Determinação de manganês em amostras de diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão por GFAAS

Geisamanda Pedrini Brandão^{1*}(PG), Reinaldo Calixto de Campos¹(PQ), Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro²(PQ), Honério Coutinho de Jesus²(PQ)
pedrini@rdc.puc-rio.br*

¹Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de S. Vicente, 225, Gávea, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; ²Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Avenida Fernando Ferrari, s.n, Campus de Goiabeiras, 29000-000, Vitória, ES, Brasil.

Palavras Chave: Manganês, diesel, gasolina, nafta, estabilização como microemulsão, GFAAS

Introdução

Metais presentes nos derivados podem ser oriundos do próprio petróleo, assim como do processo de produção, da estocagem, do manuseio ou da adição com propósito específico (catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes). Quando não são adicionados com um propósito específico, a presença de metais nos refinados pode causar efeitos nocivos. Sabe-se que alguns metais catalisam reações oxidativas em misturas de hidrocarbonetos, degradando sua estabilidade térmica e prejudicando seu uso como combustível. Assim sendo, a determinação de elementos traços em frações de petróleo é de importância na definição de seu uso técnico, e também por questões ambientais. Estudos recentes têm mostrado que metais ao nível do $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dissolvidos em líquidos orgânicos são rapidamente perdidos por adsorção nas paredes de recipientes de diferentes materiais¹⁻³. Assim, este trabalho propõe a determinação de Mn em diesel, gasolina e nafta por GFAAS, depois da estabilização da amostra em um meio de três componentes (microemulsão).

Resultados e Discussão

Estabilização como microemulsão

Confirmou-se a queda do sinal de Mn com o tempo nas amostras *in natura*, imediatamente após a coleta. Assim, as amostras foram estabilizadas como microemulsão, um sistema homogêneo, indefinidamente estável, formado espontânea e imediatamente. Após otimização multivariada, a mistura de amostra, propan-1-ol e solução aquosa de HNO_3 seguiram as seguintes proporções: 5,9:4,0:0,1, 6,7:3,2:0,1, 6,6:3,3:0,1 para diesel, gasolina e nafta, com HNO_3 40%, ou 75% ou 45%, respectivamente.

Modificadores

O uso de modificadores (Pd, Mg, Pd/Mg e Ir) não levou a melhorias.

Programa de temperatura

Otimização multivariada pelo planejamento composto central determinou o programa de temperatura do forno, para cada tipo de amostra.

Calibração

Igual sensibilidade foi observada nas curvas analíticas feitas em meio de microemulsão e em meio de HNO_3 0,2%, tornando possível a calibração usando soluções analíticas aquosas.

Teste de Recuperação

Os testes de recuperação ($n=4$) utilizando soluções de Mn inorgânico ($3\mu\text{g}/\text{L}$) mostraram recuperações de 98 ± 4 ; 98 ± 1 e 98 ± 4 %; na adição de Mn orgânico ($3\mu\text{g}/\text{L}$) foram recuperados 107 ± 3 ; 96 ± 1 e 105 ± 5 %, em amostras de diesel, gasolina e nafta, respectivamente.

Figuras Analíticas de mérito

Os limites de detecção obtidos foram 0,6; 0,5 e 0,3 $\mu\text{g}/\text{L}$, nas amostras originais de diesel, gasolina e nafta, respectivamente. A concentração característica foi 0,17 $\mu\text{g}/\text{L}$, injetando-se 20 μL de microemulsão. Coeficientes de variação de 8, 5 e 4% foram encontrados para dez medidas consecutivas de amostras reais de diesel, gasolina e nafta, cujas concentrações eram 1,5; 0,8 e 0,3 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivamente.

Conclusões

Excelente estabilização do Mn em amostras de diesel, gasolina e nafta foi alcançada pela formação de microemulsão. Visto que não é necessário nenhum outro pré-tratamento e o fator de diluição da amostra para a formação da microemulsão é menor que 2, a capacidade de detecção do GFAAS pode ser explorada praticamente na sua totalidade. Calibração aquosa facilita o procedimento e evita o uso de padrões orgânicos.

Agradecimentos

CNPq, Laatom (PUC-Rio), LabPetro (UFES), LQA (UFES) e Petrobras

¹ Silva, I.; Campos, R.C.; Curtius, A.J.; Sella, S.M. *J. of Anal. Atom. Spectro.* **1993**, 8, 749.

² Reyes, M.M.; Campos, R.C. *Spectrochim. Acta Part B* **2005**, 60, 615.

³ Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Luna, A.S.; Castro, E.V.R.; Jesus, H.C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 1562.