sistema com quatro componentes.

A região denominada de ME, representa o domínio da existência do sistema opticamente transparente. As regiões 1-5 do diagrama descrevem as condições experimentais da existência dos diferentes tipos de sistemas.

**Região 1:** Nesta região há um predomínio da fase aquosa com baixa concentração relativa de tensoativo. Representa uma microemulsão do tipo O/W, pois com o aumento da quantidade de água em sua composição, o sistema tende a formar micelas mistas da mistura emulsificante, contendo a fase oleosa dispersa em seu interior hidrofóbico.

**Região 2:** É uma região rica em óleo e pobre em água e mistura emulsificante. Representa uma microemulsão do tipo W/O, pois em uma diluição infinita com água tende a formar micelas reversas, compostas por uma fase externa oleosa, com água em sua fase interna.

**Região 3:** Região rica em mistura emulsificante e pobre em fase aquosa e oleosa. Apresenta uma estrutura de fase contínua onde a mistura resultante encontra-se em

fase lamelar, na qual o tensoativo e o co-tensoativo organizam-se na interface contínua óleo/água, separando ambas as fases.

**Região 4:** Intermediária entre as regiões 1 e 2, não apresenta grande predomínio de nenhum de seus componentes e possui estruturas bem definidas. As misturas desta região apresentam a capacidade de inversão entre sistemas O/W e W/O, sem que ocorra descontinuidade ou desestabilização<sup>[100]</sup>. A passagem gradual de um sistema para outro pode ser explicada pelo tipo de microestrutura do sistema, a qual é formada por fases bicontínuas.

As investigações acerca destas modificações microestruturais requerem técnicas muito sofisticadas como microscopia eletrônica, espalhamento a baixo ângulo de nêutrons (do inglês: *Small Angle Neutron Scattering*, SANS) e de raios X (do inglês: *Small Angle X-ray Scattering*, SAXS), associadas ou não a técnicas reológicas<sup>[101]</sup>.

**Região 5:** É uma região muito instável onde ocorre a separação entre as fases aquosa e oleosa.

Winsor<sup>[103]</sup> propôs uma classificação destes sistemas em função da natureza e do número de fases líquidas presentes. De acordo com essa teoria, existem quatro tipos de região, cada uma com características bem definidas. A região Winsor I é caracterizada por apresentar duas fases em equilíbrio, uma fase oleosa e uma fase emulsionada contendo óleo, água e a maior parte de mistura emulsificante; a região Winsor II apresenta uma fase aquosa em equilíbrio com uma emulsão; a região Winsor III apresenta três fases onde as fases aquosa e oleosa estão separadas por uma fase emulsionada e a região Winsor IV, monofásica, representada por uma emulsão homogênea.

### 1.4.3 Uso de Microemulsões em Análise de Petróleo e Derivados

Devido a suas características, as microemulsões têm sido largamente utilizadas na análise de matrizes complexas como o petróleo e seus derivados. A primeira aplicação analítica destes sistemas químicos foi proposta por Romero et al.<sup>[104]</sup> no início da década de 90, para determinação de anilina em óleos vegetais. Desde então, devido ao rápido desenvolvimento da química de soluções não-aquosas e à grande potencialidade de aplicação das microemulsões no campo da química analítica, vários pesquisadores têm desenvolvido metodologias de análise baseadas nestes sistemas químicos.

Lord<sup>[105]</sup> determinou traços de metais em óleo cru em forma de microemulsão usando ICP-MS. Esta foi a primeira proposta de trabalho com o uso de microemulsões na determinação de metais em derivados de petróleo. Posteriormente, Bin Du et al. quantificaram cromo<sup>[84]</sup> e manganês<sup>[106]</sup> por F AAS e níquel<sup>[107]</sup> por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS, todos em amostras de gasolina pré-tratadas sob a forma de microemulsões.

Uma limitação do uso destas metodologias está na grande diluição sofrida pelas amostras, as quais participam da mistura em proporções de 25%<sup>[104]</sup> e 4%<sup>[84]</sup> em volume, o que pode promover um aumento do limite de detecção e trazer prejuízos à quantificação dos metais, principalmente se os níveis dos metais nas amostras-teste estiverem próximos aos valores de limite de quantificação da técnica de detecção empregada.

Usando microemulsões com três componentes para estabilização de metais em amostras de gasolina, Silva e colaboradores determinaram cobre e chumbo em querosene<sup>[108]</sup> usando a GF AAS como técnica de detecção. Neste trabalho foram investigados o uso de 1-propanol como agente emulsificante na

formação de microemulsões de três componentes e o uso de soluções de calibração dos metais sob diferentes formas químicas. Esta proposta, assim como as discutidas anteriormente, apresenta o mesmo problema com a diluição da amostra (cerca de 28% em volume na mistura).

A utilização destes sistemas na química analítica ainda requer mais investigações no sentido de otimizar parâmetros de composição e/ou reação, com vistas à ampliação de sua gama de aplicações. Atualmente, há uma tendência de crescimento no uso das microemulsões na análise de matrizes complexas, como a gasolina<sup>[109, 110]</sup> e outros derivados de petróleo. Contudo, nenhum trabalho abordando a preparação em linha de microemulsões foi reportado na literatura, o que abre uma vertente interessante e promissora na área de automação em química analítica.

## **1.5 Apresentação do Trabalho**

Diante do exposto, foi desenvolvido um analisador automático em fluxo-batelada com propulsão a pistão, PPFBA, (do inglês: *"Piston-propelled Flow-Batch Analyser"*, PPFBA) capaz de contornar os inconvenientes apresentados por sistemas com propulsão à bomba peristáltica, realizar o pré-tratamento das amostras no próprio sistema e preparar soluções de calibração com apenas uma única solução padrão, com simplicidade de operação, boa velocidade analítica, baixo consumo de reagentes e amostras, redução de erros operacionais e geração de resíduos e conseqüentemente, do custo das análises.

Para avaliar a potencialidade do analisador proposto, ele será inicialmente aplicado à análise de amostras de água mineral, onde, concomitantemente, serão otimizados os parâmetros operacionais e de calibração para este tipo de amostra.

Em uma segunda etapa, o sistema será aplicado na determinação de metais em amostras de gasolina, através do uso de microemulsões com quatro componentes. Para tanto, se faz necessário realizar estudos preliminares acerca do co-surfactante utilizado na formação das microemulsões. Serão investigados outros álcoois além dos estudados por Silva<sup>[92]</sup>, com o objetivo de encontrar um co-surfactante apropriado para formar as microemulsões com o menor volume possível, evitando assim uma diluição excessiva das amostras. Espera-se também que estes estudos preliminares forneçam condições para determinar metais nas amostras de água mineral e gasolina, sem a necessidade da aplicação de todas as premissas do conceito STPF<sup>[111]</sup> (do inglês: *Stabilized Temperature Platform Furnace*, STPF), visto que, um dos instrumentos utilizados neste trabalho, não possui um corretor de fundo baseado no efeito Zeeman e nem um atomizador com aquecimento longitudinal.

## CAPÍTULO 2

"Feliz quem além da idéia,  
tem a competência de colocá-la em prática"  
*José Maria de Araújo Jr.*

### 2. Experimental

#### 2.1. Soluções Padrão, Reagentes e Amostras

Soluções estoque preparadas a partir de ampolas Titrisol da Merck contendo 1000 mg de Pb(II), Cr(IV), Fe(II), Cu(II) e Mn(II) separadamente foram diluídas a 1000 mL e acidificadas com HNO<sub>3</sub> bidestilado da Merck a 0,5 % (v/v). O ácido nítrico concentrado (Merck, Alemanha) foi destilado em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). As soluções de calibração utilizadas nas análises foram todas preparadas a partir de adequadas e sucessivas diluições de suas respectivas soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Nas determinações de Pb(II), foi utilizado o modificador químico: 0,05% Pd + 0,03% Mg (m/v), sob a forma de nitrato, em 15% de HNO<sub>3</sub> (Merck, Alemanha).

As amostras de água mineral de diferentes fabricantes foram obtidas em supermercados da cidade de João Pessoa e acondicionadas em seus próprios recipientes. As amostras de gasolina analisadas foram obtidas em postos de diferentes distribuidores da cidade de João Pessoa e acondicionadas em recipientes de polietileno. No estudo do melhor agente co-tensoativo foram usados os álcoois 1-propanol, 1-heptanol, ciclohexanol, terc-butanol e o isopropanol, todos da Merck. Na preparação das microemulsões, foram usados Triton X-100 como tensoativo (Ts) e terc-butanol como co-tensoativo (Co-Ts) e ácido nítrico bidestilado (todos da Merck). Soluções de Triton X-100 em terc-butanol foram usadas como misturas emulsificantes

no levantamento dos diagramas de fase. Nas determinações de metais em gasolina foi usado n-heptano (Merck, Alemanha) como fase oleosa na preparação das soluções de calibração e branco, ambos sob forma de microemulsões.

No estudo dos tempos mínimos de acionamento das válvulas, foi preparada uma solução de trabalho colorida e concentrada do complexo Fe(II) cuja composição foi a seguinte:

- 0,3 mL de uma solução tampão  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$  (Acetato de sódio  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ );
- 4,0 mL de uma solução de 1,10 fenantrolina 25% (m/v), preparada a partir de seu monohidrato com água;
- 25,0 mL da solução estoque de ferro (Fe(II),  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A descontaminação da vidraria, recipientes e da câmara de mistura foi realizada através de imersão em um banho de  $\text{HNO}_3$  ( $\sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ ) por pelo menos 24 h. Após isto, todo o material descontaminado foi lavado no mínimo três vezes, com água deionizada. As soluções de calibração preparadas foram usadas em ambas aplicações (análises de águas minerais e de gasolina). Água sempre recém destilada e deionizada por um sistema de purificação MilliQ-Plus, com resistividade específica de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Millipore, Bedford, MA) foi usada nas preparações de todas as soluções.

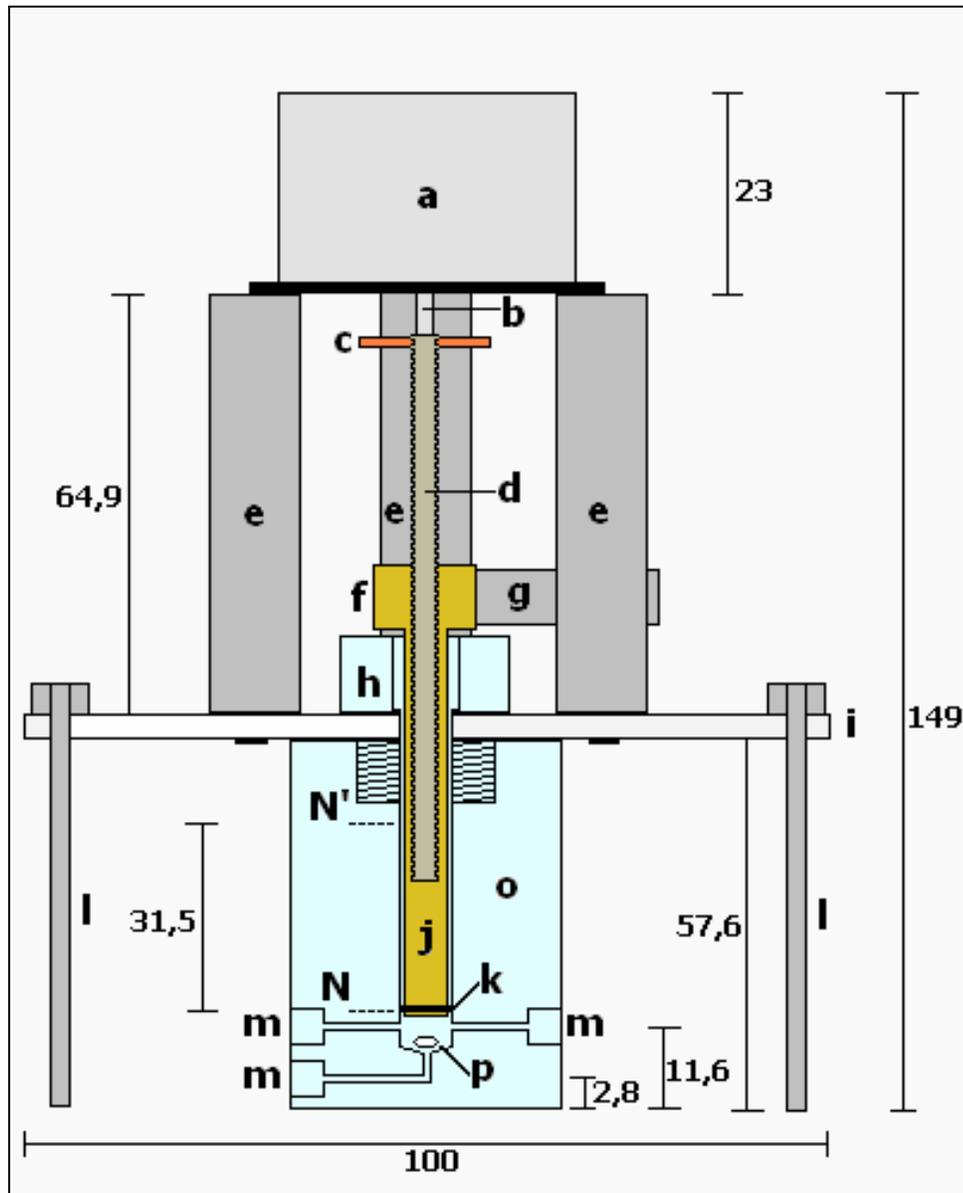
## 2.2. Materiais e Equipamentos

### 2.2.1. Construção do Analisador

#### 2.2.1.1. Unidade de Propulsão e Mistura

A unidade de propulsão e mistura de fluidos do analisador proposto neste trabalho (PPFBA) é mostrada na [Figura 8](#) e é constituída por uma câmara de mistura

(CM), um motor de passo (MP), um pistão metálico, um parafuso, colunas de apoio e um circuito de controle do motor.



**Figura 8.** Vista em corte transversal do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão: a = motor de passo; b = eixo do motor de passo; c = pino de conexão; d = parafuso de transmissão; e = colunas de suporte do motor; f = cabeça do pistão; g = barras-guia do pistão; h = conexão entre a câmara de mistura e o conjunto de propulsão; i = suporte do conjunto de propulsão; j = corpo do pistão; k = o-ring de borracha; l = colunas de suporte do sistema; m = conexões das válvulas solenóides; o = câmara de mistura e p = barra magnética. As extremidades do curso do pistão são indicadas por N(nível inferior) e N'(nível superior). As dimensões estão expressas em milímetros.

Diferentemente dos analisadores em fluxo-batelada discutidos no capítulo anterior, os quais utilizam bombas peristálticas na propulsão dos fluidos, neste analisador a propulsão é promovida na própria CM devido à ação de um pistão pneumático inserido em seu interior. Assim, o acoplamento entre CM e o pistão formam a unidade de propulsão do analisador, que funciona de forma similar a uma bomba-seringa.

O pistão, o parafuso de transmissão e o MP estão conectados mecanicamente através da extremidade externa do pistão e de um pino. O motor e a câmara guardam uma posição fixa um em relação ao outro, de tal modo que o movimento do pistão é devido apenas ao movimento de rotação do eixo do MP.

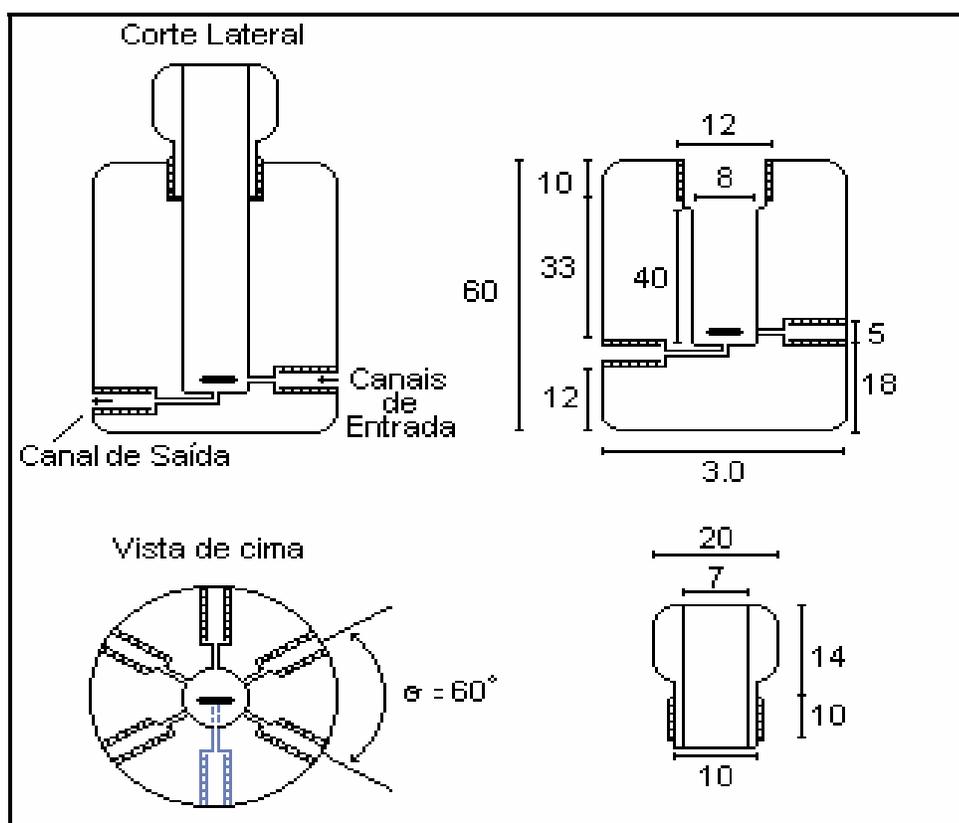
A vedação do sistema é um requisito fundamental, por se tratar de um analisador baseado em aspiração e compressão de fluidos. A entrada de ar durante a aspiração de um líquido pode provocar erros de amostragem. Esta vedação é promovida pelo uso de um anel de borracha (*o-ring*) na extremidade interna do pistão.

O volume interno de ar na CM com o pistão na posição N ( $210 \text{ mm}^3$ , descontando o volume da barra magnética -  $40 \text{ mm}^3$ ) é um outro detalhe importante na montagem do analisador e será discutido na [Seção 3.1.4](#).

#### **2.2.1.1.1. Câmara de Mistura**

Foi utilizada neste sistema uma câmara de mistura, a qual é constituída por um cilindro de PTFE (*Teflon*<sup>®</sup>) com um volume interno de aproximadamente 2,0 mL, com cinco entradas e uma saída e contendo em seu interior, uma barra magnética.

A câmara é montada sobre um agitador magnético, o qual promove a agitação da mistura. A tampa da câmara foi adaptada para permitir a inserção do pistão em seu interior, e funciona também como guia. A **Figura 9** proporciona uma melhor visualização deste componente.



**Figura 9.** Câmara de mistura. As dimensões estão expressas em milímetros.

### 2.2.1.1.2. O Motor de Passo

- **Aspectos Teóricos**

O motor de passo<sup>[112]</sup> é um transdutor que converte energia elétrica em movimento, controlado através de pulsos de tensão aplicados à suas bobinas, o que possibilita o deslocamento por passo, onde o passo do motor é o menor deslocamento

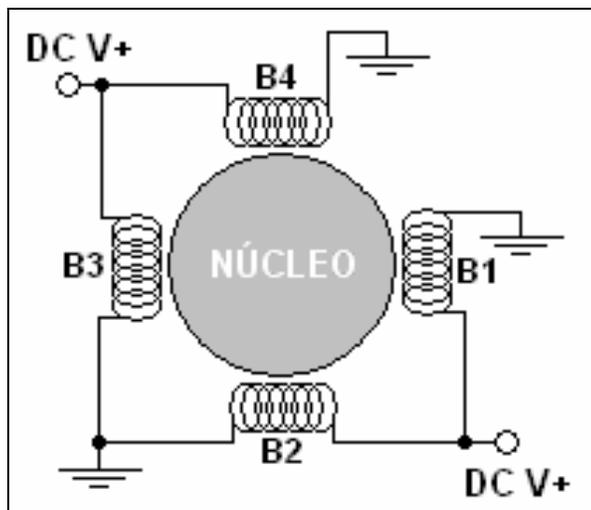
angular de seu eixo. Outra importante característica deste dispositivo é a capacidade de inversão de seu sentido de rotação em pleno funcionamento.

Quanto ao tipo de magnetização, os motores de passo podem ser classificados em:

- *Motor de relutância variável: apresenta um rotor constituído por ferro doce e um estator laminado. Seu torque estático quando alimentado é nulo devido à ausência de imã.*
- *Motor de Imã Permanente: apresenta um rotor de material ferromagnético (geralmente ALNICO ou ferrite). Por ser magnetizado radialmente, seu torque estático não é nulo.*
- *Motor Híbrido: apresenta características comuns às dos dois anteriores e rotor e estator multidentados. O rotor é de imã permanente e magnetizado axialmente. Oferece grande precisão, uma boa relação torque/tamanho e ângulos de passo pequenos (menores que 2 graus).*

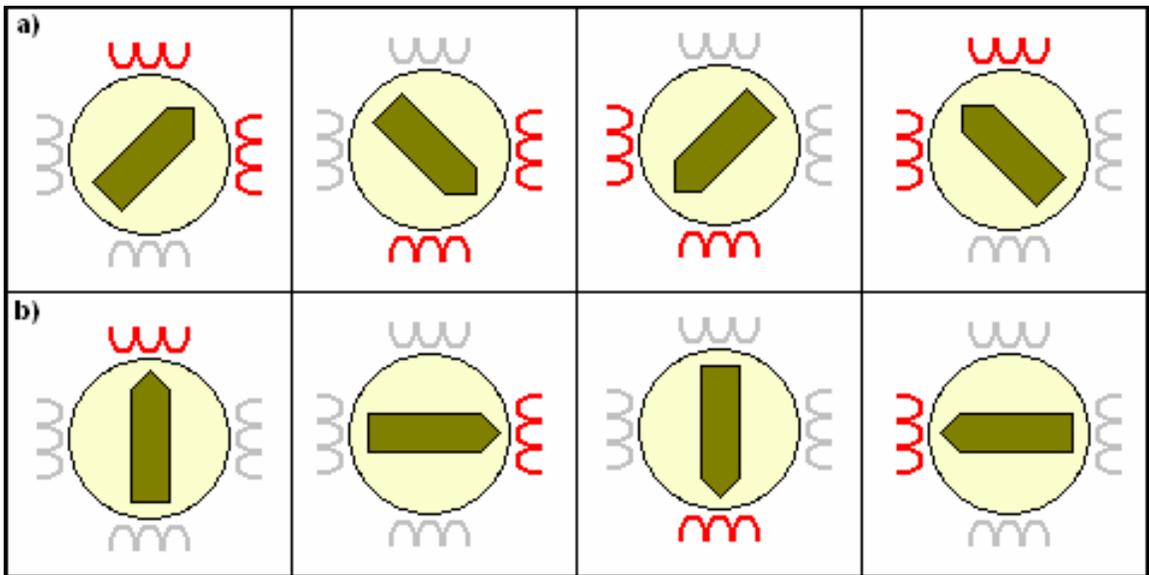
Quanto ao número de pólos classificam-se em:

- *Unipolares: possuem uma derivação central para alimentar as bobinas, as quais são conectadas entre si e estão aterradas (**Figura 10**). Seu controle é bastante simples.*
- *Bipolares: apresentam bobinas não conectadas entre si, sendo necessário aplicar ciclos de polarização direta e reversa durante sua operação. Por essa razão, exigem circuitos de controle mais complexos.*



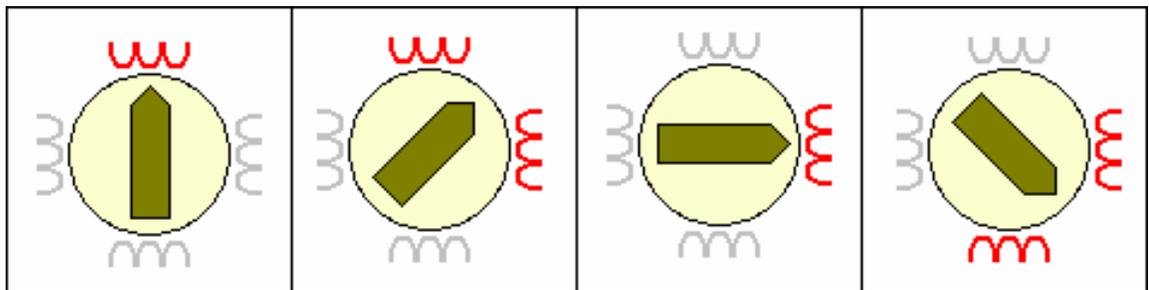
**Figura 10.** Diagrama esquemático de um motor de passo unipolar. B1-B4 representam as bobinas do motor de passo.

O motor de passo pode ser controlado através de circuitos lógicos baseados em osciladores do tipo “flip-flop”, contadores através da porta paralela do microcomputador e microcontroladores. Este controle se dá através da aplicação de ciclos de ativação e desativação de suas bobinas em uma seqüência adequada. Esta seqüência determina o tipo de regime no qual o motor trabalhará, ou em regime de passo inteiro (“full step”) ou de meio passo (“half step”) e o sentido de rotação do motor. O regime de trabalho do motor tem grande influência em algumas características importantes como o torque e o ângulo de passo. No modo de passo inteiro, as bobinas podem ser alimentadas em pares consecutivos (**Figura 11.a**) ou uma a uma seqüencialmente (**Figura 11.b**). A primeira configuração apresenta um torque maior que o da segunda, pois o campo magnético resultante gerado por duas bobinas estará sempre atuando sobre o rotor. O ângulo de passo é o mesmo para as duas configurações.



**Figura 11.** Diagrama esquemático da operação em regime de passo completo. a) Operação com duas bobinas acionadas por vez. Nesta configuração, as bobinas são sempre acionadas em pares consecutivos. b) Operação com uma bobina acionada por vez. Neste caso, as bobinas são acionadas uma a uma. As bobinas acionadas estão destacadas em vermelho e as setas representam o campo magnético gerado pelas bobinas. O esquema mostra o motor girando no sentido horário.

No regime de meio passo, há uma combinação das duas configurações do regime de passo inteiro, ora, uma única bobina é ligada, ora um par de bobinas é ligado, consecutivamente, como pode ser visto na [Figura 12](#). Este regime oferece menor torque e menor ângulo de passo.



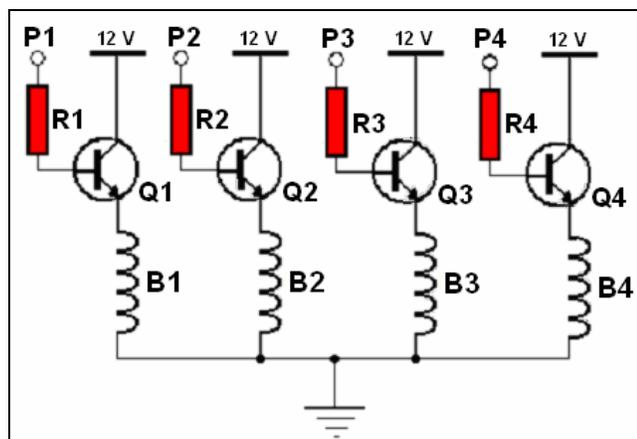
**Figura 12.** Diagrama esquemático da operação em regime de meio passo.

- **Descrição do Motor de Passo**

O motor de passo de ímã permanente unipolar usado para movimentar o pistão foi retirado de uma impressora a jato de tinta. Este motor requer correntes da ordem de 160 mA (valor obtido pela relação entre a tensão de trabalho, 12 V, e a resistência ôhmica de suas bobinas, 76 ohms). Este motor é capaz de fornecer torque suficiente para movimentar o pistão com grande precisão e estabilidade na configuração de passo completo com alimentação em pares consecutivos.

### 2.2.1.2.2. Circuito de Controle do Motor de Passo

Um circuito eletrônico controlado via microcomputador é responsável pelo acionamento do motor. Como pode ser visto na [Figura 13](#), este circuito é bastante simples e compreende quatro transistores BC548 e quatro resistores de 1kΩ. Quando a tensão aplicada na base dos transistores for maior ou igual a 3,8 V (nível lógico 1) estes trabalharão como chaves eletrônicas, permitindo que a corrente elétrica flua através das bobinas.



**Figura 13.** Circuito de controle e alimentação do motor de passo. R1-R4 = Resistores; Q1-Q4 = Transistores; B1-B4 = Bobinas do motor de passo e P1-P4 = Pinos de saída da porta paralela.

Os pulsos de controle são enviados da porta paralela à base dos transistores através do endereço 37A da porta paralela LPT1 por um programa escrito em *Labview 5.1*<sup>®</sup>, o qual será descrito em maiores detalhes na [Seção 2.5](#).

Por proporcionar um bom torque e precisão satisfatória, o regime de operação de passo completo com acionamento de duas bobinas consecutivas foi usado neste trabalho. Para implementá-lo, a sequência de pulsos que deve ser enviada às bobinas do motor é apresentada na [Tabela I](#).

**Tabela I.** Sequência de pulsos para o regime de passo completo com ativação simultânea de duas bobinas. B = Bobinas do motor. Os valores 0 e 1 correspondem aos níveis lógicos dos pulsos de controle (0 = bobina desligada e 1 = bobina ligada).

Passo	B4	B3	B2	B1
1	1	1	0	0
2	0	1	1	0
3	0	0	1	1
4	1	0	0	1

O controle do sentido de rotação do motor depende das sequências de pulsos aplicados em suas bobinas enviadas através do endereço 37A da porta LPT1. Neste endereço, três dos quatro pinos de saída trabalham com lógica invertida, isto é, quando um valor lógico 1 é enviado a um desses pinos, sua saída terá um valor lógico 0 e vice-versa. Assim, para que o motor funcione corretamente, o programa deve enviar uma sequência adequada de pulsos para este endereço, de forma que após a transformação lógica, suas bobinas recebam uma sequência similar àquela apresentada na [Tabela I](#). Na [Tabela II](#) são apresentadas as duas sequências de pulsos enviadas ao motor, bem como a transformação de seus níveis lógicos.

**Tabela II.** Palavras de controle enviadas ao endereço 37A (entrada da porta) e palavras de controle com lógica invertida (saída da porta) Sequência de pulsos para implementação do regime de passo completo com ativação simultânea de duas bobinas. P = pinos da porta paralela; B = Bobinas do motor e C = Passos do motor. Os valores 0 e 1 correspondem aos níveis lógicos dos pulsos de controle. O pino P2 é o único que não trabalha com lógica invertida.

Aspiração								
	Entrada				Saída			
	P3	P2	P1	P0	B4	B3	B2	B1
C1	1	0	0	0	0	0	1	1
C2	1	1	0	1	0	1	1	0
C3	0	1	1	1	1	1	0	0
C4	0	0	1	0	1	0	0	1

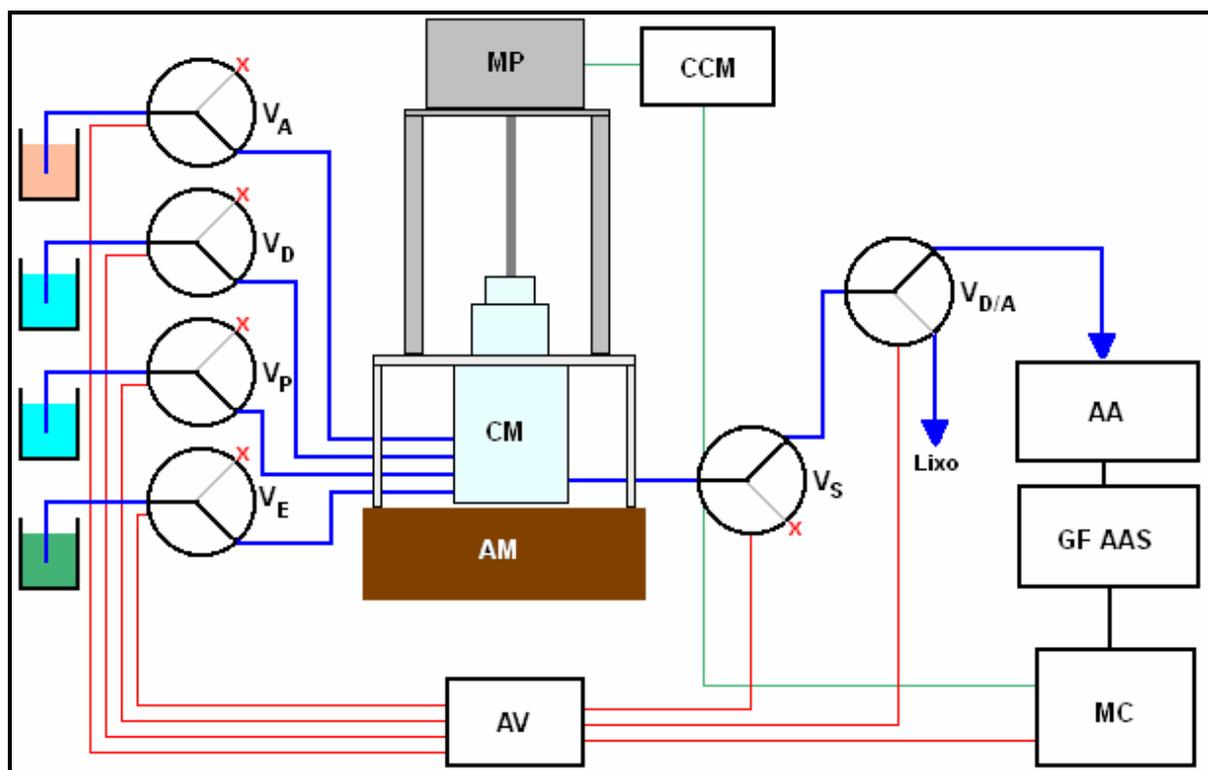
Injeção								
	Entrada				Saída			
	P3	P2	P1	P0	B4	B3	B2	B1
C1	0	1	1	1	1	1	0	0
C2	1	1	0	1	0	1	1	0
C3	1	0	0	0	0	0	1	1
C4	0	0	1	0	1	0	0	1

### 2.2.1.2. Analisador Fluxo-Batelada com Propulsão a Pistão

O analisador proposto é mostrado na [Figura 14](#). Neste diagrama esquemático podem ser visualizados todos os componentes deste sistema, bem como as linhas de condução de fluidos e de controle de dispositivos.

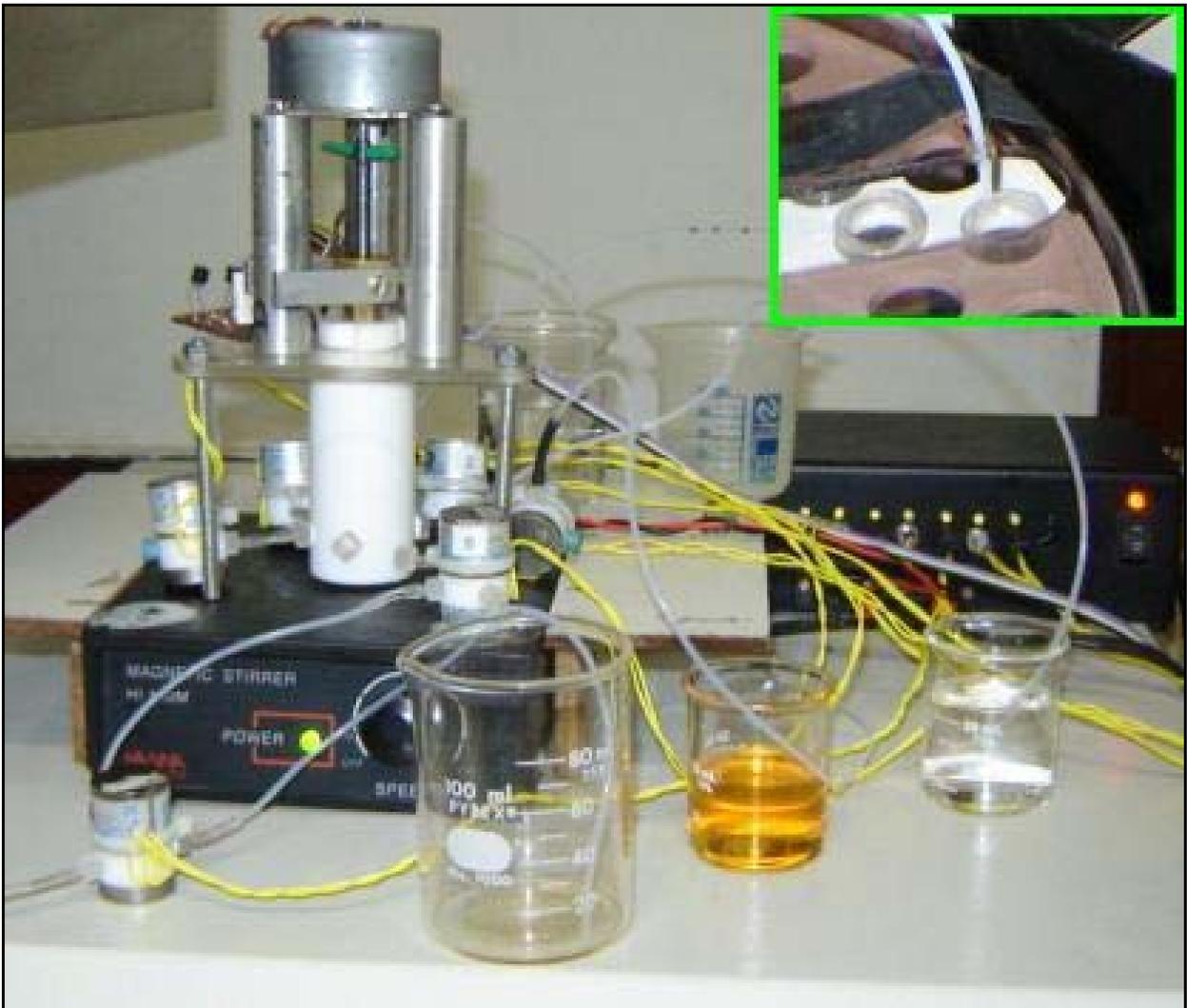
O sistema proposto compreende a unidade de propulsão construída em laboratório (MP, CCM, CM e AM), exceto AM, seis válvulas solenóides de três vias, um atuador eletrônico também feita em laboratório e um microcomputador. A detecção dos

sinais analíticos é realizada por um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.



**Figura 14.** Analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão. AV = Acionador de válvulas, AA = Amostrador automático, CM = Câmara de mistura, AM = Agitador magnético, GF AAS = Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, MC = Microcomputador, MP = Motor de passo, CCM = Circuito de controle do motor de passo; V = Válvulas solenóides, P = Solução Padrão, D = Diluente (água ou branco), A = Amostra; P = Solução padrão; E = Mistura Emulsificante; S = Saída da câmara e D/A = Comutação descarte-amostrador. Os trechos em vermelho e verde indicam as linhas de controle dos endereços 378 e 37H da LPT1, respectivamente. Os trechos em azul indicam os tubos de condução dos fluidos. As marcas (x) nas saídas das válvulas ( $V_A$ ,  $V_D$ ,  $V_P$ ,  $V_E$  e  $V_S$ ) indicam que estas vias estão vedadas.

As pequenas dimensões do PPFBA podem ser verificadas na [Figura 15](#), onde também é mostrada a disposição física de seus componentes.



**Figura 15.** Fotografia do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão. É mostrada em detalhe, a conexão entre o analisador e o auto-amostrador do instrumento.

#### 2.2.1.2.1. Válvulas Solenóides

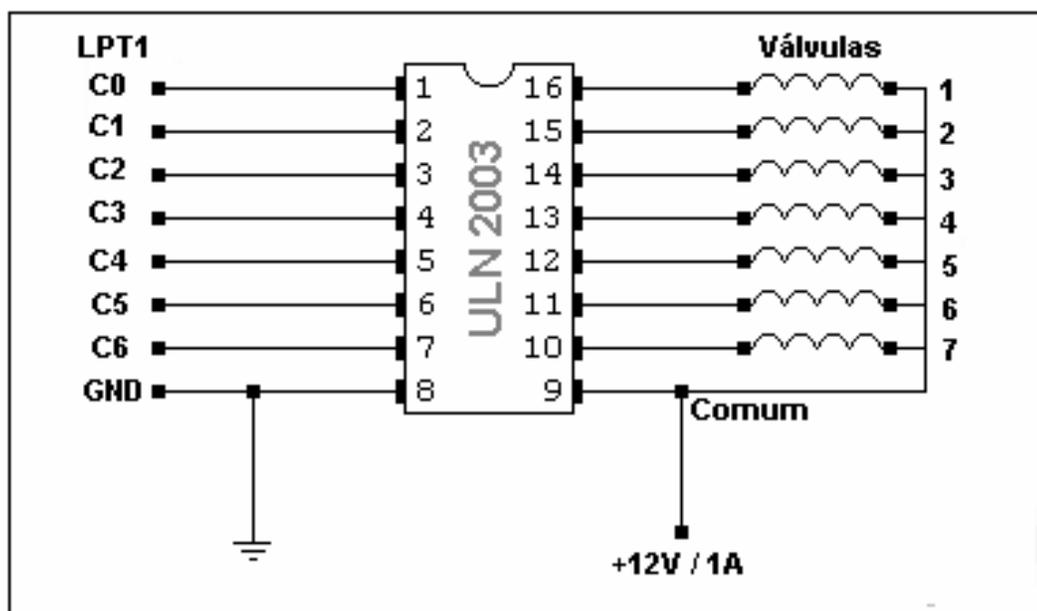
Neste analisador foram utilizadas seis válvulas solenóides de três vias (*three-way*) da Cole Parmer, modelo EW-01540-13 (**Figura 16**), com a finalidade de selecionar os volumes dos fluidos a serem introduzidos na câmara de mistura. Estas válvulas foram controladas pela porta paralela do microcomputador, através de um atuador eletrônico construído no laboratório. A válvula  $V_E$  (mostrada na **Figura 15**) será usada apenas nas análises de gasolina.



**Figura 16.** Fotografia das válvulas solenóides de três vias usadas na montagem do analisador.

#### **2.2.1.2.2. Acionador de Válvulas**

Um acionador de válvulas (ou atuador eletrônico), cujo circuito eletrônico é mostrado na [Figura 17](#), foi desenvolvido para controlar a abertura das válvulas solenóides. Este dispositivo é bastante simples e é baseado em um circuito integrado ULN2003, que é um arranjo de transistores do tipo *Darlington* capaz de controlar até sete canais simultaneamente, com capacidade total de corrente de 500 mA. Cada válvula solenóide é acionada de modo independente, ao se enviar um nível lógico 1 por um dos bits das linhas de comunicação da porta paralela do microcomputador. Os circuitos de acionamento das válvulas são programados para, quando receberem uma tensão maior que 3,8V (nível lógico 1) em suas entradas, permitir que uma corrente elétrica circule pelas bobinas de cada uma das válvulas solenóides.



**Figura 17.** Diagrama esquemático do atuador eletrônico. C0-C6 representam os pinos de saída da porta paralela LPT1 e GND é o aterramento do circuito.

#### 2.2.1.2.3. Microcomputador

Os dispositivos que constituem o sistema proposto foram acoplados a um microcomputador Pentium 550 MHz, através da porta paralela, usando um software escrito em linguagem gráfica de programação visual *LabVIEW*<sup>®</sup>, versão 5.1. Exceto o espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite, que é conectado ao microcomputador através da porta serial COM1.

#### 2.2.1.2.4. Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite

Foi utilizado como sistema de detecção na análise de águas minerais, um espectrofotômetro de absorção atômica em forno de grafite Shimadzu, mod. AA6800, equipado com um auto-amostrador ASC-6100 e uma unidade de atomização em forno de grafite GFA-EX7 com aquecimento longitudinal, sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e argônio como gás de arraste. Suas configurações ópticas e de

controle da lâmpada de cátodo oco foram sempre de acordo com as recomendações do fabricante para máxima sensibilidade **Tabela III**.

**Tabela III.** Parâmetros operacionais do espectrômetro para determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em amostras de água mineral.

Parâmetros	Metais				
	Cu	Cr	Fe	Mn	Pb
Corrente da Lâmpada (mA)	6	8	12	10	10
Comprimento de Onda (nm)	324,8	357,9	248,3	279,5	283,3
Fenda Espectral (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5

Para os ensaios prévios das microemulsões, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica AAS5EA (Zeiss, Alemanha) disponível no Laboratório de Traços do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Todas as medidas foram realizadas com tubos de grafite piroliticamente e recobertos com aquecimento transversal. Para a introdução de soluções e microemulsões, utilizou-se um amostrador automático MPES (Analytik Jena AG, Alemanha).

Para medida dos sinais de absorbância, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de níquel (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha) e vanádio (FISHER SCIENTIFIC, Inglaterra) como fonte de radiação, e para medida do sinal de fundo utilizou-se fonte de deutério (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha). O espectrômetro está conectado a um computador IBM PC/AT. Utilizou-se argônio comercial com 99,9% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil) como gás de purga com vazão de 2,0 L min<sup>-1</sup>. As medidas dos sinais de absorbância foram baseadas em área de pico. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na **Tabela IV**.

**Tabela IV.** Parâmetros operacionais do GF AAS para determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em microemulsões e na extração com HNO<sub>3</sub>.

Parâmetros	Metais				
	Cu	Cr	Fe	Mn	Pb
Corrente da Lâmpada (mA)	5	3,5	6	8	5
Comprimento de Onda (nm)	324,8	357,9	248,8	279,5	283,3
Fenda Espectral (nm)	0,8	0,2	0,2	0,2	0,5

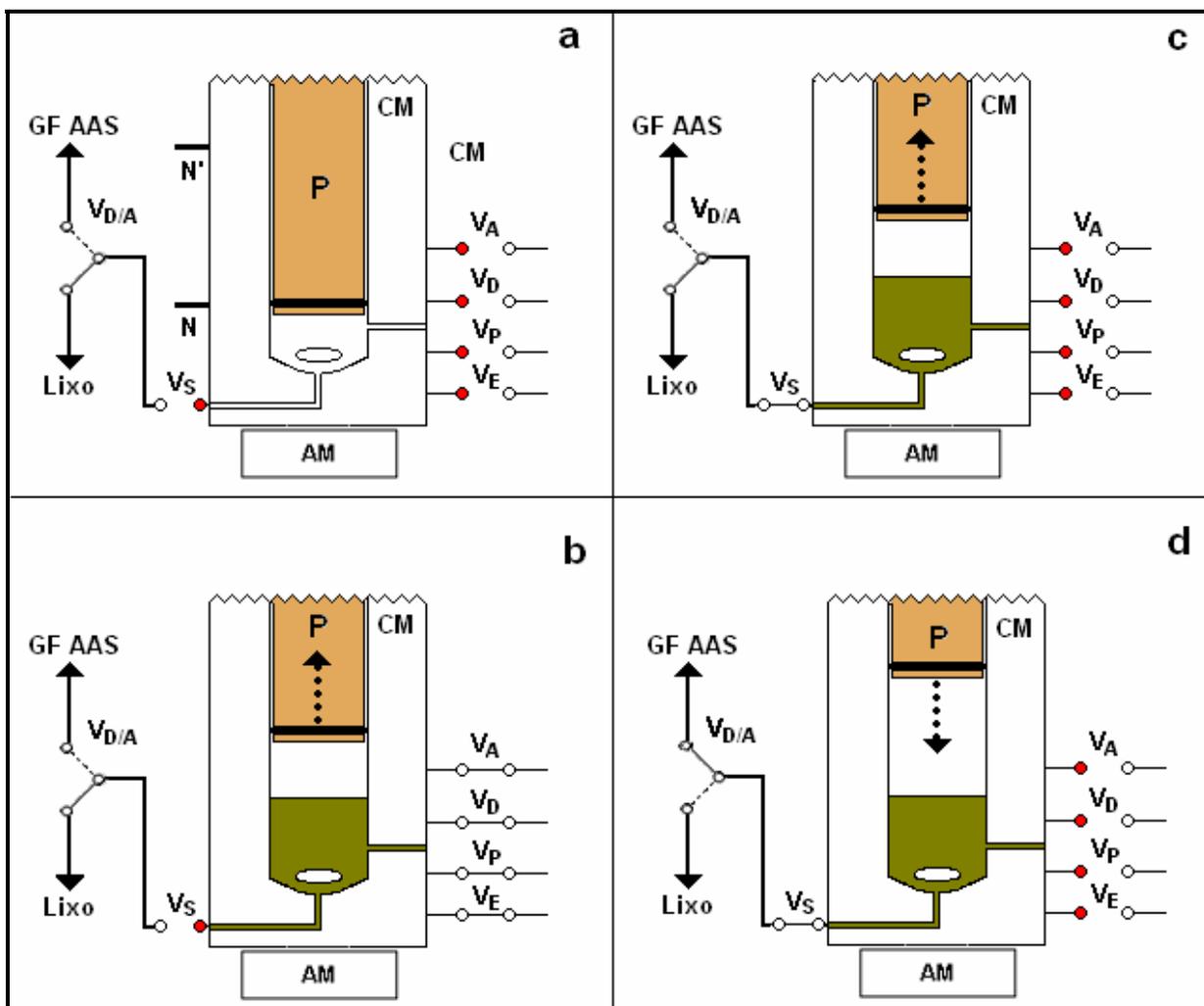
As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram determinadas através do levantamento de curvas de pirólise e atomização para cada metal estudado nos dois instrumentos.

### 2.2.2. Funcionamento do Analisador PPFBA

O funcionamento deste sistema é baseado na diferença de pressão exercida dentro da câmara de mistura pelo movimento do pistão. Os volumes de diluente (ou solução branco), padrão, amostra e emulsificante<sup>1</sup> que entram na câmara são controlados pelo tempo de acionamento das válvulas, as quais atuam apenas como interruptoras de fluxo.

A seqüência de operações básicas do sistema é mostrada na **Figura 18** e consiste em quatro etapas:

<sup>1</sup> A válvula de comutação deste componente (V<sub>E</sub>) será usada apenas nas análises de gasolina.



**Figura 18.** Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. **a) Etapa inicial;** **b) Enchimento da câmara;** **c) Preparação para descarte;** e **d) Descarte.** Os terminais das válvulas marcados em vermelho indicam que a saída vedada da válvula foi selecionada. Apenas a válvula  $V_{D/A}$  é usada como válvula de três vias, as demais usam apenas uma de suas vias no direcionamento dos fluidos.

- *Configuração inicial: todas as válvulas e o pistão estão desativados (Figura 18.a);*
- *Etapa de enchimento da câmara: liga-se o pistão, cujo êmbolo parte da posição N para a posição N'. As válvulas  $V_A$ ,  $V_D$ ,  $V_P$  e  $V_E$  são acionadas permitindo a entrada dos fluidos na câmara de forma seqüencial (Figura 18.b);*

- *Preparação para descarte: nesta etapa as válvulas  $V_A$ ,  $V_D$ ,  $V_P$  e  $V_E$  são desativadas e durante o deslocamento do pistão para a posição  $N'$ , a válvula  $V_S$  é acionada permitindo a entrada de ar dentro de CM (**Figura 18.c**);*
- *Descarte: a válvula  $V_S$  permanece acionada e com o pistão agora em sentido contrário ( $N'$  para  $N$ ) permite o direcionamento da mistura em direção ao auto-amostrador do instrumento (acionando a válvula  $V_{D/S}$ ) ou ao descarte (mantendo desabilitada a válvula  $V_{D/S}$ ), conforme ilustração na **Figura 18.d**.*

Para simplificar a discussão sobre os procedimentos executados pelo analisador em relação ao movimento do pistão, serão utilizados os termos configuração de **enchimento** e de **descarte**. No enchimento, o pistão desloca-se da posição inferior de seu curso até o limite superior deste. No descarte ocorre o movimento no sentido contrário.

## 2.3. Procedimentos

### 2.3.1. Etapas Analíticas

Tanto a preparação de soluções de calibração para análise de água mineral como a preparação de microemulsões para análise de gasolina, compreendem as seguintes etapas:

- *enchimento de canais;*
- *preparação de misturas (soluções de calibração ou microemulsões);*
- *limpeza da câmara;*
- *troca de amostras.*

Como o tempo de abertura das válvulas é proporcional ao volume inserido CM e varia de acordo com a vazão em cada canal, em todos os procedimentos descritos de agora em diante, o termo tempo será sempre usado em vez de volume de amostra, solução padrão, branco e de mistura emulsificante.

### **2.3.1.1. Enchimento dos Canais**

Antes do início de uma análise é necessário preencher os canais entre as válvulas ( $V_A$ ,  $V_P$ ,  $V_D$  e  $V_E$ ) e a CM com os fluidos respectivos. Para tanto, o seguinte procedimento é realizado:

- *as válvulas  $V_A$ ,  $V_P$ ,  $V_D$  e  $V_E$  são acionadas uma a uma seqüencialmente enquanto o pistão é acionado para enchimento. O sistema aspirará cada fluido durante um intervalo de tempo de 8 segundos. A etapa de drenagem-limpeza da câmara é feita logo em seguida, com a execução das etapas de preparação para descarte e descarte.*

Esta etapa deve ser realizada sempre que uma nova amostra for analisada.

### **2.3.1.2. Preparação das Misturas**

Na preparação de soluções de calibração, o pistão é acionado em configuração de enchimento e as válvulas  $V_P$  e  $V_D$  são acionadas durante períodos de tempo pré-determinados, de forma seqüencial. Isto permite que alíquotas do diluente e de solução padrão sejam aspiradas para dentro da câmara, de forma que esta mistura

atinga o volume total de trabalho ( $v_T$ ) previamente fixado através das configurações de tempos de abertura de cada uma das válvulas.

Em seguida, as válvulas  $V_P$  e  $V_D$  e o pistão são desativados e a mistura é homogeneizada durante um intervalo de tempo adequado. Após isto, com o pistão ainda em configuração de enchimento, a válvula  $V_S$  é acionada, permitindo a entrada de ar na câmara, o qual auxiliará no completo esvaziamento de CM. Ao atingir a extremidade superior de seu curso, o pistão é configurado para descarte, comprimindo a mistura presente na câmara e promovendo seu esvaziamento através de  $V_S$ . Finalmente, a válvula  $V_{D/A}$  é acionada, permitindo assim, que a mistura seja levada ao copo de amostragem do espectrofotômetro, de onde será levada à medição dos sinais analíticos.

Nas análises de águas minerais, os tempos de abertura das válvulas  $V_D$  e  $V_P$  são variados de forma a manter o volume total prefixado constante. Ou seja, os acréscimos aplicados aos tempos de acionamento da válvula da solução padrão ( $t_P$ ) são iguais aos decréscimos nos tempos de abertura da válvula do diluente ( $t_D$ ), até que todas as soluções de calibração sejam produzidas. As concentrações destas soluções variarão em função de  $t_P$ , visto que o tempo total ( $t_T$ ) e a concentração da solução padrão de trabalho são mantidos constantes em cada análise. O analisador pode ser usado apenas na preparação de soluções de calibração e em uma eventual diluição de alguma amostra.

Nas análises de gasolina o mesmo procedimento é adotado para as válvulas  $V_D$  e  $V_P$  e os tempos de abertura das válvulas  $V_A$  e  $V_E$  são sempre mantidos constantes durante a preparação das microemulsões.

Nos dois casos, tanto a técnica de curva de calibração como a de adição de analito, podem ser implementadas sem nenhuma modificação física do analisador, bastando para isso, modificar os parâmetros de tempos de acionamento das válvulas de maneira conveniente no programa de gerenciamento do sistema.

### **2.3.1.3. Limpeza da Câmara**

Neste procedimento, o pistão é acionado em configuração de enchimento e a válvula  $V_B$  é acionada durante um período de tempo  $t_{TE}$  (tempo total de enchimento), permitindo que o diluente (ou branco) seja aspirado para dentro da câmara, de forma que o volume inserido de fluido de limpeza na câmara seja igual ao volume total de trabalho. Em seguida, a válvula  $V_D$  e o pistão são desativados e a mistura é homogeneizada durante um intervalo de tempo adequado para uma limpeza eficiente. Após isto, as operações de preparação para descarte e do descarte propriamente dito, são efetuadas de forma similar ao item **2.2.2**. Entretanto, a válvula  $V_{D/A}$  permanece desativada, permitindo assim, que os fluidos de limpeza sejam levados ao recipiente de descarte.

### **2.3.1.4. Troca de Amostras**

Nesta etapa, o sistema efetua inicialmente a operação de preparação para descarte, até o pistão atingir a posição  $N'$ , permitindo a entrada de ar na câmara. Em seguida, a válvula  $V_S$  é desativada e a válvula  $V_A$  ativada com o sistema em uma configuração de descarte, permitindo o retorno da amostra contida na conexão entre  $V_A$  e a câmara e em toda a extensão de seu canal.

### **2.3.2. Procedimento das Medidas de Vazão**

A precisão da medida do volume que é adicionado à câmara foi estimada a partir da pesagem de alíquotas de cada um dos líquidos em seus canais correspondentes, utilizando uma balança analítica Scientech, mod. SA120. Estas alíquotas foram obtidas através da aspiração de cada um dos fluidos em estudo e da ativação de suas válvulas correspondentes em diferentes tempos de acionamento. O volume expelido pelo canal de saída que é conectado à câmara era cuidadosamente coletado em um recipiente previamente tarado, para, em seguida, ser pesado. A estimativa dos volumes foi feita com base em dados reológicos dos líquidos utilizados neste trabalho. Com estas informações foi possível construir as curvas de vazão de cada canal de aspiração e seu fluido correspondente.

#### **2.3.2.1. Medidas dos Tempos Mínimos de Acionamento de Válvulas**

Os tempos mínimos de acionamento das válvulas solenóides ( $t_{\min}$ ) foram estimados com base em medidas das absorbâncias de soluções coloridas em um espectrofotômetro UV-Vis Hewlett-Packard, mod. 8453, preparadas de forma automática e produzidas a partir da solução de trabalho mais concentrada. Várias soluções do complexo vermelho alaranjado formado (Ferroína -  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ ) em meio ácido, foram preparadas automaticamente a partir da solução de trabalho, através da aplicação de tempos de acionamento de válvulas inferiores a um segundo e suas absorbâncias foram monitoradas a  $\lambda = 515$  nm. A precisão da medida dos volumes mínimos que podem ser adicionados à câmara correspondentes aos tempos mínimos foi determinada

utilizando como critério os valores dos desvios-padrão relativos (DPR) das medições das absorvâncias de cada solução preparada automaticamente.

### **2.3.3. Medidas de Densidade e Viscosidade**

Para avaliar o efeito da viscosidade dos líquidos usados neste trabalho, foram realizadas medições de viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) em um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV2+ acoplado a um banho termostatizado Quimis, modelo Q.214.D.2. As medidas de densidade ( $\rho$ ) foram realizadas em um densímetro digital Metler Toledo, modelo DA-110M. Todas as medições foram feitas em função da temperatura.

### **2.3.4. Levantamento dos Diagramas de Fase das Microemulsões**

Os diagramas de fase para as microemulsões foram construídos através da titulação das misturas de fase oleosa (O) + fase aquosa (A) em várias proporções, com a mistura emulsificante (E), sendo esta última preparada nas proporções de 25-75%; 50-50% e 75-25% (v/v) de tensoativo (Ts) e co-tensoativo (Co-Ts), respectivamente. Os pontos das titulações referem-se às modificações verificadas no sistema, em termos de transparência do sistema químico. Estes pontos foram calculados a partir das novas proporções entre os componentes da microemulsão depois da titulação.

### 2.3.5. Análise Prévia das Microemulsões – Extração Ácida

No método de extração ácida utilizado nas análises prévias para fins de comparação, alíquotas de 3,00 mL desta amostra foram misturadas a 4,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e a frio em um balão volumétrico de 10,0 mL. As misturas foram levadas a um banho de ultra-som por 15 min. Ao final da sonicação, foi adicionada água deionizada à mistura resultante e o volume foi completado a 10,0 mL.

O sobrenadante (fração oleosa) foi desprezado e a fase aquosa foi levada à determinação espectrométrica por GF AAS.

Um banho de Ultra-som da Unique-Thorton modelo USC-2850 (Thorton, São Paulo, Brasil), operado com a frequência de 37 kHz e com controle de temperatura, foi usado para a aplicação deste método.

## 2.4. Modelagem Matemática

### 2.4.1. Construção de Curvas de Calibração

Na construção de curvas de calibração usando soluções de calibração preparadas automaticamente com o analisador proposto, a resposta analítica pode estar diretamente relacionada ao tempo de acionamento da válvula da solução padrão,  $t_p$ , como demonstrado abaixo:

A expressão clássica para uma curva de calibração com soluções preparadas manualmente é:

$$R_p(i) = K C_p(i) \quad (i = 1, 2, 3... n) \quad (1)$$

onde  $K$  é o coeficiente angular da curva,  $R_p(i)$  são as  $i$ -ésimas respostas analíticas para as  $i$ -ésimas concentrações de uma solução de calibração preparada,  $C_p(i)$  e  $n$  é o número de pontos da curva de calibração.

No procedimento clássico, cada ponto da curva de calibração é obtido pela multiplicação da concentração do analito na solução padrão de trabalho  $C_p^0$  por um fator de diluição  $v_p/(v_p + v_D)$ . Deste modo, a **Equação 2** pode ser escrita partindo-se da **Equação 1**:

$$R_p(i) = K \left( C_p^0 \left( \frac{v_p(i)}{v_p(i) + v_D(i)} \right) \right) \quad (2)$$

onde  $v_p(i)$  e  $v_D(i)$  são os volumes da solução padrão de trabalho e do diluente, respectivamente.

Partindo da definição de vazão,  $v = Qt$  (onde  $v$ ,  $t$  e  $Q$  são o volume, o tempo e a vazão, respectivamente), os tempos de acionamento de cada válvula,  $t_p$  e  $t_D$ , definem os volumes,  $v_p$  e  $v_D$ , adicionados no recipiente de preparação (em CM, no caso). Assim, a **Equação 2** pode ser escrita com relação ao tempo, assumindo a forma:

$$R_p(i) = K C_p^0 \left( \frac{Q_p t_p(i)}{Q_p t_p(i) + Q_D t_D(i)} \right) \quad (3)$$

Se não existem diferenças estatisticamente significativas entre as vazões dos canais ( $Q_p = Q_D = Q$ ), a **Equação 3** pode ser expressa como:

$$R_p(i) = K C_P^0 \left( \frac{t_p(i)}{t_p(i) + t_D(i)} \right) \quad (4)$$

Para simplificar o modelo matemático, o tempo total de acionamento de válvulas  $t_T = t_p(i) + t_D(i)$  em um dado conjunto de calibração é mantido constante e a **Equação 4** assume a seguinte forma:

$$R_p(i) = \left( \frac{K C_P^0}{t_T} \right) t_p(i) \quad (5)$$

A qual pode ser reescrita como:

$$R_p(i) = K_1 t_p(i) \quad (6)$$

onde  $K_1$  é o coeficiente angular da curva  $R_p(i)$  versus  $t_p(i)$  e é estimado por regressão linear usando o método dos mínimos quadrados.

Desta forma, é esperada uma relação linear entre as respostas analíticas,  $R_p(i)$  e o tempo de acionamento da válvula da solução padrão,  $t_p(i)$ , é obtida para a

curva de calibração construída com soluções de calibração preparadas pelo sistema. Porém, normalmente, as curvas de calibração usadas em GF AAS são construídas a partir das massas de analito (ng, em geral) e de suas absorvâncias integradas correspondentes. Os valores de  $t_p(i)$  podem ser transformados em valores de massa de analito,  $m_p(i)$ , de cada solução de calibração preparada automaticamente, usando a expressão abaixo:

$$m_p(i) = \left( \frac{v_{AS} C_P^0}{t_T} \right) t_p(i) \quad (7)$$

onde  $v_{AS}$  é o volume inserido no tubo de grafite através do auto-amostrador.

Substituindo a [Equação 7](#) na [Equação 6](#) e fazendo  $\frac{K_1 t_T}{C_P^0} = K_2$ , temos:

$$R_p(i) = \frac{K_2}{v_{AS}} m_p(i) \quad (8)$$

Finalmente, a concentração do analito na amostra,  $C_A^0$ , pode ser estimada através da equação abaixo:

$$C_A^0 = \left( \frac{t_A + t_D}{t_A} \right) \frac{R_A}{K_2} \quad (9)$$

onde  $R_A$  é o sinal analítico da amostra.

### 2.4.2. Diluição Automática

Os auto-amostradores dos instrumentos para GF AAS comercialmente disponíveis, em geral, são projetados para inserir volumes de líquidos dentro do tubo de grafite entre 2 e 100  $\mu\text{L}$ , com uma boa precisão nos extremos dessa faixa. Entretanto, se a amostra apresentar um valor elevado de  $C_A^0$ , mesmo com a inserção do menor volume permitido pelo instrumento, o sinal  $R_A$  ficará fora da faixa linear de resposta. O sistema pode efetuar uma diluição em linha da amostra, estimando-se o fator de diluição baseado em tempo,  $(t_A + t_D)/t_A$  e com base no sinal  $R_A$ , de modo que o sinal analítico da amostra diluída,  $R_A^d$ , esteja dentro da faixa linear de resposta, ou seja,  $R_p(1) < R_A^d < R_p(n)$ .

Uma expressão generalizada para o cálculo do volume total de uma mistura preparada automaticamente pode ser escrita como:

$$\sum_{i=1}^n v_i = \sum_{i=1}^n Q_i t_i \quad (10)$$

onde  $v_i$  são os volumes de um fluido no canal  $i$  inseridos na câmara de mistura, controlados pelo tempo de acionamento da válvula correspondente ( $t_i$ ) e proporcionais

à vazão do canal ( $Q_i$ ). O somatório  $\sum_{i=1}^n v_i$  representa o volume total da mistura.

Partindo da suposição de que todos os canais apresentam vazões diferentes entre si e que todas elas são proporcionais à vazão de um dos canais adotado como referência (chamado aqui de canal 1, assim,  $Q_1 = Q_{ref}$ ), pode-se considerar que:

$$Q_2 = k_1 Q_{ref}, Q_3 = k_2 Q_{ref}, Q_4 = k_3 Q_{ref} \dots Q_i = k_{i-1} Q_{ref} \quad (11)$$

Substituindo a [Equação 11](#) na [Equação 10](#), obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n v_i = Q_{ref} \sum_{i=1}^n k_{i-1} t_i \quad (12)$$

onde  $k_{i-1}$  é um coeficiente de proporcionalidade entre o canal  $i$  e o canal adotado como referência. Os valores desses coeficientes são dependentes principalmente de algumas propriedades físico-químicas dos líquidos (como a viscosidade e a densidade) e podem ser determinadas experimentalmente através da calibração de vazões do analisador.

O fator de diluição (**FD**) pode ser definido como a razão entre o volume final ( $V_f$ ) da solução preparada a partir de uma alíquota de uma outra solução mais concentrada ( $V_{in}$ ). Por analogia, no caso das diluições automáticas, pode-se afirmar que:

$$FD = \left( \sum_{i=1}^n v_i \right) / v_j = Q_{ref} \left( \sum_{i=1}^n k_{i-1} t_i \right) / t_j Q_j \quad (13)$$

onde  $v_j$  e  $Q_j$  são o volume amostrado de um líquido em um canal  $j$  e sua vazão correspondente, respectivamente.

Quando todos os canais apresentam vazões muito próximas entre si, as aproximações  $k_{i-1} = 1$  e  $Q_{ref} = Q_j$  são válidas, e o somatório  $\sum_{i=1}^n t_i$ , neste caso é igual ao valor de  $t_{TM}$ . Assim, a [Equação 13](#) assume a forma:

$$FD = t_{TM} / t_j \quad (14)$$

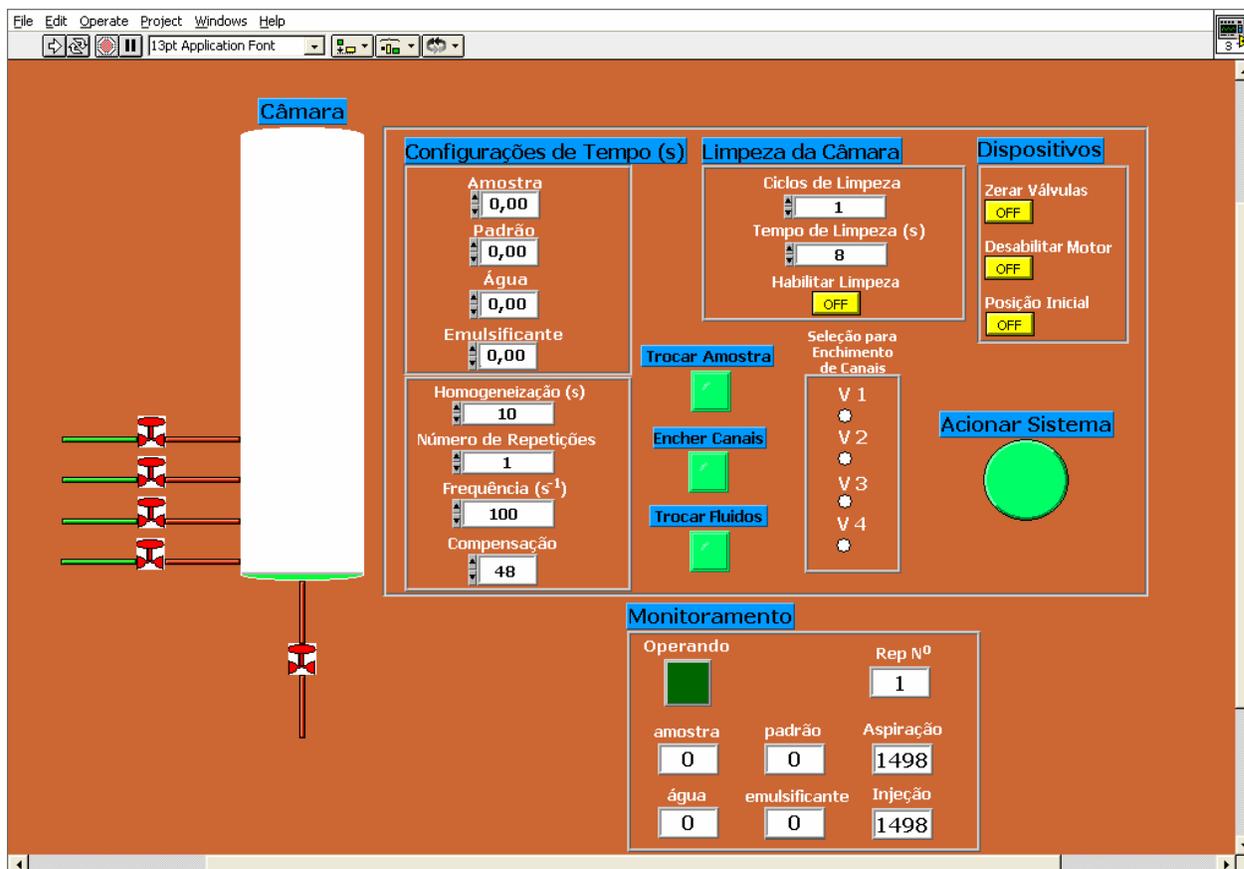
Desta forma, o modelo de fator de diluição automática representado pela [Equação 14](#), só é válido se os líquidos utilizados no sistema forem os mesmos ou apresentarem propriedades reológicas similares. Pois, com pelo menos uma destas condições sendo satisfeita, pode-se afirmar com grande segurança que a vazão é praticamente a mesma em todos os canais, tornando desnecessária qualquer correção nos tempos de abertura das válvulas. Caso contrário, a [Equação 13](#) deve ser utilizada na determinação da relação entre o tempo total de acionamento de válvulas e o volume máximo de trabalho.

## 2.5. Programa de Controle do Sistema

O programa usado no gerenciamento do analisador desenvolvido neste trabalho foi escrito em ambiente visual *LabVIEW*<sup>®</sup> versão 5.1, e apresenta as funções de:

- **Controle do tempo de acionamento das válvulas solenóides:** através do envio de bits de controle pela porta paralela LPT1 no endereço 378 (hexadecimal) do microcomputador o software controla o tempo de abertura das válvulas solenóides do analisador;
- **Controle do motor de passo:** através do envio de bits de controle também pela porta LPT1 no endereço 37A (hexadecimal) do microcomputador, o software controla a velocidade, determinada pela frequência de aplicação dos pulsos, e o percurso de deslocamento do pistão, determinado pelo número de pulsos enviados ao motor.
- **Procedimentos analíticos:** o software executa todas as operações necessárias para a realização dos procedimentos (preparação de misturas, troca de amostras, enchimento de canais e limpeza da câmara) discutidos detalhadamente em seções anteriores.

A interface gráfica do programa, como pode ser visto na **Figura 19**, é bastante simples e permite que o usuário execute e monitore todos os procedimentos inerentes ao sistema.



**Figura 19.** Interface gráfica do programa de gerenciamento do sistema fluxo-batelada com propulsão a bomba-seringa. O programa é capaz de gerenciar a produção das misturas, a limpeza da câmara, a troca de amostras e o enchimento de canais vazios (realizado no início das análises).

### 2.5.1. Descrição do Programa

O enchimento de canais é uma operação que deve ser realizada sempre no início do dia de análise e repetida quando houver o esvaziamento de um ou mais canais de entrada de fluidos. Para executar essa operação, o analista deve selecionar previamente o(s) canal(is) para enchimento, clicando no(s) botões “checkbox” correspondentes. Após isto, acionando o botão “**Encher Canais**” o programa executará o enchimento dos canais selecionados.

Ao acionar o botão “**Troca de Amostras**” o programa executa uma rotina para o procedimento de troca de amostras descrito na [Seção 2.3.1.4](#). Esta rotina é

similar àquela utilizada para promover a troca de outros líquidos, que é realizada acionando-se o botão **“Troca de Fluidos”**. A diferença entre estas duas rotinas está no número de válvulas acionadas em cada caso (apenas  $V_A$ , e  $V_S$  para troca de amostras e  $V_P$ ,  $V_H$ ,  $V_E$  e  $V_S$  para troca de fluidos).

Os tempos de abertura das válvulas  $V_A$ ,  $V_P$ ,  $V_H$  e  $V_E$  são configurados no item **“Configurações de Tempo (s)”** em suas respectivas caixas de controle digital. O analista pode implementar técnicas como a curva de calibração e a adição de analito na preparação das misturas. Para tanto, ele deve configurar os parâmetros de tempo de abertura das válvulas de acordo com o planejamento experimental conveniente para cada caso.

O operador deve configurar também o tempo de homogeneização, o número de repetições, a frequência de pulsos aplicados ao motor e o número de pulsos de compensação, nas caixas de controle digital localizadas abaixo do item **“Configurações de Tempo (s)”**. Para executar o procedimento de limpeza da câmara de mistura, o operador deve especificar o tempo de limpeza e o número de ciclos de limpeza em suas respectivas caixas de controle e depois acionar o botão **“Habilitar Limpeza”** no item **“Limpeza da Câmara”**.

Em eventuais problemas na operação do analisador, o analista pode desativar todas as válvulas e o motor de passo acionando os botões **“Zerar Válvulas”** e **“Desabilitar Motor”**, respectivamente, no item **“Dispositivos”**. Para garantir que o pistão sempre retorne a seu ponto de referência (posição N) caso haja necessidade de desligar o motor de passo durante a execução de algum procedimento, o operador deve acionar o botão **“Posição Inicial”**, no mesmo item.

Uma vez configurados os parâmetros operacionais, o analista pode dar início aos procedimentos de preparação de soluções de calibração ou de microemulsões ao acionar o botão “**Acionar Sistema**”.

Durante a execução dos procedimentos, o operador pode monitorar os números de pulsos enviados ao motor de passo que correspondem aos tempos de aspiração em cada um dos canais configurados, através das caixas “**amostra**”, “**padrão**”, “**água**” e “**emulsificante**”. Na caixa “**Rep N°**” é mostrada a contagem atualizada das repetições automáticas de cada procedimento executado. Durante a execução de qualquer procedimento, o indicador “**Operando**” é acionado, mudando sua cor para verde claro, alertando ao operador que o sistema está em uso. O enchimento da câmara pode ser monitorado pelo analista através do item “**Câmara**”, onde, a câmara de mistura é representada por um objeto gráfico do *LabVIEW* (*Tank*) o qual tem seu interior preenchido com uma coloração verde, concomitantemente com a execução das rotinas pertinentes às operações analíticas.

Portanto, pode-se observar que este software foi escrito de forma que até mesmo um analista pouco experiente possa executar todas as operações e acompanhar todo o processo analítico sem grandes dificuldades.

Vale salientar também que este programa controla apenas os parâmetros referentes ao funcionamento do analisador. A inserção das misturas no tubo de grafite do instrumento, as medidas dos sinais analíticos e todas as configurações operacionais do espectrômetro de absorção atômica são todas realizadas e monitoradas pelo programa de gerenciamento deste instrumento.

## CAPÍTULO 3

“A ausência de evidência não  
significa evidência de ausência”  
*Carl Sagan*

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

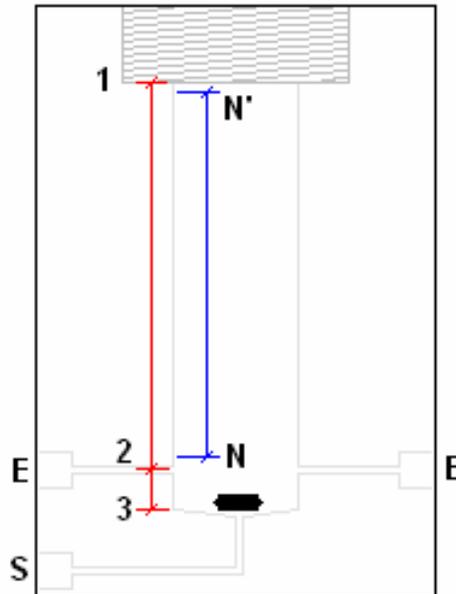
#### 3.1. Parâmetros Operacionais do Analisador PPFBA

Uma vez desenvolvido o programa de gerenciamento, partiu-se para o estudo e otimização de alguns dos parâmetros operacionais do sistema: curso total do pistão, frequência de operação do motor de passo, número total de pulsos, vazão, volumes mínimos de aspiração e número de pulsos de compensação do efeito elástico do ar no interior da câmara. Cada um destes parâmetros será discutido nas seções seguintes.

##### 3.1.1. Curso Total do Pistão

Este parâmetro é um importante dado de projeto do PPFBA, pois dele dependem o volume máximo de trabalho da câmara de mistura,  $v_{\max}$ , e o tempo total máximo de acionamento de válvulas,  $t_{TM}$ . Embora a câmara de mistura (descrita na [Seção 2.2.1.1.1](#)) apresente uma profundidade de aproximadamente 40 mm com um diâmetro de 8,0 mm, o curso total do pistão foi fixado em 31,5 mm. Esta diferença (8,5 mm) é necessária para prover uma pequena margem de segurança nas duas extremidades do curso. A distância entre o anel de vedação do pistão (6,0 mm) é ligeiramente maior que a distância entre os orifícios de descarga dos canais dentro da câmara (5,0 mm), considerando o fundo da câmara como referência ([Figura 20](#)). Esta pequena folga é suficiente para garantir que o anel de vedação

esteja acima dos orifícios de descarga. O restante da diferença (2,5 mm) está no limite superior do curso do pistão.



**Figura 20.** Corte transversal da câmara de mistura e as cotas do acoplamento do pistão. E = entradas dos canais; S = saída da câmara. As distâncias entre os pontos (1 e 3) e (2 e 3) representam a profundidade total da câmara (40 mm) e a profundidade dos orifícios de descarga dos canais (5 mm), respectivamente. As folgas são representadas pelas distâncias entre os pontos N e 2 (1 mm) e 1 e N' (2,5 mm).

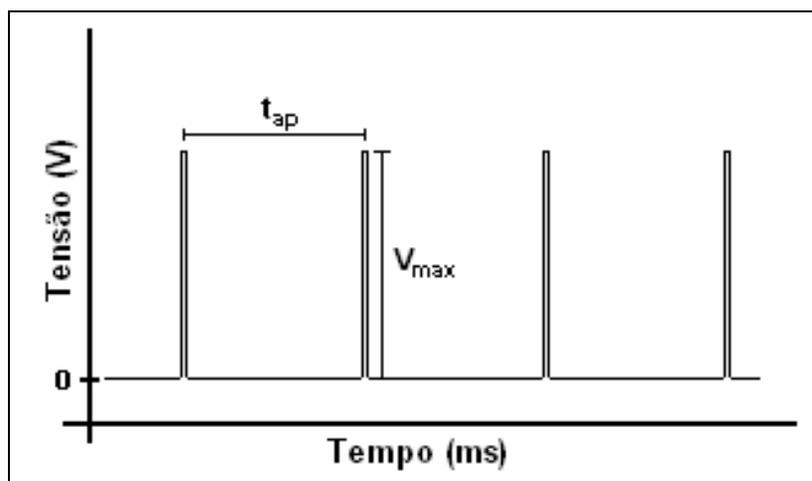
Outro importante aspecto a ser observado e que também é dependente do acoplamento do pistão com a câmara é o volume de ar presente no interior da câmara em configuração inicial ([Seção 2.2.2](#)). Sua influência no funcionamento do analisador será discutida em detalhes na [Seção 3.1.5](#).

### 3.1.2. Frequência de Operação do Motor de Passo

A frequência de operação do motor de passo ( $f_{OP}$ ) é o parâmetro que determina a velocidade de deslocamento do pistão e que, por consequência, tem

influência sobre as vazões dos fluidos, o tempo total de acionamento das válvulas solenóides e especialmente sobre a taxa de amostragem.

Desta forma, foi necessária a realização de um estudo acerca das frequências de trabalho do motor de passo baseado nos tempos de aplicação de pulsos consecutivos nas bobinas do motor (**Figura 21**). Os testes realizados mostraram que o menor tempo ( $t_{ap}$ ) entre pulsos aplicável é de 3,0 ms (equivalente a frequência de 333 Hz), pois, este é o tempo mínimo para gerar um campo magnético com magnitude suficiente para promover a rotação do eixo do motor. Com a aplicação de tempos inferiores a esse, o motor não funciona corretamente. Por outro lado, um elevado valor de  $t_{ap}$  implica em uma menor velocidade de deslocamento do pistão e acarreta a redução da vazão nos canais como consequência. Por comodidade, o  $t_{ap}$  máximo foi limitado em 20 ms (equivalente a frequência de 50 Hz), visto que frequências menores promovem baixas taxas de amostragem.

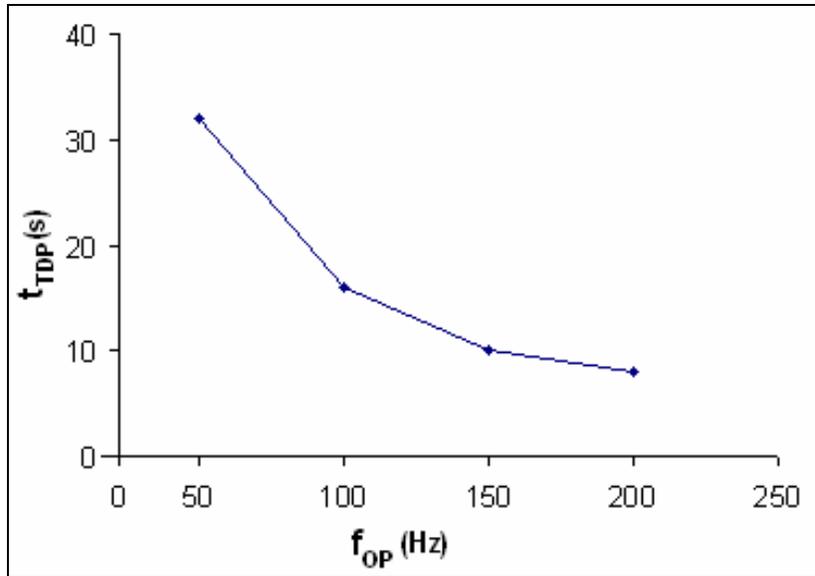


**Figura 21.** Diagrama esquemático da aplicação de pulsos em uma das bobinas do motor de passo.  $V_{max}$  é a tensão máxima aplicada nos terminais da bobina e  $t_{ap}$  é o intervalo de tempo entre pulsos aplicados.

### 3.1.3. Número Total de Pulsos

Como o PPFBA trabalha com valor fixo de curso total de deslocamento do pistão (37,5 mm), foi feito um estudo acerca do número total de pulsos aplicados ao motor de passo necessários para promover este deslocamento. Através de marcações externas em uma das colunas de apoio do motor, representando com fidelidade o percurso total do pistão e, com o auxílio de um programa de testes também escrito em *LabVIEW*<sup>®</sup> foi feita a contagem do número total de pulsos,  $n_{TP}$ , enviados ao motor necessários para deslocar o pistão de um extremo ao outro de seu curso total ( $n_{TP} = 1498$  pulsos). Este é um dado importante para o controle do sistema, pois, conhecendo-se  $n_{TP}$  e os números de pulsos enviados ao motor em todas as operações realizadas pelo analisador, é possível controlar o balanço total destes pulsos durante a execução de um determinado procedimento pelo programa de gerenciamento, mantendo-o constante, evitando assim, que o pistão ultrapasse os limites estabelecidos em projeto ( $N$  e  $N'$ ).

Os tempos totais de deslocamento do pistão ( $t_{DP}$ ) também foram medidos, usando o mesmo programa de testes, em função das frequências de pulsos aplicados no motor, como mostra a [Figura 22](#).



**Figura 22.** Curva do tempo total de deslocamento do pistão ( $t_{TDP}$ ) em função da frequência de aplicação dos pulsos no motor de passo ( $f_{OP}$ ).

Os tempos totais máximos de acionamento das válvulas ( $t_{TM}$ ), que é a soma dos tempos de acionamento de cada uma das válvulas usadas, foram dimensionados em função dos valores de  $t_{TDP}$  para cada frequência, segundo a condição:  $t_{TM} \leq 0,7t_{TDP}$ . Foi observado experimentalmente que este critério é suficiente para permitir o esvaziamento completo da câmara, com uma boa margem de segurança. Na [Tabela V](#) são apresentados os valores de  $t_{TM}$  para cada frequência estudada.

**Tabela V.** Tempos máximos de acionamento de válvulas ( $t_{TM}$ ) para cada frequência de trabalho do motor de passo ( $f_{OP}$ ).

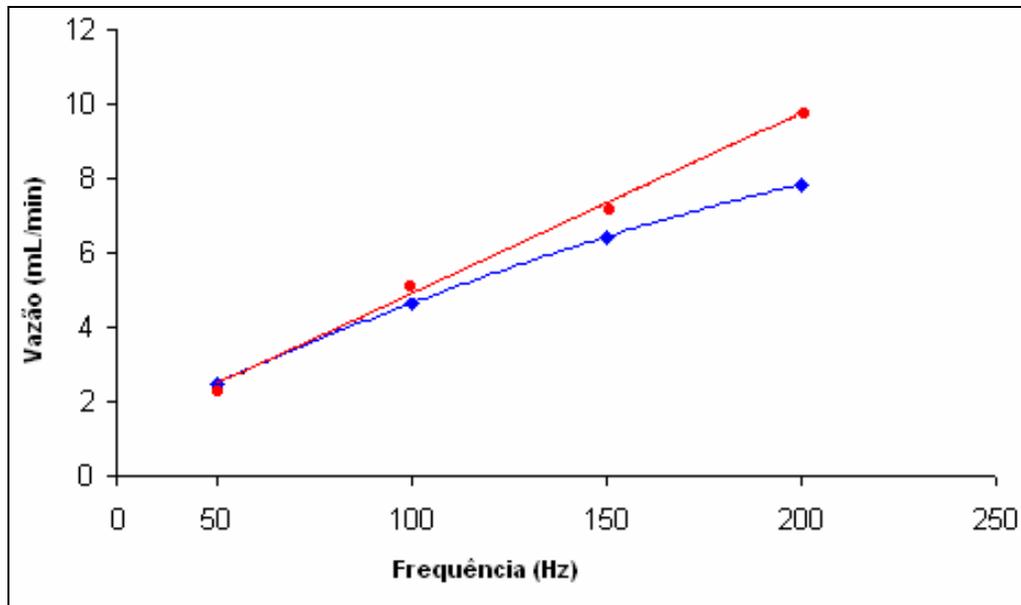
$f_{OP}$ (Hz)	$t_{TM}$ (s)
50	22,0
100	11,2
150	7,0
200	5,6

### 3.1.4. Número de Pulsos para Compensação do Efeito Elástico do Ar

Como discutido na [Seção 3.1.1](#), foi verificado que a quantidade de ar dentro de CM causa um retardo na inserção dos fluidos, quando a primeira válvula da sequência de acionamento for ativada. Para compensar este efeito, alguns pulsos são aplicados ao motor de passo com todas as válvulas desligadas, deslocando o pistão para a posição superior. Deste modo, é produzida uma pressão ligeiramente menor que a pressão atmosférica dentro de CM, permitindo um deslocamento uniforme do fluido aspirado na comutação da primeira válvula ativada.

Foi encontrado através de tentativas que a aplicação de 48 pulsos no motor de passo era suficiente para compensar a elasticidade do ar e a possível contribuição da pressão de vapor dos fluidos dentro da câmara. Outro parâmetro importante é a frequência dos pulsos de compensação ( $f_C$ ).

Na [Figura 23](#), são apresentados os resultados do estudo da influência da frequência de aplicação dos pulsos de compensação sobre a vazão. Neste caso, os volumes inseridos na câmara foram estimados através de medições das massas das alíquotas de água deionizada (5 repetições) a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , tomadas na saída da válvula  $V_{D/A}$  para o espectrofotômetro.



**Figura 23.** Influência da variação da frequência dos pulsos de compensação ( $f_c$ ) da elasticidade do ar nas vazões dos canais. As curvas representam as vazões medidas após aplicação de pulsos de compensação com  $f_c = 50$  Hz (em vermelho) e  $f_c = f_{op}$  (em azul). A válvula  $V_D$  foi usada neste estudo.

No primeiro caso, o valor de  $f_c$  aplicado ao motor de passo era igual ao da frequência de operação ( $f_{op}$ ) (frequência de pulsos aplicada na aspiração dos fluidos) e foi constatada uma diminuição gradual das vazões em valores mais altos de  $f_{op}$ . Uma razão possível para este comportamento está no tempo necessário para igualar a pressão interna da câmara com a pressão atmosférica. Inicialmente, a pressão interna de CM ( $P_0$ ) é a soma da pressão de vapor dos fluidos ( $P_{vap}$ ) e da pressão atmosférica ( $P_{atm}$ ). Depois da compensação,  $P_0$  deve atingir um valor bem próximo ao de  $P_{atm}$ , a fim de garantir o movimento de fluidos somente devido à variação de pressão gerada pelo deslocamento de pistão. Além disso, para que a condição  $P_0 \sim P_{atm}$  em CM seja satisfeita, faz-se necessária a aplicação de um número de pulsos suficiente para promover a redução de  $P_0$ . Uma compensação ineficiente será obtida se estes pulsos são aplicados em intervalos de tempo muito

pequenos (menores que 480 ms), e, como resultado, os volumes inseridos dentro de CM serão menores que os esperados. Ao contrário, aplicando-se um valor fixo de  $f_c$  (50 Hz), a condição  $P_0 \sim P_{atm}$  é alcançada em um intervalo de tempo suficiente (960 ms), favorecendo deste modo, um comportamento linear entre as vazões de aspiração e todas as frequências de amostragem. O uso de um valor fixo de  $f_c$  também resultou na redução dos tempos mínimos de acionamento de válvulas ([Seção 3.1.6](#)), que são parâmetros importantes para a capacidade de diluição do analisador desenvolvido.

### **3.1.5. Estudo de Vazões**

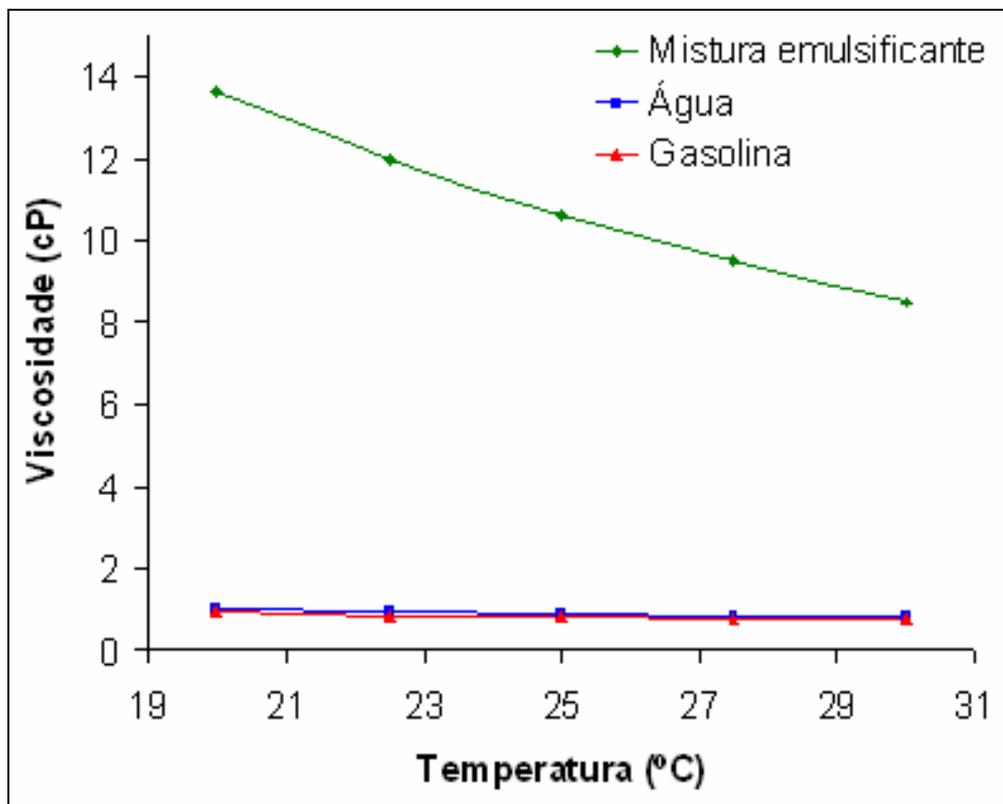
No estudo das vazões do analisador desenvolvido, foram feitos levantamentos de dados reológicos dos líquidos estudados (viscosidade dinâmica e densidade dos líquidos), pois, por tratar-se de um sistema baseado em aspiração de líquidos, a vazão em cada canal dependerá da velocidade de deslocamento do pistão e dos diâmetros internos dos tubos de condução e também das viscosidades dos líquidos.

#### **3.1.5.1. Medições das Viscosidades e Densidades dos Líquidos**

A viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) e a densidade ( $\rho$ ) de cada um dos três líquidos usados foram medidas em função da temperatura. Os dados são apresentados na [Figura 24](#).

As curvas apresentadas mostram uma grande discrepância entre as viscosidades da mistura emulsificante (E), e as dos outros fluidos estudados (água,

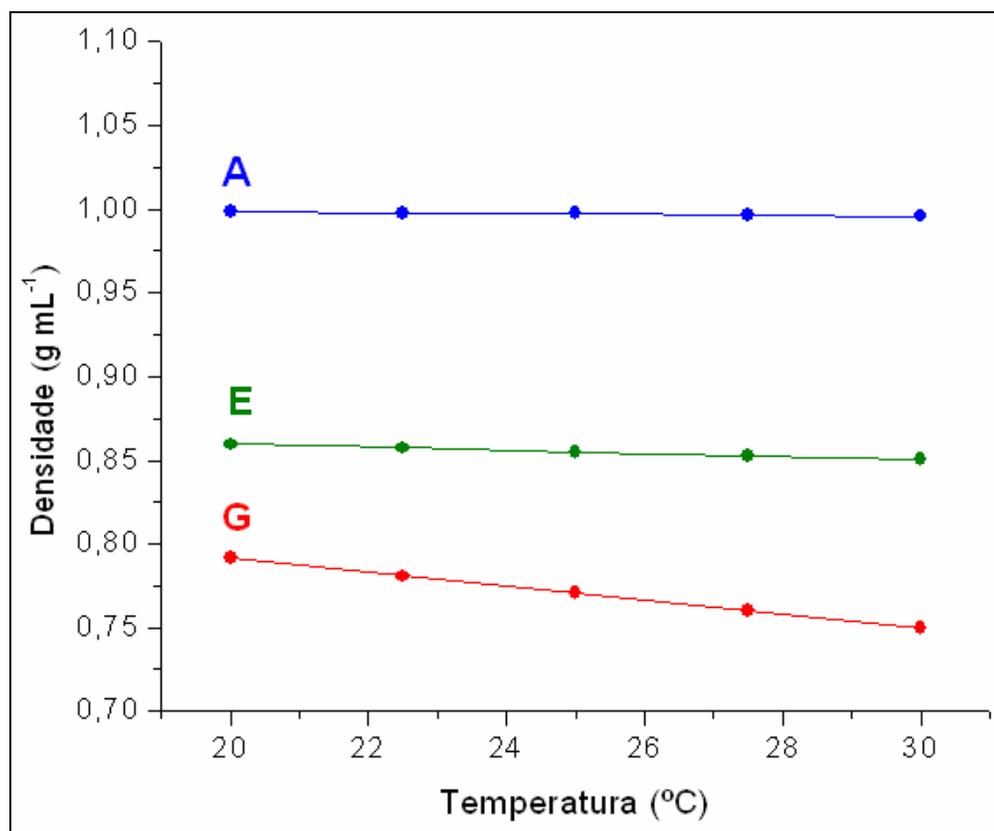
A, e gasolina, G). Fazendo uma análise simples destes dados, é possível prever que as vazões nos canais de A e G devem apresentar valores bem próximos e a alta viscosidade de E afetará diretamente a vazão em seu canal, tornando-a menor que as vazões dos outros dois canais. Além disso, a alta taxa de variação da viscosidade em função da temperatura para E exige um controle rigoroso das condições experimentais, tornando necessária a operação em temperatura constante. Por este motivo, todas as medições e calibrações onde a mistura emulsificante foi utilizada, foram executadas em um ambiente previamente climatizado e com temperatura controlada, ( $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 24.** Valores de viscosidade dinâmica da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E) em função da temperatura.

Este inconveniente torna inviável, no momento, o uso do PPFBA em análises *in situ*, pois, exige uma nova calibração de vazões sempre que a temperatura variar. Para contornar este problema, são necessárias mais investigações e estudos acerca da influência da temperatura e das viscosidades dos líquidos usados sobre as vazões dos canais. Entretanto, estes estudos não fazem parte do escopo do presente trabalho.

As medições de densidade dos líquidos também foram realizadas em função da temperatura, como mostra a **Figura 25**.



**Figura 25.** Valores de densidade da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E) em função da temperatura.

As informações acerca dos dados de densidade dos líquidos são imprescindíveis tanto para a calibração de vazões do analisador como para as

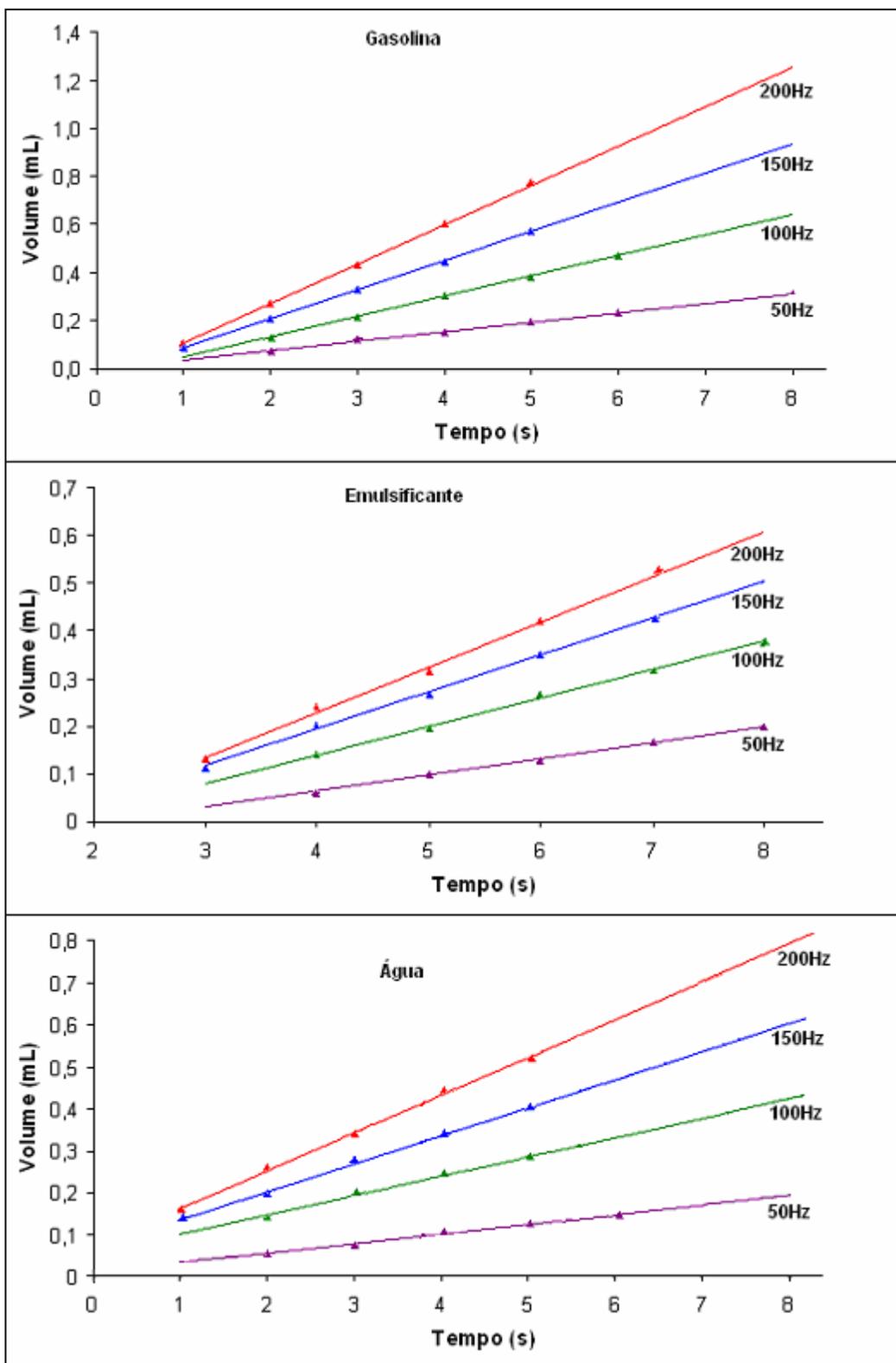
determinações a partir de soluções preparadas automaticamente, pois a partir dos valores de densidade é possível estimar os volumes ou massas dos líquidos amostrados em uma dada temperatura. Para a faixa de temperatura investigada, os valores de densidade de água, gasolina e mistura emulsificante podem ser determinadas pelas expressões mostradas na **Tabela VI**. No intervalo de temperaturas investigado, as variações de densidade dos líquidos apresentaram um comportamento linear em função da temperatura.

**Tabela VI.** Expressões matemáticas para a variação da densidade ( $\rho$ ) de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) em função da temperatura de cada fluido (na faixa de 20 – 30°C).  $R^2$  = Coeficiente de correlação linear. A densidade é expressa em  $\text{g mL}^{-1}$  e a temperatura em °C.

Fluido	Equação	$R^2$
A	$\rho = 1,0046 - 0,0003T$	0,9978
E	$\rho = 0,8777 - 0,0009T$	0,9992
G	$\rho = 0,8738 - 0,0041T$	0,9999

### 3.1.5.2. Medições das Vazões dos Líquidos

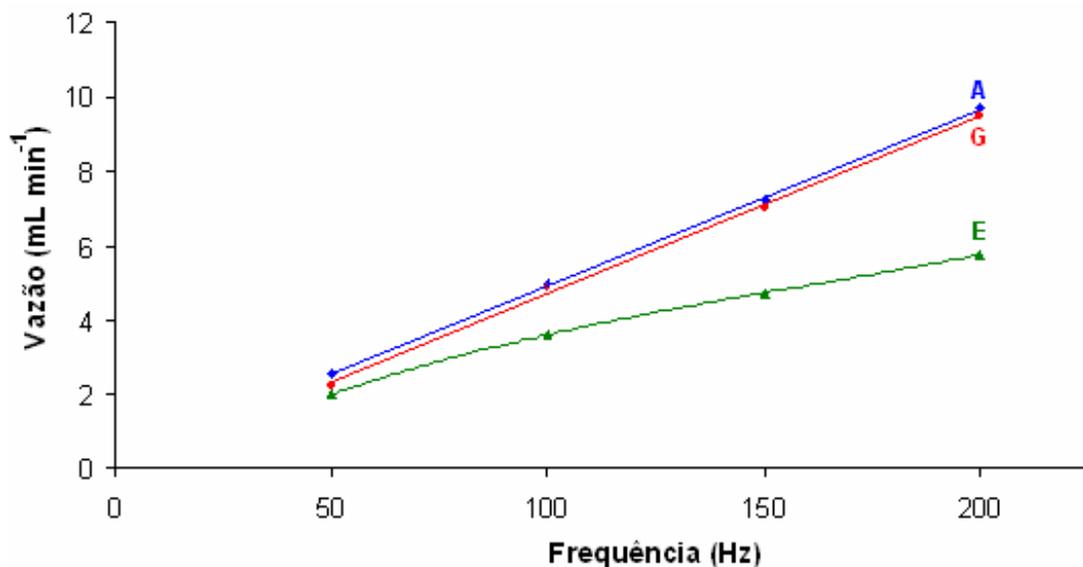
Uma vez determinados os valores de viscosidade e de densidade dos fluidos utilizados, foi iniciado um estudo acerca das vazões em cada canal de aspiração. As vazões foram estimadas através das curvas volume versus tempo de acionamento de válvulas obtidas para cada um dos líquidos. Estas curvas são mostradas na **Figura 26**. Uma boa linearidade foi observada para os três fluidos, o que pode ser atestado através dos valores dos coeficientes de correlação linear de cada curva, que variaram entre 0,9947 e 1,0000. A temperatura na qual as medições foram realizadas foi de  $23 \pm 1$  °C.



**Figura 26.** Curvas de vazão da água (A), da gasolina (G) e da mistura emulsificante (E). A temperatura em todas as medições foi mantida em  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ .

Uma análise visual simples das curvas de vazão da mistura emulsificante possibilita a verificação da existência de uma variação não-linear entre as inclinações das curvas de vazão em função da frequência de operação.

Uma possível razão para este fato reside na elevada viscosidade da mistura emulsificante, a qual, em frequências de operação mais elevadas, apresentará uma maior resistência à sua aspiração, ou seja, a diferença entre a velocidade de aspiração e a velocidade de escoamento do fluido tende a crescer proporcionalmente com a frequência. Assim, ocorrerá uma gradual queda no valor da vazão à medida em que  $f_{op}$  aumenta, como pode ser visto na **Figura 27**.



**Figura 27.** Variação das vazões de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) em função da frequência de operação.

Esta variação de vazão no canal da mistura emulsificante pode causar problemas na elaboração dos planejamentos de tempos de acionamento de válvulas, tornando impossível a preparação de misturas cujo componente majoritário (~50 % em volume) seja a mistura emulsificante, em frequências maiores que 100 Hz. Desta

forma, sempre que for necessário usar um reagente ou amostra com alta viscosidade, é recomendável que a frequência de operação seja baixa (50 – 100 Hz). Todas as medições de vazões foram realizadas com  $f_c = 50$  Hz para todas as frequências  $f_{op}$  aplicadas ao motor de passo.

Uma solução de Triton X-100 (25 % v/v) em terc-butanol foi usada como mistura emulsificante neste estudo. A escolha desta solução será discutida em detalhes na [Seção 3.2](#).

A partir das equações obtidas na calibração dos volumes de cada líquido, é possível estimar os volumes dos fluidos a serem inseridos na câmara para um determinado valor de  $f_{op}$ . Estas equações são apresentadas na [Tabela VII](#).

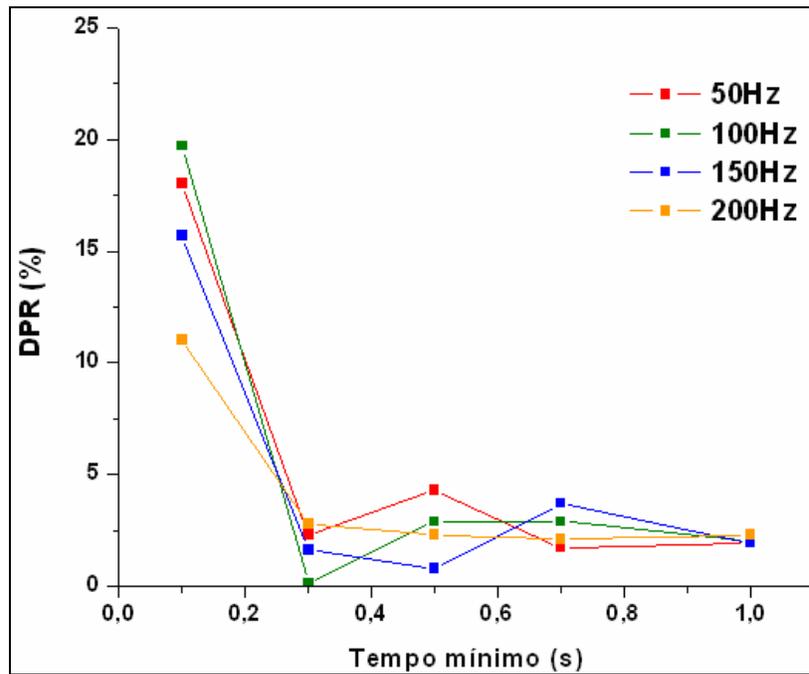
**Tabela VII.** Expressões para as vazões nos canais de água (A), gasolina (G) e mistura emulsificante (E) para cada frequência de operação ( $f_{op}$ ). Os volumes ( $v$ ) e os tempos ( $t$ ) são expressos em mililitros e em segundos, respectivamente.

$f_{op}$ (Hz)	A	G	E
50	$v = 0,0417t - 0,0199$	$v = 0,0377t - 0,0558$	$v = 0,0329t - 0,0658$
100	$v = 0,0846t - 0,0173$	$v = 0,0818t - 0,0332$	$v = 0,0599t - 0,0111$
150	$v = 0,1217t - 0,0357$	$v = 0,1164t - 0,0380$	$v = 0,0777t - 0,0116$
200	$v = 0,1578t - 0,0463$	$v = 0,1585t - 0,0028$	$v = 0,095t - 0,0151$

### 3.1.6. Estudo dos Volumes Mínimos Inseridos na Câmara

O volume máximo da câmara ( $v_{Max}$ ) usado neste trabalho é de aproximadamente  $1,580 \text{ mm}^3$  e é limitado pelo curso total de deslocamento de pistão (aproximadamente 31,5 mm). Uma porção correspondente a  $2/3$  de  $v_{Max}$  foi definida como sendo o volume de trabalho máximo ( $v_{TMax}$ ) para garantir a inserção de uma

quantidade suficiente de ar em CM, após seu enchimento para esvaziar a CM e o caminho analítico completamente. Um outro importante parâmetro que também deve ser levado em consideração é o tempo de acionamento mínimo das válvulas ( $t_{\min}$ ). Este tempo pode ser definido como o tempo mínimo de acionamento de uma válvula necessário para inserir uma certa quantidade de líquido dentro da câmara com uma precisão mínima de  $\pm 5\%$  (Desvio padrão Relativo - DPR). As estimativas dos valores de  $t_{\min}$  foram feitas através das medições das absorbâncias de misturas preparadas automaticamente a partir de uma solução colorida concentrada e que apresenta uma alta absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Na **Figura 28** são ilustradas as curvas de DPR ( $n = 5$ ) em função dos tempos de acionamento das válvulas (neste caso,  $V_A$  e  $V_P$ ) para cada frequência de operação. O valor de  $t_{\min} = 0,3s$  foi encontrado para todas as frequências.



**Figura 28.** Estimativa da precisão nas tomadas de volume ( $n = 5$ ) com tempos de acionamento de válvulas abaixo de um segundo.

O valor de  $t_{\min}$  define a capacidade de diluição do PPFBA para cada frequência de operação, sendo assim, um outro importante parâmetro operacional. A capacidade de diluição é representada pelo fator de diluição baseado em tempo, o qual é definido na [Seção 2.4.2](#). Na [Tabela VIII](#) são apresentados os valores máximos de **FD** para cada valor de  $f_{op}$ .

**Tabela VIII.** Estimativas dos valores máximos dos fatores de diluição automática (**FD**) para cada frequência de operação ( $f_{op}$ ) e para cada tempo total máximo de acionamento de válvula ( $t_{TM}$ ).

$f_{op}$ (Hz)	$t_{TM}$ (s)	<b>FD</b>
<b>50</b>	<b>22,0</b>	<b>73</b>
<b>100</b>	<b>11,2</b>	<b>37</b>
<b>150</b>	<b>7,0</b>	<b>23</b>
<b>200</b>	<b>5,6</b>	<b>19</b>

O valor encontrado para  $t_{\min}$ , usando o critério do menor valor de DPR, foi de 0,3 s para todas as frequências de operação.

### 3.2. Aplicações do PPFBA

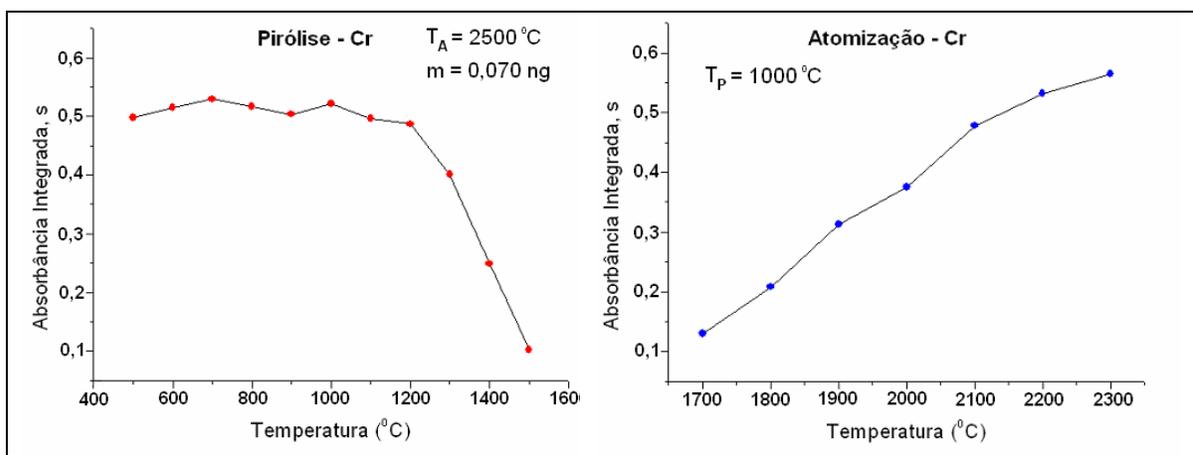
Uma vez otimizados os parâmetros do analisador e usando os dados de calibração de vazão, foram realizados testes com os dois sistemas químicos utilizados no trabalho. Os resultados destes testes serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

### 3.2.1. Análise de Amostras de Água Mineral

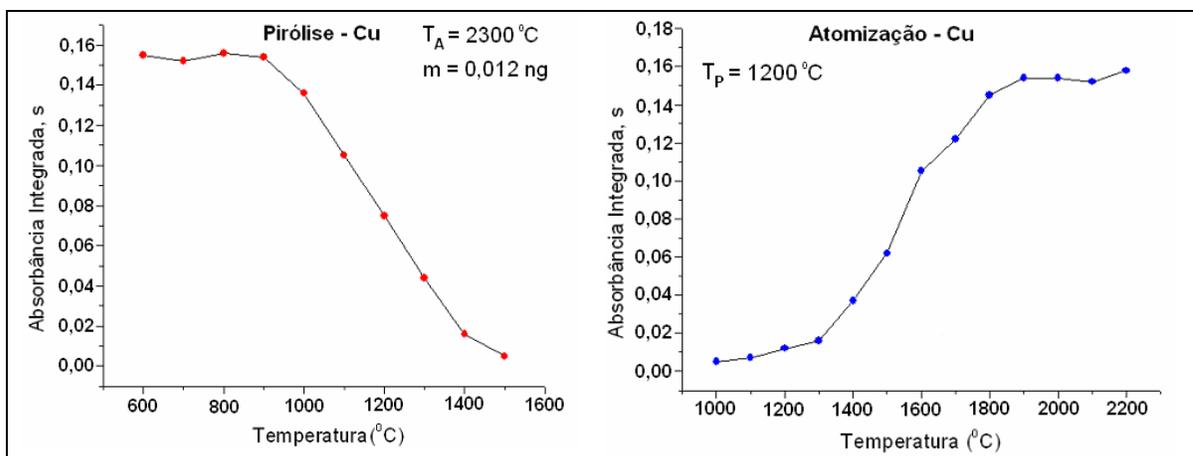
Após o levantamento das características e estudo dos parâmetros ótimos do sistema e ajustes no programa de gerenciamento, partiu-se para a realização de ensaios com amostras de água mineral, para determinação de manganês. A razão do uso desta matriz ao invés de amostras de gasolina foi devido a sua simplicidade, facilidade de limpeza do sistema e fácil preparação de soluções de calibração, que são características importantes para a fase de testes com o analisador, devido ao grande número de ensaios necessários.

#### 3.2.1.1. Curvas de Pirólise e Atomização

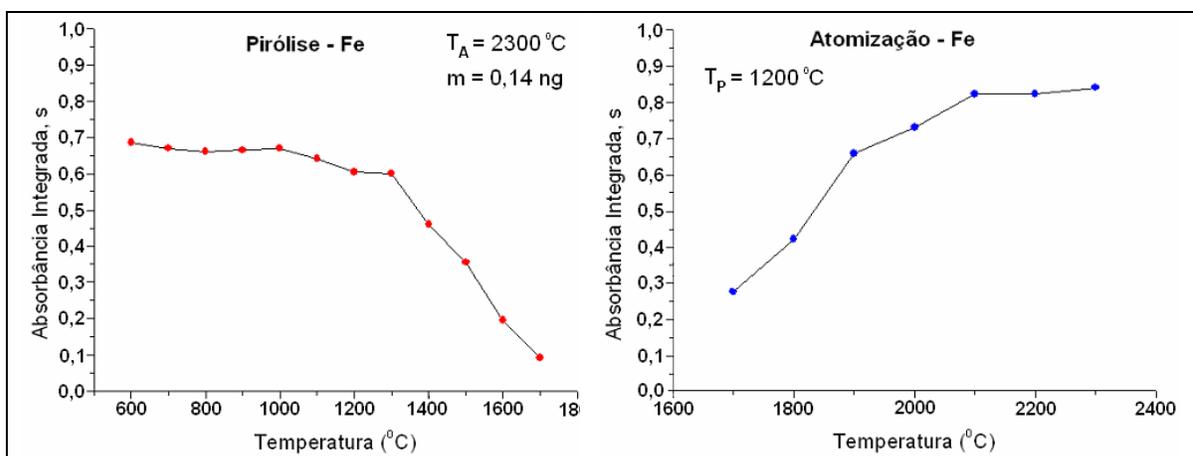
As temperaturas ótimas de pirólise e de atomização determinadas para utilização na análise destas amostras são mostradas nas **Figuras 29 a 33**. A temperatura de pirólise foi encontrada de forma que a matriz fosse eliminada sem que houvesse perda de analito, o que causa a redução dos sinais de absorvância.



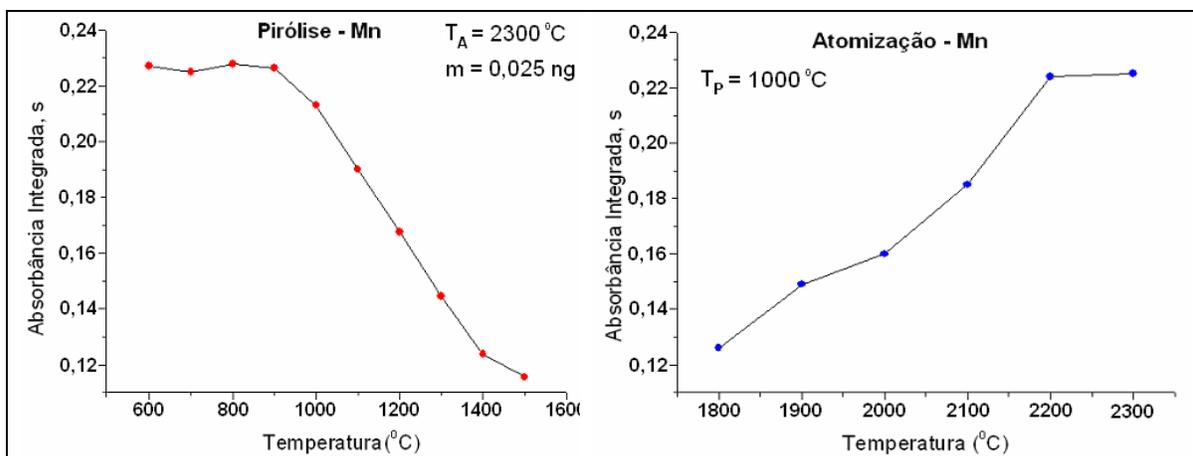
**Figura 29.** Curvas de pirólise e atomização para cromo (0,070 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  0,5% v/v).



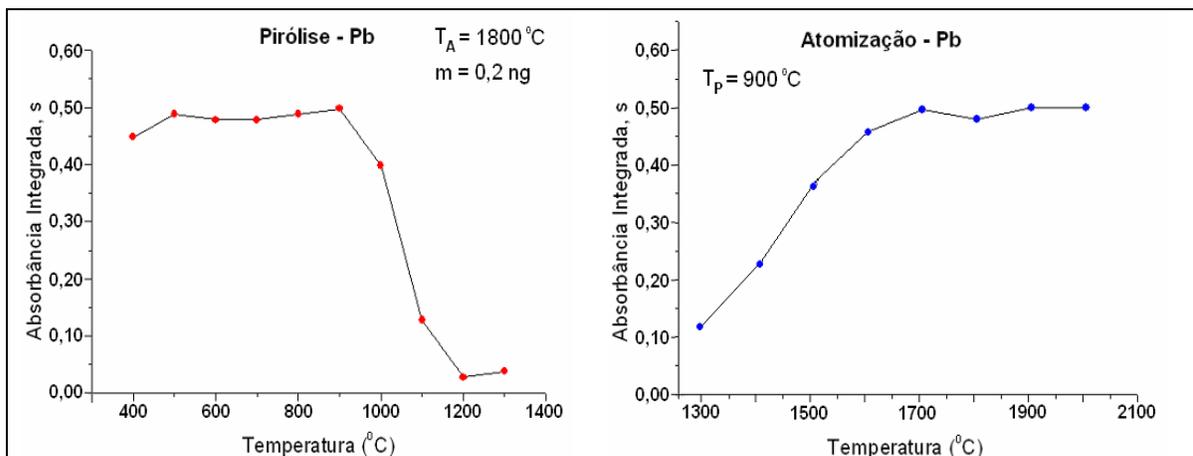
**Figura 30.** Curvas de pirólise e atomização para cobre (0,012 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  0,5% v/v).



**Figura 31.** Curvas de pirólise e atomização para ferro (0,14 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  0,5% v/v).



**Figura 32.** Curvas de pirólise e atomização para manganês (0,025 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e a massa do metal ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  0,5% v/v).



**Figura 33.** Curvas de pirólise e atomização para chumbo (0,2 ng). As temperaturas de pirólise ( $T_P$ ) e atomização ( $T_A$ ) e as massas dos metais ( $m$ ) são indicadas em cada curva correspondente. As soluções de calibração foram preparadas em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  0,5% v/v). Modificador químico: 5 $\mu\text{g}$  Pd + 3  $\mu\text{g}$  Mg.

Os programas de aquecimento utilizados para a determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em água mineral por GF AAS, estão descritos na [Tabela IX](#). As temperaturas de pirólise foram determinadas através do procedimento descrito por Welz e Sperling<sup>[111]</sup>.

**Tabela IX.** Programas de aquecimento para a determinação de cromo, cobre, ferro, manganês e chumbo em águas minerais por GF AAS.

<b>Etapa</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>
<b>Secagem 1</b>	Temperatura (°C)	120	120	120	120	120
	Rampa (°C/s)	6	6	6	6	6
	Patamar (s)	15	15	15	15	15
<b>Secagem 2</b>	Temperatura (°C)	250	250	250	250	250
	Rampa (°C/s)	12	12	12	12	12
	Patamar (s)	15	15	15	15	15
<b>Pirólise</b>	Temperatura (°C)	1000	1200	1200	1000	900
	Rampa (°C/s)	50	60	60	50	45
	Patamar (s)	10	10	10	10	10
<b>Atomização</b>	Temperatura (°C)	2000	2300	2100	2200	1900
	Rampa (°C/s)	1500	1500	1500	1500	1500
	Patamar (s)	5	5	5	5	5
<b>Limpeza</b>	Temperatura (°C)	2300	2400	2300	2300	2300
	Rampa (°C/s)	1000	100	1000	1000	100
	Patamar (s)	2	2	2	2	2

Definidas as temperaturas ótimas de pirólise e atomização, foram tomadas alíquotas de 20 µL de cada amostra e levadas a medição de seus respectivos sinais de absorvância integrada, com o objetivo de determinar metais nas amostras de água mineral. Todas as medidas foram realizadas contra um branco constituído por uma solução de HNO<sub>3</sub> (0,5% v/v). Dos metais investigados (Cr, Cu, Pb, Fe e Mn), apenas o manganês produziu absorvâncias integradas maiores que 0,0700, para um valor médio de branco de 0,0015 ± 0,0002 (n = 10).

### 3.2.1.2. Parâmetros das Curvas e Figuras de Mérito para GF AAS

Para estimar as concentrações de manganês nas amostras foram usadas curvas analíticas construídas a partir de soluções de calibração preparadas manual e automaticamente. Dentre as figuras de mérito, foram levadas em consideração no presente trabalho:

- Limite de detecção<sup>[113]</sup> (do inglês: Limit of Detection, **LOD**), o qual é definido como a menor massa ou concentração do analito que pode ser detectada com uma determinada certeza estatística, e que foi calculado através da expressão:

$$\text{LOD} = 3\sigma_b / s$$

Onde  $\sigma_b$  é o desvio padrão das medidas de absorbância integrada da solução de branco e  $s$  é a inclinação da curva de calibração.

- Limite de Quantificação<sup>[113]</sup> (do inglês: *Limit of Quantification*, **LOQ**), analogamente, é definido como sendo a menor massa ou concentração do analito que pode ser quantificada com uma determinada certeza estatística e é igual a três vezes o valor do LOD.
- Massa característica<sup>[111]</sup> (em atomização eletrotérmica,  $m_o$ ) é a massa do analito correspondente a uma absorbância de 0,0044 (correspondente a 1% de absorção) ou uma absorbância integrada de 0,0044s. Os valores de  $m_o$  foram calculados a partir das equações de cada curva analítica.

Os coeficientes angular e linear de cada uma das curvas construídas, bem como as figuras de mérito correspondentes, são apresentados na **Tabela X**.

**Tabela X.** Parâmetros e figuras de mérito para as curvas de calibração usadas na determinação de manganês em águas minerais e construídas com uso de soluções de calibração preparadas manual (m) e automaticamente (a). Todas as curvas obedecem a um modelo linear  $y = A + Bx$ , onde A é o coeficiente linear e B é o coeficiente angular.  $R^2$  é o coeficiente de correlação linear. Foram sempre feitas três medidas de cada solução preparada.

<b>Método</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>m<sub>0</sub> (pg)</b>
m-1	8,798	-0,012	0,9982	0,070	0,210	0,51
m-2	7,907	0,028	0,9954	0,075	0,225	0,51
m-3	8,750	-0,004	0,9986	0,070	0,210	0,51
m-4	8,463	0,009	0,9974	0,070	0,210	0,50
m-5	8,912	0,044	0,9982	0,065	0,195	0,50
a-1	8,566	0,007	0,9954	0,070	0,210	0,51
a-2	8,514	0,006	0,9979	0,070	0,210	0,52
a-3	7,768	0,045	0,9968	0,075	0,225	0,50
a-4	8,495	0,014	0,9849	0,070	0,210	0,51
a-5	8,502	0,011	1,0000	0,070	0,210	0,44

Os coeficientes angulares das curvas construídas com a aplicação de ambos os procedimentos foram bem parecidos. Isto pode ser atestado por uma comparação simples entre os valores médios deste parâmetro para os procedimentos manual ( $8,566 \pm 0,4038$ ) e automático ( $8,369 \pm 0,3371$ ). Aplicando o teste *t*-emparelhado na comparação destes dados, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas a um nível de confiança de 95%. O mesmo teste também foi aplicado para avaliar os valores médios de **LOD**, **LOQ** e **m<sub>0</sub>** obtidos para os procedimentos manual (**LOQ** =  $0,210 \pm 0,011$ ; **LOD** =  $0,070 \pm 0,004$ ; **m<sub>0</sub>** =  $0,51 \pm 0,0055$ ) e automático (**LOQ** =  $0,213 \pm 0,007$ ; **LOD** =  $0,071 \pm 0,002$ ; **m<sub>0</sub>** =  $0,50 \pm$

0,0321), e mais uma vez, nenhuma diferença estatística foi observada entre eles. Uma boa linearidade foi obtida em todas as curvas, com coeficientes de correlação sempre próximos ou iguais a 1,0000.

### **3.2.1.3. Parâmetros Operacionais do PPFBA – Águas Minerais**

Após a seleção dos programas de aquecimento, dos parâmetros instrumentais e do metal a ser determinado, partiu-se para o estudo e otimização de alguns dos parâmetros operacionais do analisador, como o valor de  $f_{op}$  e os tempos de abertura das válvulas, para análise de águas minerais usando soluções de calibração preparadas de forma automática. A seleção do valor de  $f_{op}$  deve ser feita com base no compromisso entre a precisão nas tomadas das alíquotas dos líquidos e a velocidade de processamento, **VP** (velocidade de preparação de uma solução de calibração ou de uma microemulsão). Para  $f_{op}$  de 50 Hz, o PPFBA fornece uma boa precisão mas perde em velocidade de processamento. Em valores maiores de  $f_{op}$  (150 e 200 Hz), altas velocidades podem ser obtidas, porém, a amostragem dos volumes deve ser mais susceptível a erros devido ao aumento da incerteza no controle de tempo de acionamento de válvulas, causada pelo pequeno valor de  $t_{TM}$  para estas frequências. Mesmo com o rigoroso controle dos tempos de acionamento das válvulas exercido pelo microcomputador, podem ocorrer pequenas variações na contagem do tempo (0,05 a 0,1 s), propagando deste modo, erros significativos na preparação de soluções de calibração e/ou diluições. A frequência de 100 Hz, foi usada nesta aplicação, por apresentar um bom compromisso entre precisão e velocidade de processamento, sendo portanto, a frequência de operação escolhida

para esta aplicação. Na **Tabela XI** são apresentados os parâmetros selecionados para esta análise.

**Tabela XI.** Parâmetros operacionais selecionados para análise de amostras de água mineral.  $f_{op}$  = frequência de operação;  $f_c$  = frequência de compensação; **FD** = fator de diluição;  $t_{min}$  = tempo mínimo de acionamento de válvulas e **VP** = velocidade de processamento.

$f_{op}$ (Hz)	$f_c$ (Hz)	<b>FD</b>	$t_{min}$ (s)	<b>VP</b> ( $h^{-1}$ )
100	50	37	0,3	80

Todas as curvas de calibração foram construídas usando soluções de calibração preparadas manualmente e pelo analisador proposto para fins de comparação. A partir da mesma solução de calibração de trabalho ( $5,0 \mu g l^{-1} Mn^{2+}$ ), foram preparadas soluções de calibração de manganês (com cinco repetições autênticas para cada nível de concentração) abrangendo uma faixa de concentração de  $1,0$  a  $2,5 \mu g l^{-1}$ . Todas as soluções foram preparadas através dos dois métodos, nas mesmas condições. Desta forma, dez curvas de calibração foram construídas a partir dos dois conjuntos de soluções preparadas (cinco manual e cinco automaticamente) e usadas nas determinações de manganês nas amostras de água mineral. As configurações de tempo de acionamento das válvulas de diluente ( $V_D$ ) e de solução padrão ( $V_P$ ) usadas na preparação automática de soluções de calibração são apresentadas na **Tabela XII**.

**Tabela XII.** Tempos de acionamento das válvulas de diluente ( $t_D$ ) e de solução de calibração de trabalho ( $t_P$ ) e as concentrações das soluções de calibração preparadas automaticamente ( $C_{Mn}$ ).

$t_D$ (s)	$t_P$ (s)	$C_{Mn}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
8	2	1,0
7	3	1,5
6	4	2,0
5	5	2,5

Os volumes de solução de calibração e amostras inseridos no forno de grafite foram sempre de 20  $\mu\text{L}$ . Estas configurações de tempo são baseadas na concentração da solução de calibração de trabalho, nas concentrações das soluções a serem preparadas e nos fatores de diluição automática necessários para cada preparação.

#### **3.2.1.4. Determinação de Manganês em Água Mineral**

Foram realizadas análises em dez amostras de água mineral. Os resultados obtidos são mostrados na [Tabela XIII](#).

**Tabela XIII.** Determinação de manganês em dez amostras de água mineral de diferentes marcas realizadas através do uso de soluções de calibração preparadas manual e automaticamente (n = 5). O volume amostrado foi sempre 20 µL. As concentrações do metal e os desvios-padrão são expressos em µg L<sup>-1</sup>.

<b>Amostras</b>	<b>Manual (µg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Automático (µg L<sup>-1</sup>)</b>
1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
2	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,0
3	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,0
4	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
5	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
6	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
7	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,0
8	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
9	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
10	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1

As concentrações de manganês nas amostras analisadas, estão todas bem abaixo do valor máximo permitido estabelecido pelo Ministério da Saúde<sup>[58]</sup> para este metal (0,1 mg L<sup>-1</sup>).

As medidas dos sinais analíticos das amostras (n = 5) foram sempre realizadas no mesmo dia em que as curvas de calibração foram construídas, de tal forma que correções de sinal foram desnecessárias. Nenhuma das amostras analisadas necessitou de pré-tratamento.

Os valores de concentração apresentados na **Tabela XIII** são resultantes da média das determinações de manganês usando individualmente cada uma das cinco curvas analíticas construídas através dos dois métodos. Aplicando o teste *t*-emparelhado em um nível de confiança de 95%, não foram observadas diferenças

estatísticas entre as determinações de manganês nas amostras analisadas. Os desvios padrão para os dois métodos apresentaram valores muito semelhantes, o que atesta a boa concordância entre as precisões dos métodos aplicados.

As figuras de mérito e os resultados das análises atestam a confiabilidade do PPFBA na preparação automática de soluções de calibração para determinação de metais por GF AAS. Com o sucesso desta aplicação, partiu-se para o levantamento dos parâmetros operacionais do analisador para análise de amostras de gasolina, com base em estudos sobre microemulsões realizados paralelamente. Estas investigações são apresentadas nas seções seguintes.

### **3.2.2. Análise de Amostras de Gasolina**

Atestada a viabilidade de uso do PPFBA para análise de amostras com matrizes de baixa complexidade, deu-se início ao estudo dos parâmetros ótimos do sistema para análise de gasolina e aos ajustes necessários em seu programa de gerenciamento. Entretanto, para que este estudo seja realizado se faz necessário conhecer as características e propriedades do sistema químico que será utilizado, neste trabalho em particular, as microemulsões.

#### **3.2.2.1. Microemulsões**

##### **3.2.2.1.1. Estudo do Co-tensoativo**

Este estudo teve como objetivo encontrar um álcool que requeresse a menor proporção em volume para promover a formação das microemulsões e que também apresentasse uma viscosidade adequada para uso no PPFBA.

Foram testadas várias misturas quaternárias contendo uma fase aquosa (água), uma fase oleosa (gasolina), um tensoativo (Triton X-100) e um co-tensoativo. As composições de água, gasolina e Triton X-100 nestas misturas foram baseadas naquelas usadas no trabalho de Silva<sup>[92]</sup>, onde foram estudados outros álcoois na formação das microemulsões. Desta forma, foi variado o volume do álcool em estudo até que a mistura se tornasse transparente. A escolha destes volumes foi feita de forma que a amostra não fosse muito diluída.

A seleção dos álcoois usados neste estudo foi feita de forma empírica, pois existem muitos fatores que dependem da estrutura molecular dos sistemas em questão e que determinam com mais precisão o tipo de álcool mais apropriado. Os álcoois investigados por Silva<sup>[92]</sup>, requeriam volumes relativamente altos para atingir o ponto de transparência, promovendo assim, uma diluição significativa das amostras.

A seleção do melhor tensoativo não é tão crítica, pois, teoricamente qualquer tipo de tensoativo pode ser usado na produção e homogeneização de microemulsões. Neste trabalho, foi testado apenas o Triton X-100. A gasolina foi usada como amostra-teste nestes ensaios. Na **Tabela XIV**, são apresentados os volumes de álcool adicionado às misturas, necessários para promover a formação de uma fase única e transparente, mantendo-se fixas as composições percentuais dos outros componentes da mistura.

**Tabela XIV.** Volumes de álcool necessários para atingir a transparência da mistura. Os volumes de água, amostra e surfactante foram de 4,0, 5,0 e 1,5 mL respectivamente.

<b>Álcool</b>	<b>Volume (mL)</b>
<b>1-propanol</b>	<b>18,0</b>
<b>1-heptanol</b>	<b>&gt; 30,0</b>
<b>Ciclohexanol</b>	<b>9,0</b>
<b>Terc-butanol</b>	<b>8,0</b>
<b>Isopropanol</b>	<b>15,0</b>

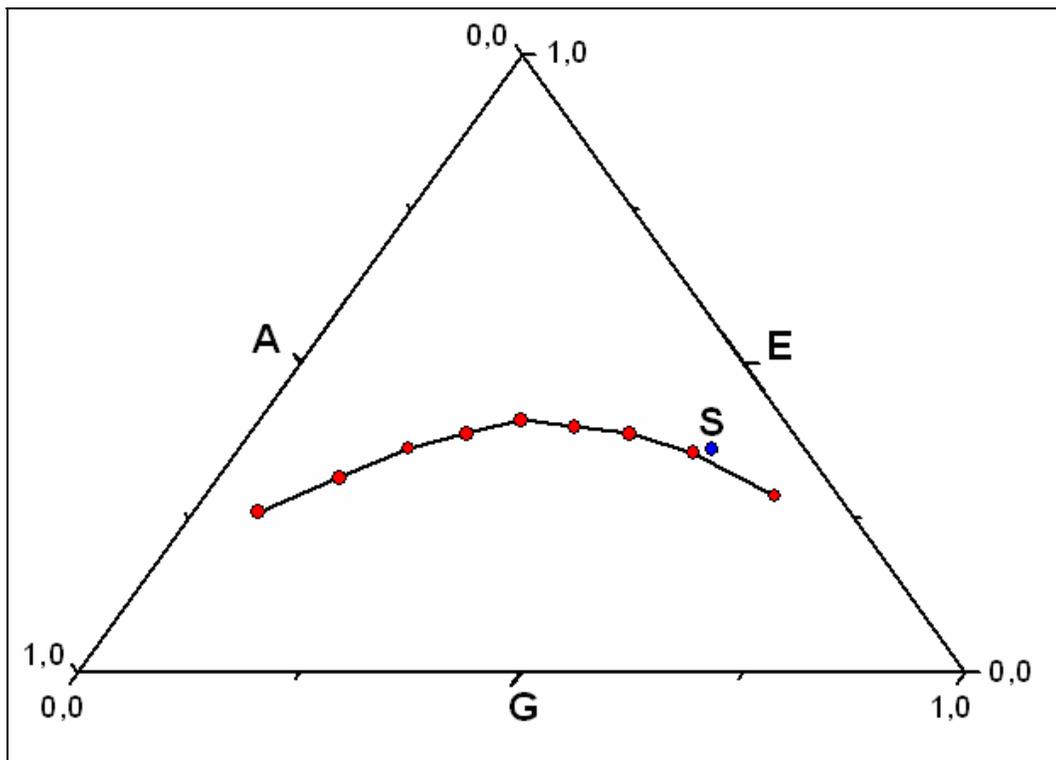
Para o 1-propanol e para o isopropanol a transparência só foi obtida a partir de volumes relativamente grandes destes álcoois. Isto provocaria uma diluição acentuada da amostra na microemulsão e, conseqüentemente, um aumento dos limites de detecção dos metais. Com o 1-heptanol não foi possível obter transparência da mistura com menos de 30,0 mL.

O terc-butanol e o ciclohexanol apresentaram os volumes mais baixos dentre os álcoois estudados. Entretanto, a maior viscosidade do ciclohexanol levou à escolha do terc-butanol como o mais adequado por promover transparência com menor volume, mostrando-se assim, promissor para uso no sistema fluxo-batelada desenvolvido.

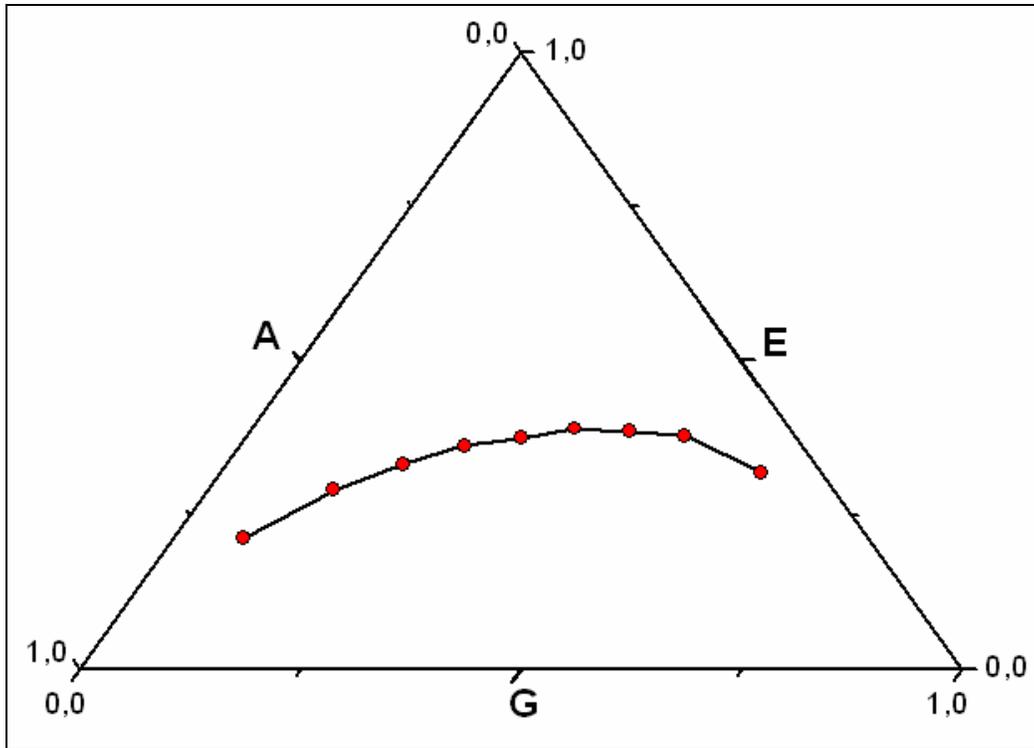
### **3.2.2.1.2. Composição Ótima da Mistura Emulsificante e da Microemulsão**

Uma vez selecionado o co-tensoativo, partiu-se para a otimização das composições da mistura emulsificante e da microemulsão. Uma diluição mínima da amostra, uma quantidade de água suficiente para promover uma boa flexibilidade na preparação automática de soluções de calibração em microemulsão como matriz e uma mistura emulsificante com baixa viscosidade, foram os critérios de avaliação

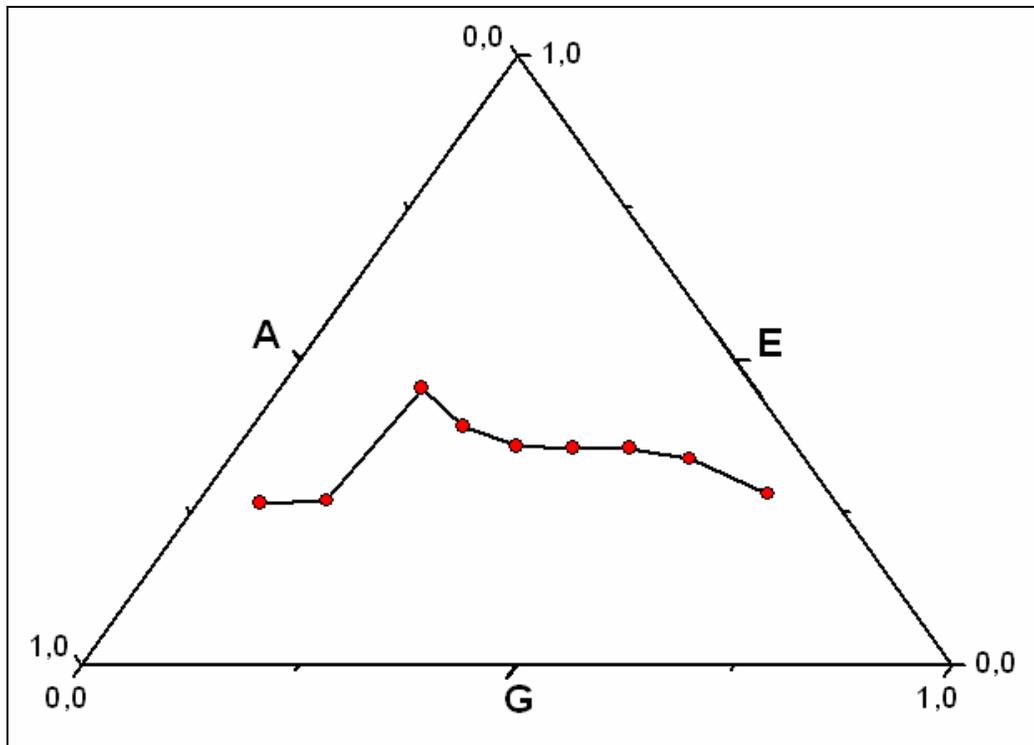
destas composições. Os estudos sobre a composição ótima da mistura emulsificante e da microemulsão foram realizados concomitantemente através do levantamento e da análise de diagramas de fase para três diferentes percentuais de Triton X-100 em terc-butanol (25; 50 e 75% v/v). Estes diagramas são apresentados nas **Figuras 34-36**.



**Figura 34.** Diagrama de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 25% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina. O ponto S indica a composição ótima da microemulsão.



**Figura 35.** Diagramas de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 50% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.



**Figura 36.** Diagrama de fase para microemulsões preparadas com mistura emulsificante (E) a 75% de Triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.

Os diagramas de fase das microemulsões preparadas com as três misturas emulsificantes testadas guardam uma boa semelhança entre si, principalmente na região direita das curvas. Isto é um indicativo de que a estabilização da microemulsão é pouco dependente da razão entre tensoativo e co-tensoativo. Por isso, qualquer uma das misturas emulsificantes testadas poderia ser usada para preparar as microemulsões. Entretanto, a viscosidade da mistura cresce proporcionalmente com o aumento da concentração do tensoativo, devido à elevada viscosidade do Triton X-100 puro (cerca de 240 cP a 25 °C). Assim, por apresentar a menor viscosidade, a composição de 25% de tensoativo foi selecionada como sendo a ótima para a mistura emulsificante.

Os percentuais em volume de água (13%); mistura emulsificante (35%) e gasolina (52%) definem a composição mais adequada para as microemulsões (o ponto destacado em azul na **Figura 34**) a serem utilizadas neste trabalho. A região do diagrama onde este ponto se encontra é característica de microemulsões ricas em fase oleosa (W/O). Além disso, esta composição representa um bom compromisso entre a baixa diluição da amostra e a flexibilidade no planejamento de tempos para preparação automática de soluções de calibração. Como os volumes mínimos amostrados dependem exclusivamente dos tempos mínimos de acionamento de válvulas, um baixo volume de água requerido na preparação implicará em tempos de acionamento também baixos de solução padrão de trabalho e do branco. Isto acarretará em uma redução do número de soluções de calibração que o analisador é capaz de preparar.

Outra importante observação acerca da composição ótima, é a localização próxima e ligeiramente acima da curva, escolhido de forma a garantir que

pequenas flutuações na vazão em um ou mais canais, produzam misturas fora da região de estabilidade.

### **3.2.2.1.3. Ensaios Prévios com Microemulsões**

Uma vez investigadas as composições ótimas das microemulsões, foram realizados ensaios prévios com microemulsões preparadas manualmente, com o objetivo de verificar a quantidade aproximada de metais presentes em algumas amostras de gasolina e avaliar algumas figuras de mérito inerentes ao procedimento de pré-tratamento de amostras em estudo. Para tanto, foi realizado um estudo paralelo utilizando um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite com aquecimento transversal, descrito no [Capítulo 2](#) e que está disponível no Laboratório de Traços do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizando este equipamento, foram realizadas as análises prévias em gasolina através dos métodos de extração com  $\text{HNO}_3$  e microemulsões, usando a técnica da curva de calibração na quantificação dos metais. Os ensaios com microemulsões preparadas automaticamente utilizando o PPFBA foram todos realizados utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica em forno de grafite disponível no laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), equipado com uma unidade de atomização com aquecimento longitudinal.

### 3.2.2.1.4 Temperaturas de Pirólise e Atomização

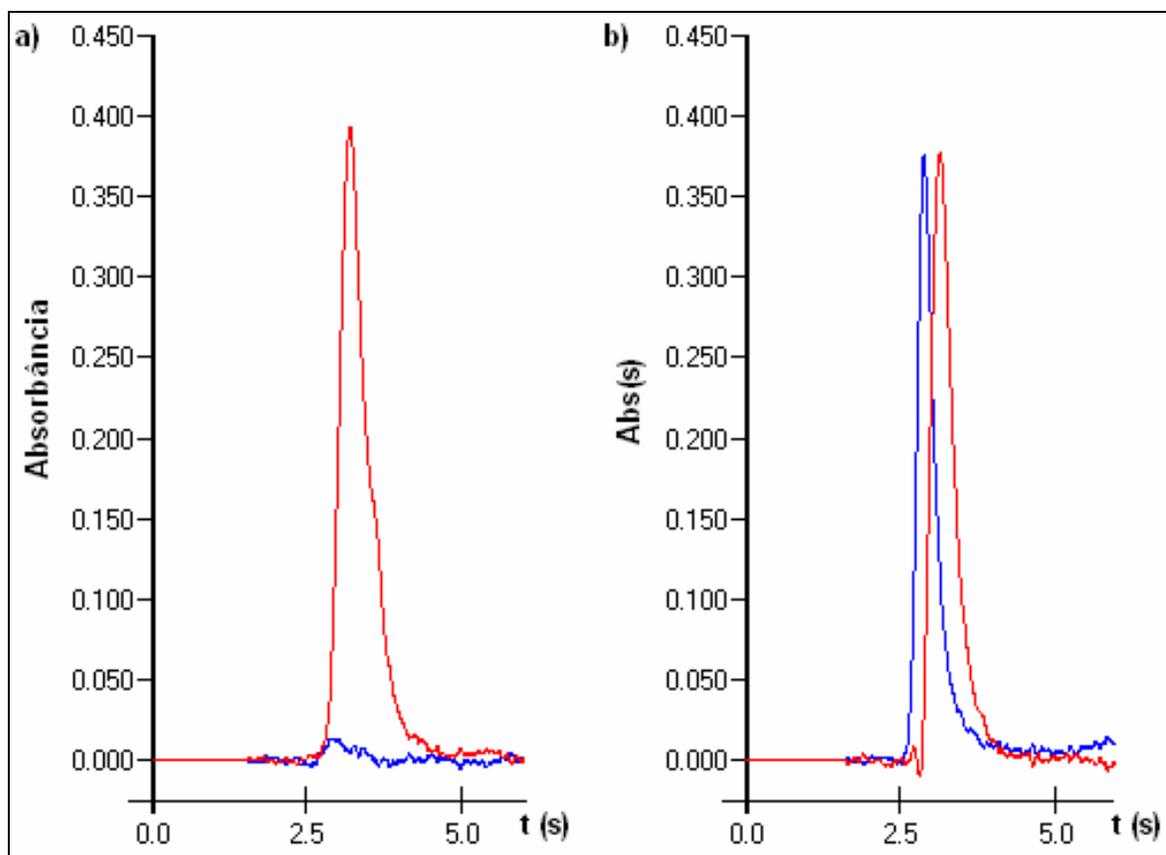
Foi verificado através de simples ensaios, que as temperaturas ótimas de pirólise e de atomização para cada um dos metais estudados apresentadas na [Seção 3.2.1.2](#) são também aplicáveis às análises de soluções aquosas e de microemulsões, não sendo necessária portanto, a construção de novas curvas de pirólise e atomização. Desta forma, os programas de aquecimento utilizados para a determinação dos metais por GF AAS, foram similares para os dois métodos (microemulsões e extração com HNO<sub>3</sub>) e estão descritos na [Tabela XV](#).

**Tabela XV.** Programa de aquecimento para a determinação de cromo, cobre, ferro, manganês e chumbo em microemulsões por GF AAS.

<b>Etapa</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>
<b>Secagem</b>	Temperatura (°C)	100	100	100	100	100
	Rampa (°C /s)	10	10	10	10	10
	Patamar (s)	30	30	30	30	30
<b>Pirólise</b>	Temperatura (°C)	1000	1200	1200	1000	900
	Rampa (°C /s)	100	100	100	100	100
	Patamar (s)	30	20	30	30	30
<b>Auto-zero</b>	Temperatura (°C)	1000	1200	1200	1000	1900
	Rampa (°C /s)	0	0	0	0	0
	Patamar (s)	5	5	5	5	5
<b>Atomização</b>	Temperatura (°C)	2000	2300	2100	2200	1900
	Rampa (°C /s)	1500	1500	1500	1500	1500
	Patamar (s)	5	5	5	5	5
<b>Limpeza</b>	Temperatura (°C)	2300	2400	2300	2300	2300
	Rampa (°C /s)	1000	100	1000	1000	100
	Patamar (s)	4	4	4	4	4

Devido às características físico-químicas das microemulsões, foi necessário fazer um ajuste nos tempos de cada etapa de aquecimento, tornando-os

assim, maiores que aqueles mostrados na [Tabela IX](#). A aplicação de tempos de pirólise e secagem insuficientes para uma eficiente eliminação de concomitantes provocará um aumento da absorção de fundo ([Figura 37](#)), afetando diretamente os perfis dos sinais analíticos e provocando erros nas medições das absorbâncias.

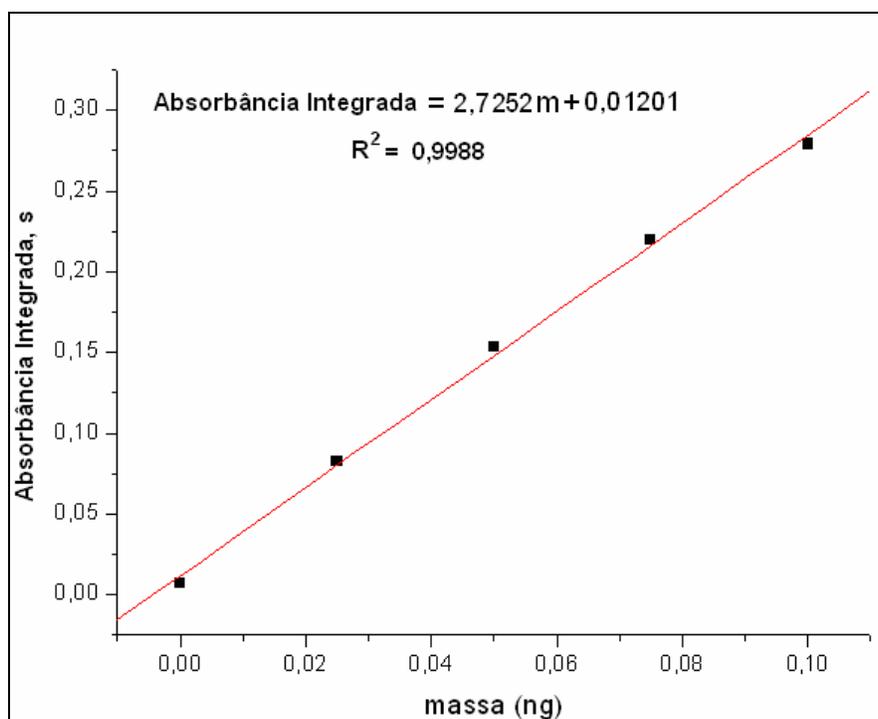


**Figura 37.** Perfis de absorção para cobre em microemulsão preparada manualmente. a) secagem e pirólise: 30 s por etapa b) secagem e pirólise: 15 s por etapa. As curvas em vermelho e azul representam as absorbâncias devidas ao analito (cobre) e aos concomitantes (fundo), respectivamente.

### 3.2.2.1.5. Figuras de Mérito – Ensaio Prévios

Os limites de detecção e quantificação e as massas características foram obtidos para cada metal investigado. Os resultados das figuras de mérito são

apresentados na **Tabela XVI**. Na **Figura 38** é ilustrada uma das curvas de calibração utilizadas nas determinações.



**Figura 38.** Curva de calibração para manganês em meio aquoso e acidificado (0,5 % HNO<sub>3</sub> v/v).

**Tabela XVI.** Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica ( $m_0$ ) para a determinação de cobre, cromo, ferro, manganês e chumbo em gasolina. Modificador químico para chumbo: 5  $\mu\text{g}$  Pd + 3  $\mu\text{g}$  Mg.

	Microemulsões					Extração com HNO <sub>3</sub>				
	Cu	Cr	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Pb
<b>LOD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,7</b>	<b>2,0</b>	<b>4,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>11,4</b>	<b>0,2</b>	<b>0,7</b>
<b>LOQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>2,1</b>	<b>5,9</b>	<b>14,4</b>	<b>3,3</b>	<b>3,6</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	<b>34,2</b>	<b>0,6</b>	<b>2,1</b>
<b><math>m_0</math> (pg)</b>	<b>4,2</b>	<b>1,5</b>	<b>6,1</b>	<b>1,5</b>	<b>27</b>	<b>5,5</b>	<b>1,6</b>	<b>10</b>	<b>1,6</b>	<b>29</b>

### 3.2.2.1.6. Determinação de Metais nas Microemulsões

Foram realizadas análises em sete amostras de gasolina oriundas de diferentes distribuidores e os resultados obtidos são mostrados na [Tabela XVII](#).

**Tabela XVII.** Resultados das determinações de metais em amostras-teste de gasolina obtidas com o método de extração ácida (EA) e com as análises feitas em microemulsões (ME) preparadas manualmente.

Metais	Amostras							
		1	2	3	4	5	6	7
Cu	ME	8,4 ± 0,2	8,2 ± 0,3	3,8 ± 0,3	11 ± 0,1	20 ± 0,2	48 ± 0,5	14 ± 0,6
	EA	8,4 ± 1,1	8,4 ± 0,2	12 ± 0,3	14 ± 0,2	28 ± 1,0	42 ± 1,0	11 ± 1,5
Cr	ME	4,7 ± 0,2	3,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	8,5 ± 0,3	3,9 ± 0,1	2,4 ± 0,1
	EA	1,5 ± 0,3	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,2	2,3 ± 0,7	0,2 ± 0,3	1,3 ± 0,5	4,2 ± 0,7
Fe	ME	6,8 ± 2,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	34 ± 4,4	< LOQ	< LOQ
	EA	33 ± 27,7	34 ± 0,8	136 ± 3,5	126 ± 0,6	125 ± 7,4	71 ± 0,7	294 ± 1,9
Mn	ME	4,3 ± 0,2	2,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	< LOQ	8,5 ± 0,6	3,4 ± 0,2	2,4 ± 0,6
	EA	1,1 ± 0,2	2,7 ± 0,2	1,2 ± 0,5	1,7 ± 0,0	< LOQ	0,9 ± 0,4	3,6 ± 0,1
Pb	ME	< LOQ						
	EA	< LOQ						

Os ensaios com as microemulsões mostraram a viabilidade da aplicação deste sistema químico para determinação de cobre em gasolina, devido aos melhores resultados obtidos quando comparado aos dos outros metais investigados.

Com base nos dados apresentados, pode-se observar que os resultados obtidos com a aplicação das microemulsões apresentaram uma boa concordância com o método de comparação, apenas para o cobre. Em apenas duas das sete amostras analisadas foram observadas diferenças estatísticas, quando o teste *t*-emparelhado foi aplicado em um nível de confiança de 95%. Para as determinações dos outros metais, apesar da baixa concordância entre os dois métodos, apresentam

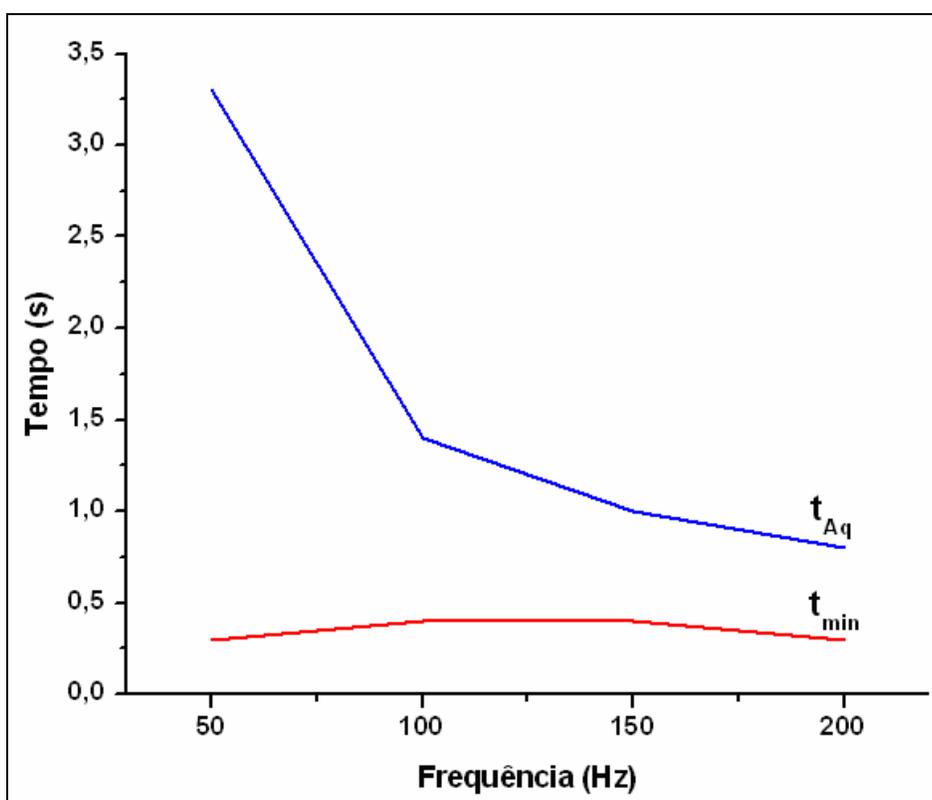
uma boa precisão. As discrepâncias entre as determinações de ferro sugerem a ocorrência de contaminação. O chumbo está presente em níveis de concentração inferiores ao valor de **LOQ**, por isso não foi possível quantificá-lo.

### 3.2.2.1.7. Parâmetros Operacionais do PPFBA – Microemulsões

Após as investigações acerca das microemulsões, partiu-se para o estudo e otimização de alguns dos parâmetros operacionais do PPFBA para análise de gasolina usando microemulsões preparadas de forma automática. Neste caso, a seleção do valor de  $f_{op}$  foi feita com base no valor de  $t_E$  necessário para inserir o volume adequado de mistura emulsificante em CM, pois foi verificado que em frequências maiores que 50 Hz, a soma dos tempos das válvulas  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_P$  e  $V_E$  excediam o valor de  $t_{TM}$  determinado para cada valor de  $f_{op}$ . Para um volume máximo de trabalho da câmara de mistura de 0,9 mL, à frequência de 50 Hz e trabalhando com a composição ótima da microemulsão, o valor de  $t_{TM}$  foi de 28,8 s ( $t_{DP} = 32$  s para este valor de  $f_{op}$ ). Pela definição apresentada na [Seção 3.1.1](#), o valor de  $t_{TM}$  deveria ser de no máximo 22 s, entretanto, para esta análise, foi necessária uma redução da margem de segurança para o valor de  $t_{TM}$  devido à elevada viscosidade da mistura emulsificante. Esta alteração não afetou o bom funcionamento do analisador e permitiu a preparação automática das microemulsões.

Outra justificativa para adotar esta  $f_{op}$  reside na redução da flexibilidade de preparação de soluções de calibração (ou adições de analito) em microemulsão

devido aos baixos tempos de acionamento das válvulas  $V_D$  e  $V_P$  necessários para atingir o volume de fase aquosa correspondente a 13% (v/v) da microemulsão. Como pode ser visto na **Figura 39**, quanto maior a frequência de operação maior é a proximidade entre o valor do tempo de fase aquosa ( $t_{Aq}$ ), que é a soma de  $t_D$  e  $t_P$ , e os valores de  $t_{min}$  para cada  $f_{op}$ . Uma provável consequência disto, é que as tomadas de volume nas válvulas da solução branco ( $V_D$ ) e da solução padrão ( $V_P$ ) possam tornar-se menos precisas, desta forma, podem ocorrer variações aleatórias significativas das concentrações dos metais nas soluções de calibração preparadas automaticamente, o que afetará os parâmetros das curvas analíticas construídas a partir destas soluções.



**Figura 39.** Variação do tempo de fase aquosa ( $t_{Aq}$ ) e ( $t_{min}$ ) em função da frequência de operação ( $f_{op}$ ).

As configurações de tempo de acionamento das válvulas foram estabelecidas de acordo com as vazões dos canais usados, com  $v_{\max}$  (0,9 mL) e com o tempo total máximo de acionamento de válvulas (28,8 s).

São apresentadas, nas **Tabelas XVIII e XIX**, as configurações de tempo utilizadas nesta análise e os parâmetros operacionais do PPFBA, respectivamente. Estes tempos foram determinados utilizando o modelo matemático da diluição automática (**Seção 2.4.2**) e as equações de vazão de cada canal utilizado (para  $f_{op} = 50$  Hz) apresentadas anteriormente na **Tabela VII**.

**Tabela XVIII.** Configurações de tempo para preparação de microemulsões sem adição de analito.  $t$  = tempo (expresso em s);  $v$  = volume amostrado (expresso em  $\mu\text{L}$ ); D, A, P e E = canais de diluente (ou branco), amostra, solução de calibração e mistura emulsificante, respectivamente.

Canais							
D		A		P		E	
$t_D$	$v_D$	$t_A$	$v_A$	$t_P$	$v_P$	$t_E$	$v_E$
3,3	117	13,9	468	0	0	11,6	315

**Tabela XIX.** Parâmetros operacionais para análise de gasolina.  $t_{Ag}$  = tempo de agitação;  $VP$  = velocidade de processamento;  $f_{op}$  e  $f_c$  = frequências de operação e de compensação, respectivamente.

$t_{Ag}$ (s)	$VP$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$f_{op}$ (Hz)	$f_c$ (Hz)
60	30	50	50

Uma microemulsão é formada espontaneamente, quando a mistura formada por todos os seus constituintes está homogeneizada. A homogeneização da

microemulsão, também controlada pelo programa de gerenciamento, exige um tempo relativamente longo para que seja eficiente.

Com tempos de agitação menores que 60 s, foi observado que as misturas preparadas não apresentavam transparência e exigiam posterior homogeneização manual para alcançá-la, como pode ser visto na **Figura 40**.

O tempo de agitação deve ser suficiente para que a homogeneização da mistura preparada seja eficiente para promover sua transparência, mesmo que haja perdas significativas na velocidade de processamento.



**Figura 40.** Microemulsões preparadas automaticamente. 45 s de agitação: a homogeneização da mistura é insuficiente para alcançar transparência (à direita); 60 s de agitação: a microemulsão foi formada sem necessidade de homogeneização manual (à esquerda).

### 3.2.2.2. Determinação de Cobre nas Amostras de Gasolina

As análises das amostras de gasolina foram feitas de forma similar às análises de água mineral. Foram preparadas microemulsões manual e automaticamente em repetições autênticas ( $n = 3$ ) a partir de novas amostras de gasolinas obtidas em diversos postos da cidade de João Pessoa.

Foi observado, ainda nas análises prévias de gasolina, que a utilização do n-heptano como fase oleosa na formação de microemulsões com a composição adotada neste trabalho não constituiu um branco adequado, pois, ao contrário da gasolina, o n-heptano não forma microemulsão nesta mesma composição. A mistura resultante é uma emulsão muito instável e que necessita de agitação manual e periódica para evitar a separação das fases no decorrer da amostragem automática do espectrômetro. Assim, a técnica da adição de analito foi utilizada na estimativa das concentrações de cobre nas amostras.

Depois de preparadas as microemulsões de forma manual e automática (para cinco amostras de gasolina), estas foram todas levadas ao GF AAS para medição de seus respectivos sinais de absorbância integrada. Os dados referentes a estas medições são apresentados na **Tabela XX**.

**Tabela XX.** Medidas das absorvâncias integradas das microemulsões preparadas de forma manual (m) e automática (a). As estimativas dos desvios padrão são relativas a 3 replicatas de uma microemulsão e 3 medidas de cada replicata.

<b>Amostras</b>	<b>m</b>	<b>a</b>
1	<b>0,3640 ± 0,0062</b>	<b>1,1306 ± 0,0082</b>
2	<b>0,3127 ± 0,0013</b>	<b>1,2068 ± 0,0040</b>
3	<b>0,1888 ± 0,0041</b>	<b>1,4318 ± 0,0190</b>
4	<b>0,3321 ± 0,0050</b>	<b>0,9722 ± 0,0201</b>
5	<b>0,0723 ± 0,0015</b>	<b>0,9985 ± 0,0121</b>

Como as composições das microemulsões preparadas são as mesmas, o esperado era que os sinais analíticos referentes ao nível zero de adição ( $R_0$ ) apresentassem valores bem próximos entre si. Entretanto, como pode ser observado na **Tabela XX**, ocorreram discrepâncias muito grandes entre as absorvâncias integradas dos dois conjuntos de microemulsões, onde, as leituras dos sinais analíticos das misturas preparadas automaticamente foram sempre bem maiores que as leituras referentes às preparadas manualmente. Isso é um provável indício de contaminação das microemulsões preparadas através do PPFBA. Uma das possíveis fontes de contaminação está na liberação de cobre para as misturas oriundo da liga metálica usada na construção do pistão (latão), a qual apresenta cobre em sua composição. As investigações acerca deste problema ainda são objeto de estudo e fazem parte das propostas futuras.

## CAPÍTULO 4

“Hasta la victoria siempre”  
*Ernesto Che Guevara*

### 4. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

#### 4.1. Conclusões

A estratégia apresentada neste trabalho para preparação automática de soluções de calibração foi aplicada com sucesso na determinação de manganês em amostras de águas minerais por GFAAS. A aplicabilidade do analisador para preparação de soluções de calibração e pré-tratamento de amostras de gasolina como microemulsões com versatilidade, simplicidade, flexibilidade, sem a pulsação característica do bombeamento peristáltico e custos operacionais baixos foi demonstrada.

O volume morto para este analisador independe das dimensões das conexões entre as válvulas e a CM, porque praticamente toda a alíquota de amostra (ou reagentes) é (são) utilizada(s) remanescente no canal pode retornar para seu recipiente. Todas as operações realizadas são totalmente controladas pelo programa de gerenciamento do analisador.

Apenas com o uso de uma solução de calibração de trabalho mais concentrada foi executado todo o procedimento de preparação das soluções de calibração usadas na construção das curvas analíticas para a análise de água mineral.

Sua operação exige uma completa vedação da câmara de mistura, isto permite o processamento de amostras cuja matriz é de perigosa manipulação, alta

toxicidade e volatilidade ou quaisquer reagentes que exijam cuidados especiais em seu processamento.

O PPFBA permitiu a automatização da técnica da curva de calibração para análise por GF AAS. Outras técnicas de detecção e análise e procedimentos analíticos podem ser implementados sem alterações drásticas em suas configurações físicas, sendo suficiente, para tanto, modificar apenas parâmetros operacionais em seu programa de controle, ou até mesmo implementar novas rotinas.

As microemulsões estudadas neste trabalho e utilizadas na estabilização de metais em amostras de gasolina, apresentaram-se como uma boa alternativa de pré-processamento destas amostras, que apresentam matrizes muito complexas e propriedades físico-químicas que tornam difíceis sua manipulação e análise.

Nas determinações de manganês em amostras de água mineral não foram observadas contaminações das soluções de calibração preparadas através do analisador. O mesmo não foi observado para as preparações das microemulsões, onde, as amostras pré-tratadas pelo analisador apresentaram sinais de absorvância bem maiores que os obtidos pela análise das amostras pré-tratadas manualmente. Desta forma, não foi possível determinar cobre em gasolina fazendo uso do analisador na preparação das microemulsões. Contudo, os bons resultados obtidos nas análises de amostras de água mineral, mostraram a viabilidade de uso do analisador quando acoplado a GFAAS.

Pelo que foi exposto, pode-se concluir que, sua flexibilidade, versatilidade, pequenas dimensões e simplicidade, tornam o analisador desenvolvido, uma ferramenta atraente e poderosa para laboratórios de análise de rotina e análise *in situ*,

devido também a sua fácil operação, baixos custos de manutenção e de aquisição, baixo consumo de reagentes e amostras e alta velocidade de processamento.

## 4.2. Propostas Futuras

Como propostas de continuidade deste trabalho, pode-se citar:

- Aperfeiçoar o desenho do PPFBA, de modo que o novo protótipo apresente um volume de ar desprezível no interior da câmara, através de adequadas modificações estruturais no conjunto pistão-câmara, reduzindo drasticamente o problema da elasticidade do ar na câmara de mistura.

- Aliando suas pequenas dimensões e peso baixo com o uso de um *notebook* e uma pequena bateria como uma fonte de alimentação é possível tornar o PPFBA portátil. Uma alternativa não menos atraente, é o uso de microcontroladores PIC no gerenciamento do analisador. Estas duas configurações são objeto de estudo no momento.

- Visando o sucesso na determinação de cobre nas amostras de gasolina sob a forma de microemulsões, serão reiniciados os trabalhos de investigação acerca das causas dos problemas nas análises destas amostras.

- Verificar a viabilidade de uso analítico das microemulsões estudadas neste trabalho no pré-tratamento de outros tipos de amostras (óleos vegetais, fármacos, etc.)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VALCARCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Automatic Methods of Analysis, *Elsevier*, 1988.
2. ZIEGEL, H. Automatic titration. I. Automatic electrometric titration of dichromate and ferrous iron, *Z. Analytical Chemistry*, v. 53, p. 755-762, 1914.
3. SKEGGS, L. T. An automatic method for colorimetric analysis, *American Journal of Clinical Pathology*, v. 28, p. 311- , 1957.
4. ZAGATTO, E. A. G.; VAN STADEN, J. F.; MANIASSO, N.; STEFAN, R. I.; MARSHALL, G. D. Information essential for characterizing a flow-based analytical system (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Genebra, v. 74, n. 4, p. 585-592, 2002.
5. ARNOLD, D. P.; PEACHEY, R. M.; PETTY, J. D.; SWEATMAN, D. R. Automated titrations using a discontinuous programmed flow analyzer, *Analytical chemistry*, v. 61, p. 2109-2116, 1989.
6. CARDWELL, T. J.; CATTRALL, R. W.; CROSS, G. J.; MRZLJAK, R. I. Determination of calcium in waters, milk and wine by discontinuous-flow analysis, *Analyst*, v. 115, p. 1235-1237, 1990.
7. CARDWELL, T. J.; CATTRALL, R. W.; CROSS, G. J.; O'CONNELL, G. R.; PETTY, J. D.; SCOLLARY, G. R. Determination of titratable acidity of wines and total acidity of vinegars by discontinuous flow analysis using photometric end-point detection, *Analyst*, v. 116, p. 1051-1054, 1991.
8. MRZLJAK, R. I.; BOND, A. M.; CARDWELL, T. J.; CATTRALL, R. W.; NEWMAN O. M. G.; SCOLLARY, G. R. Determination of zinc and acid in zinc plant electrolyte by discontinuous flow analysis, *Analyst*, v. 117, p. 1845-1848, 1992.
9. CARDWELL, T. J.; CATTRALL, R. W.; CROSS, G. J.; O'CONNELL, G. R.; PETTY J. D.; SCOLLARY, G. R. Determination of sulfuric acid in metallurgical process streams by discontinuous flow analysis, *Analytica Chimica Acta*, v. 308, p. 197-205, 1995.
10. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis, *Analytica Chimica Acta*, v. 78, p. 145-157, 1975.

11. BERGAMIN, H.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis, *Analytica Chimica Acta*, v. 97, p. 427-431, 1978.
12. BERGAMIN, H.; ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F. J.; REIS, B. F. Merging zones in flow injection analysis.1. Double proportional injector and reagent consumption, *Analytica Chimica Acta*, v. 101, p. 17-23, 1978.
13. ZAGATTO, E. A. G.; JACINTHO, A. O.; MORTATTI, J.; BERGAMIN, H. An improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flows, *Analytica Chimica Acta*, v. 120, p. 399-403, 1980.
14. REIS, B. F.; JACINTHO, A. O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E. A. G.; BERGAMIN, H.; PESSEDA, L. C. R. Zone-sampling processes in flow-injection analysis, *Analytica Chimica Acta*, v. 120, p. 221-228, 1981.
15. KORN, M; GOUVEIA, L. F.; OLIVEIRA, E.; REIS, B. F. Binary search in flow titration employing photometric end-point detection, *Analytica Chimica Acta*, v. 313, p. 177-184, 1995.
16. ARAÚJO, M. C. U.; SANTOS, A. V.; HONORATO, R. S.; PASQUINI, C. Single standard calibration and data processing in flow injection titration based on concentration gradients, *Journal of Automatic Chemistry*, v. 19, p. 157-164, 1997.
17. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis. Part X Theory, techniques and trends, *Analytica Chimica Acta*, v. 99, p. 37-76, 1978.
18. TAYLOR, R. H.; ROTERMUND J.; CHRISTIAN, G. D.; RUZICKA, J. Co-determination of sodium metabisulfite and starch in corn syrup by flow injection coulometry, *Talanta*, v. 41, p. 31-38, 1994.
19. ARAÚJO, M. C. U.; PASQUINI, C.; BRUNS, R. E.; ZAGATTO, E. A. G. A fast procedure for standard addition in flow injection analysis, *Analytica Chimica Acta*, v. 171, p. 337-347, 1985.
20. SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; HONORATO, R. S.; LIMA J. L. F. C.; ZAGATTO, E. A. G.; BRIENZA, S. M. B. Standard additions in flow injection analysis based on merging zones and gradients exploitation: application to copper determinations in spirits, *Analytica Chimica Acta*, v. 319, p. 153-158, 1996.
21. RUZICKA, J.; MARSHALL, G. D. Sequential injection - A new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays, *Analytica Chimica Acta*, v. 237, p. 329-343, 1990.

22. STADEN, J. F.; PLESSIS, H. Sequential injection acid-base titration – A useful application for process analytical science, *Analytical Communications*, v. 34, p. 147-151, 1997.
23. HOLMAN, D. A.; CRISTIAN, G. D.; RUZICKA, J. Titration without mixing or dilution: sequential injection of chemical sensing membranes, *Analytical Chemistry*, v. 69, p. 1763-1765, 1997.
24. PASQUINI, C.; OLIVEIRA, W. A. Monosegmented system for continuous flow analysis. spectrophotometric determination of chromium (vi), ammonia, and phosphorous, *Analytical Chemistry*, v. 57, p. 2575-2579, 1985.
25. GANZAROLLI, E. M.; LEHMKUHL, A.; QUEIRÓZ, R. R. R.; SOUZA, I.G. Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado, *Química Nova*, v. 22, p. 53-57, 1999.
26. RAIMUNDO, I. M. Construção de um espectrofotômetro multicanal e de um analisador automático de fluxo monossegmentado, UNICAMP, Instituto de Química, Campinas, apresentado como tese de doutorado, 1995.
27. HONORATO, R. S.; ARAÚJO, M. C. U.; VERAS, G.; ZAGATTO, E. A. G.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C. A Monosegmented for Titration for Spectrophotometric Determination of Total Acidity in Vinegar, *Analytical Sciences*, v. 15, p. 665-668, 1999.
28. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron plant digests, *Analytica Chimica Acta*, v. 293, p. 129-138, 1994.
29. ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M.; Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends, *Analytica Chimica Acta*, v. 468, n. 1, p. 119-131, 2002.
30. RICARDO, M. C; MATEO, J. V. G.; CALATAYUD, J. M. Multicommutation as a powerful new analytical tool, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 5, p. 366-378, 2002.
31. HONORATO, R. S; ARAÚJO, M. C. U; LIMA, R. A. C; ZAGATTO, E. A. G; LAPA, R. A. S; LIMA, J. L. F. C. A flow-batch titrator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search, *Analytica Chimica Acta*, v. 396, n. 1, p. 91-97, 1999.

32. CARNEIRO, J. M. T.; HONORATO, R. S.; ZAGATTO, E. A. G. Individual sample conditioning in flow analysis. Determination of N-total in plant materials, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 368, n. 5, p. 496-500, 2000.
33. HONORATO, R. S.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, R. A. C.; ARAUJO, M. C. U. Prior assay as an approach to flow titrations. Spectrophotometric determination of iron in alloys and ores, *Analytica Chimica Acta*, v. 416, n. 2, p. 231-237, 2000.
34. HONORATO, R. S.; CARNEIRO, J. M. T.; ZAGATTO, E. A. G. Spectrophotometric flow-batch determination of aluminum in plant tissues exploiting a feedback mechanism, *Analytica Chimica Acta*, v. 441, n. 2, p. 309-315, 2001.
35. CARNEIRO, J. M. T.; DIAS, A. C. B.; ZAGATTO, E. A. G.; HONORATO, R. S. Spectrophotometric catalytic determination of Fe(III) in estuarine waters using a flow-batch system, *Analytica Chimica Acta*, v. 455, p. 327-333, 2002.
36. ALMEIDA, L. F.; MARTINS, V. L.; SILVA, E. C.; MOREIRA, P. N. T.; ARAUJO, M. C. U. An automatic Flow-Batch standard-addition method for sodium determination in alcohol fuel by flame photometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 249-253, 2003.
37. ALMEIDA, L. F.; MARTINS, V. L.; SILVA, E. C.; MOREIRA, P. N. T.; ARAUJO, M. C. U. Implementation of an automatic standard addition method in a flow-batch system: application to copper determination in an alcoholic beverage by atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, v. 486, n. 1, p. 143-148, 2003.
38. SANTANA, R. S.; GAIÃO, E.; PIMENTEL, M. F.; NASCIMENTO, G.; HONORATO, R. S., ARAÚJO, M. C. U. Um sistema automático de preparação de misturas de calibração multielementar para análise por ICP-AES, 23<sup>a</sup> Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 23 a 26 de maio de 2000.
39. VISANI, VALÉRIA. Um Sistema Automático em Fluxo Batelada para Determinação Espectrométrica Simultânea de Metais em Polivitamínicos Usando Calibração Multivariada. UFPB, apresentado como dissertação de Mestrado, 2002.
40. LIMA, R. A. C.; SANTOS, S. R. B.; COSTA, R. S.; HONORATO, R. S.; NASCIMENTO, V. B.; ARAUJO, M. C. U. Hardness screening of water using a Flow-Batch photometric system, *Analytica Chimica Acta*, v. 518, p. 25-30, 2004.

41. GONZÁLEZ, M. M.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Determination of arsenic in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry using a continuous precipitation-dissolution flow system, *Talanta*, v. 55, n. 1, p. 135-142, 2001.
42. BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; RIVAS, C.; RONDÓN, C.; CARRERO, P.; GALLIGNANI, M. Determination of bismuth in biological samples using on-line flow-injection microwave-assisted mineralization and precipitation/dissolution for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, v. 48, p. 885-893, 1999.
43. IVANOVA, E.; BENKHEDDA, K.; ADAMS, F. Determination of copper, manganese and nickel in biological sample and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 527-531, 1998.
44. FERNANDEZ, F. M.; TUDINO, M. B.; TROCCOLI, O. E.; Automatic on-line ultratrace determination of Cd species of environmental significance in natural waters by FI-ETAAS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15, p. 687-695, 2000.
45. XU Z-r.; XU, S-k.; FANG, Z-l. Sequential injection on-line column preconcentration system for electrothermal AAS determination of thallium in geochemical samples, *Atomic Spectroscopy*, v. 21, p. 12-22, 2000.
46. SPERLING, M.; YIN, X.-F.; WELZ, B. Differential determination of arsenic(III) and total arsenic using flow injection on-line separation and preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 46, p. 1789-1801, 1991.
47. ARRUDA, M. A. Z.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL M. Flowthrough microwave digestion system for the determination of aluminum in shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 501-510, 1995.
48. BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; RONDÓN, C.; RIVAS, C.; CARRERO P.; GALLIGNANI, M.; BRUNETTO, M. R. In vivo sample uptake and on-line measurements of cobalt in whole blood by microwave-assisted mineralization and flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 343-347, 1995.
49. BURGUERA, J. L.; ANTON DE SALAGER, R.; BURGUERA, M.; SALAGER, J. L.; RONDÓN, C.; CARRERO, P.; GALLIGNANI, M.; BRUNETTO, M. R.;

- BRICEÑO, M. On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15, p. 549-555, 2000.
50. BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Flow injection-electrothermal atomic absorption spectrometry configurations: recent developments and trends *Spectrochimica Acta Part B*, v. 56, p. 1801-1829, 2001.
51. BORBA DA SILVA, J. B.; CURTIUS, A. J.; OSS GIACOMELLI, M. B. Determination of bismuth in aluminum and in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon, *Analyst* v. 12, p. 1249-1253, 1999.
52. GONZÁLEZ, M. M.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Effectiveness of fullerene as a sorbent for the determination of trace amounts of cobalt in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 711-716, 1999.
53. JIN, Q. H.; SU, X. G.; LIANG, F.; ZHANG, H. Q. Flow-injection semi-online sorbent extraction preconcentration for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, v. 62, p. 316-327, 1999.
54. NIELSEN, S.; HANSEN, E. H.; Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, v. 366, p. 163-176, 1999.
55. DANIELSSON, L. G.; SPARÉN, A.; A mechanized system for the determination of low levels of quickly reacting aluminum in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, v. 306, p. 173-181, 1995.
56. BENKHEDDA, K.; INFANTE, H. G.; IVANOVA, E.; ADAMS, F. Ultratrace determination of cobalt in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-benzoylpyrazol-5-one, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 15, p. 429-434, 2000.
57. BENKEDDA, K.; IVANOVA, E.; ADAMS, F. Flow injection on-line sorption preconcentration of trace amounts of copper and manganese in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 999-961, 1999.

58. Ministério da Saúde, Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Portaria n. 518, Seção 1:266-70, 2004.
59. BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; CARRERO, P.; RONDON, C. A flow injection-ETAAS system for the on-line determination of total and dissolved silica in waters, *Talanta*, v. 58, p. 1157-1166, 2002.
60. GIL, R. A.; CERUTTI, S.; GASQUEZ, J. A.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination, *Talanta*, v. 68, p. 1065-1070, 2006.
61. 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.
62. SYCHRA, V.; LANG, I.; SEBOR, G., Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques, *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*. p, 342– 402, 1981.
63. ROBBINS, W. K.; WALKER H. H.; Analysis of petroleum for trace metals - determination of trace quantities of cadmium in petroleum by atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 1269-1275, 1975.
64. BUTCHER, D. J.; ZYBIN, A.; BOLSHOV, M. A.; NIEMAX, K. Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl by high-performance liquid chromatography-diode laser atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry*, v. 71, n. 23, p. 5379-5385, 1999.
65. MURILLO, M.; CHIRINOS, J. Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude-oil samples by inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 9, p. 237-240, 1994.
66. BOULYGA, S. F.; HEILMANN, J.; HEUMANN, K. G. Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, n. 8, p. 1808-1814, 2005.
67. OLAJIRE, A. A.; ODERINDE, R. A. Trace-metals in Nigerian crude oils and their heavy-end distillates, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 66, n. 2, p. 630-632, 1993.

68. LIANG, L.; HORVAT, M.; DANILCHIK, P. A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products, *Science of the Total Environment*, v. 187, p. 57-64, 1996.
69. LEPRI, F. G.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, v. 558, p. 195–200, 2006.
70. DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; LEPRI, F. G.; DOS SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 20, n. 12, p. 1332-1336, 2005.
71. DOS SANTOS, W. N. L.; DIAS, F. D. S., FERNANDES, M. S.; REBOUÇAS, M. V.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; FERREIRA, S. L. C. Application of multivariate technique in method development for the direct determination of copper in petroleum condensate using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 20, n. 2, p. 127-129, 2005.
72. REBOUÇAS, M. V.; FERREIRA, S. L. C.; NETO, B. D. B. Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 18, n. 10, p. 1267-1273, 2003.
73. REBOUÇAS, M. V.; FERREIRA, S. L. C.; NETO, B. D. B. Behaviour of chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum products, *Talanta*, v. 67, n. 1, p. 195-204, 2005.
74. ROBINS, W. K.; RUNNELS, H. J.; MERRYFIELD R. Analysis of petroleum for trace-metals - determination of trace quantities of beryllium in petroleum and petroleum-products by heated vaporization atomic-absorption *Analytical Chemistry*, v. 47, n. 13, p. 2095-2101, 1975.
75. RUBIO, A. M., Flame atomic absorption determination of iron, nickel, cobalt and molybdenum in petroleum industry catalysts after microwave oven digestion, *Analytica Chimica Acta*, v. 235, p. 405-411, 1990.

76. AL-GADI, A. A.; AL-SWAIDAN, H. M. Determination of vanadium in Saudi Arabian crude plasma-mass spectrometry (ICP/MS), *Analytical Letters*, v. 23, n. 9, p. 1757-1764, 1990.
77. *American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 3341*, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 2005.
78. BEZERRA M. A., BRUNS R. E., FERREIRA, S. L. C. Statistical design-principal component analysis optimization of a multiple response procedure using cloud point extraction and simultaneous determination of metals by ICP OES. *Analytica Chimica Acta*, v. 580, n. 2, p. 251-257, 2006.
79. *American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 3237*, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 1996.
80. HOPPSTOCK, K; MICHULITZ, M. Voltammetric determination of trace platinum in gasoline after Wickbold combustion, *Analytica Chimica Acta*, v. 350, n. 1-2, p. 135-140, 1997.
81. OSIBANJO, O.; KAKULU, S. E.; AJAYI, S.O. Analytical application of inorganic salts standards and mixed-solvent systems to trace-metal determination in petroleum crudes by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, v. 109, p. 127-129, 1984.
82. VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; KLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN; U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, v. 77, n. 2, p. 131-140, 2004.
83. SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. 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.
84. DU, B; WEI, Q.; WANG, S. R.; YU, W. L. Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy *Talanta*, v. 44, p. 1803-1806, 1997.
85. TAYLOR, C. G.; TREVASKIS, J. M. Determination of lead in gasoline by a flow-injection technique with atomic-absorption spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, v. 179, p. 491-496, 1986.

86. ROSCOE, G. E.; MILES, R.; TAYLOR, C. G. Determination of potassium in gasoline and lubricating oils by a flow-injection technique with flame atomic emission spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, v. 234, n. 2, p. 439-444, 1990.
87. JIMENEZ, M. S.; VELARTE, R.; GOMEZ, M. T.; CASTILLO, J. R. Multielement determination using on-line emulsion formation and ICP-MS/FAAS for the characterization of virgin olive oils by principal component analysis, *Atomic Spectroscopy*, v. 25, n. 1, p. 1-12, 2004.
88. JIMENEZ, M. S.; VELARTE, R.; CASTILLO, J. R. On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination, v. 18, n. 9, p. 1154-1162, 2003.
89. ANTHEMIDIS, A.; ARVANITIDIS, V.; STRATIS, J. A. On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry *Analytica Chimica Acta*, v. 537, n. 1-2, p. 271-278, 2005.
90. TENJARLA, S. Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications, *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, v. 16, n. 5, p. 461-521, 1999.
91. SAINT'PIERRE, T. D.; DIAS, L. F.; MAIA, S. M.; CURTIUS, A. J. Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, n. 4, p. 551-558, 2004.
92. SILVA, IVANA de ALMEIDA. Estabilização de cobre e chumbo em combustível de aviação utilizando sistemas multicomponente visando a determinação por espectrometria de absorção atômica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, apresentado como tese de doutorado, 1996.
93. HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle, *Nature*, v. 152, p. 102-105, 1943.
94. SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L. M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, *Journal of Physical Chemistry* v. 63, n. 10, p. 1677-1680, 1959.
95. Danielsson, I.; Lindman, B. The definition of microemulsion, *Colloids and Surfaces*, v. 3, p. 391-395, 1981.

96. SMITH, G. D.; DONELAN, C. E.; BARDEN, R. E. Oil-continuous microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 60, n. 3, p. 488-496, 1977.
97. OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.
98. KUNIEDA, H.; NAKAMURA, K.; DAVIS, H. T.; EVANS, D. F. Formation of vesicles and microemulsions in a water tetraethylene glycol dodecyl ether dodecane system, *Langmuir*, v. 7, n. 9, p. 1915-1919, 1991.
99. CONSTANTINIDES, P. P.; WELZEL, G.; ELLENS, H.; SMITH, P. L.; STURGIS, S.; YIV, S. H.; OWEN, A. B. Water-in-oil microemulsions containing medium-chain fatty acids salts: Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation, *Pharmaceutical Research*, v. 13, n. 2, p. 210-215, 1996.
100. FRIBERG, S. E.; BOTHOREL, P. Microemulsions: Structure and Dynamics, CRC: *Boca Raton*, 1988.
101. HELLWEG, T. Phase structures of microemulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 7, n. 1-2, p. 50-56, 2002.
102. TLUSTY, T.; SAFRAN, S.A.; MENES R.; STREY, R., Scaling laws for microemulsions governed by spontaneous curvature, *Physical Review Letters*, v. 78, p. 2616-2619, 1997.
103. BERTHOD, A. Physicochemical structures of liquid disperse systems, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 80, n. 5, p. 407-424, 1983.
104. ROMERO, J. S. E.; ALFONSO, E. F. S.; ALVAREZCOQUE, M. C. G.; RAMOS, G. R. Determination of aniline in vegetable-oils by diazotization and coupling in a microemulsion medium, *Analytica Chimica Acta*, v. 235, n. 2, p. 317-322, 1990.
105. LORD, C. J. Determination of trace-metals in crude-oil by inductively coupled plasma mass-spectrometry with microemulsion sample introduction, *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 15, p. 1549-1599, 1991.
106. DU, B; WEI, Q.; XU, G. Y. Rapid determination of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline by FAAS, *Analytical Letters*, v. 32, n. 5, p. 1011-1021, 1999.

107. DU, B; WEI, Q.; Rapid and selective method for the spectrophotometric determination of nickel naphthenate in gasoline in a microemulsion, *Talanta*, v. 45, n. 5, p. 957-961, 1998.
108. SILVA, I. A.; CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; SELLA, S. M . Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic-absorption spectrometry - stabilization of metals in organic media by a 3-component solution, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, n. 5, p. 749-754, 1993.
109. OZCAN, M.; AKMAN, S. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic-absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline-ethanol-water three-component system, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 60, p. 399-402, 2006.
110. 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.
111. WELZ, B.; SPEERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry, *Willey-VCH*, third edition, 1999.
112. BRAGA, N. C. Eletrônica Básica para Mecatrônica, *Editores Saber*, São Paulo, 2005.
113. MOCÁK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stopping Techniques, *Pure & Applied Chemistry*, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.