

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TIAGO ANTONIO GARCIA

**EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE
REVERSA (RP-DLLME) E IDENTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL NOS
POSTOS DE COMBUSTÍVEL DO MUNICÍPIOS MEDIANEIRA**

**MEDIANEIRA
2021**

TIAGO ANTONIO GARCIA

EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA (RP-DLLME) E IDENTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEL DO MUNICÍPIOS MEDIANEIRA

USE OF REVERSE PHASE DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION (RP-DLLME) AND IDENTIFICATION OF METALS IN DIESEL OIL AT FUEL STATIONS IN MEDIANEIRA MUNICIPALITIES

Trabalho de conclusão de curso graduação, apresentado como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Orientador: Eder Lisandro de Moraes Flores.

**MEDIANEIRA
2021**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

TIAGO ANTONIO GARCIA

EMPREGO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA EM FASE REVERSA (RP-DLLME) E IDENTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO DIESEL NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEL DO MUNICÍPIOS MEDIANEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Prof. Dr. Eder Lisandro de Moraes Flores.

Data de Aprovação: 10 de dezembro de 2021:

Éder Lisandro de Moraes Flores
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campi Medianeira

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campi Medianeira

Alex Sanches Torquato
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campi Medianeira

MEDIANEIRA

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pelo dom da vida. Agradeço a toda a minha família, por sempre acreditarem no meu potencial, pelos incentivos, pelas palavras de força e motivação, em especial aos meus pais Vilmar e Lovani, ao meu irmão Joel, a minha esposa Cristiane e filhos Stefany e Miguel.

Agradeço a todo corpo docente do curso de licenciatura em Química deste campus, ao Centro Acadêmico de Licenciatura em Química pela formação de liderança e política e entendimento que a luta por uma educação na universidade pública justa e democrática sem distinção de classes e cursos.

Ao meu orientador professor Éder Flores, que sempre se mostrou otimista, atencioso e acima de tudo, com uma paciência inabalável, me guiando no caminho da investigação científica, orientações que levarei no desenvolver da profissão.

Não posso deixar de agradecer aos professores que fizeram parte deste trabalho, professor Dr. Oldair Donizette Leite, participou do exame de qualificação no TCC1, onde fez brilhantes considerações ao trabalho.

Professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, pela participação no exame de qualificação e pelas contribuições apontadas.

Professor Dr. Alex Sanches Torquato, pela participação no exame de qualificação e pelos brilhantes e significativos apontamentos que levarei para toda a minha vida.

RESUMO

O combustível S10 é um hidrocarboneto derivado do processo de refinação do petróleo. A sua utilização no Brasil é obrigatória em veículos a combustão, que utilizam diesel como combustível, fabricados a partir do ano de 2013. Na intenção de evitar agravamento nos problemas de poluição, o CONAMA instituiu um limite máximo de presença de determinados metais no combustível S10 (Sódio + Potássio é de $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, e de Cálcio + Magnésio é de $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), evitando também o bloqueio dos elementos filtrantes pré e pós combustão. Existem algumas técnicas conhecidas para detectar metais em substâncias oleosas. Para analisar os combustíveis, usou-se a técnica de micro extração dispersiva líquido - líquido em fase reversa (RP-DLLME), método esse que apresenta em suas etapas diversos fatores que a mostram ser mais prática, dentre elas, o baixo uso de reagentes, de soluções, o custo reduzido dos reagentes utilizados, a minimização dos resíduos gerados e os Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) estarem abaixo dos exigidos pelas normas da ABNT. O F AAS (Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama) é um ótimo equipamento para detecção de traços de metais como Na, Ca, K e Mg. O método ainda dispensa o uso de reagentes tóxicos como o Xileno. O preparo das amostras se dá pela separação em alíquotas de 10 g, sucedidas de um aquecimento em banho maria durante 20 minutos a 70°C , após se adicionará 1 mL de solvente na proporção de 20% de solvente extrator (HNO_3 $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e 80 % de solvente dispersor (Isopropanol), sucedido por 10 minutos de centrifugação a 3.600 rotações por minuto (RPM). Após a centrifugação, o líquido se separa e duas fases. Retira-se o excesso da fase orgânica (superior) e então se subtrai a fase aquosa transferindo-a para um frasco onde seu volume é completado a 5 mL de HNO_3 (0,5% v/v). Na sequência as alíquotas são submetidas a análise em F AAS. O método foi aplicado a 7 amostras diferentes de diesel S10, sendo considerado viável para a determinação de Na, K, Ca e Mg, atendendo os requisitos da Legislação Internacional, que determina limites máximos de $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para a soma de Na e K e o mesmo limite para a soma de Ca e Mg.

Palavras-chave: S10; RP-DLLME; F AAS; química verde.

ABSTRACT

S10 fuel is a hydrocarbon from the oil refining process. Its use in Brazil is mandatory in combustion vehicles, which use diesel as fuel, manufactured from the year 2013. In order to avoid aggravation of pollution problems, CONAMA instituted a maximum limit for the presence of certain metals in S10 fuel (Sodium + Potassium is $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and Calcium + Magnesium is $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), also avoiding the blocking of pre- and post-combustion filter elements. There are some known techniques for detecting metals in oily substances. To analyze the fuels, the reversed-phase liquid-liquid dispersive micro extraction technique (RP-DLLME) was used, a method that presents in its stages several factors that show it to be more practical, including the low use of reagents, of solutions, the reduced cost of the reagents used, the minimization of generated waste and the Detection Limits (LD) and Quantification Limits (LQ) are below those required by ABNT standards. The F AAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) is an excellent device for detecting trace metals such as Na, Ca, K and Mg. The method still dispenses with the use of toxic reagents such as Xylene. Samples are prepared by separating them into 10 g aliquots, followed by heating in a water bath for 20 minutes at 70°C , after which 1 mL of solvent will be added in the proportion of 20% of extracting solvent (HNO_3 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and 80% of dispersing solvent (Isopropanol), followed by 10 minutes of centrifugation at 3600 revolutions per minute (RPM). After centrifugation, the liquid separates into two phases. The excess of the organic phase (top) is removed and then the aqueous phase is subtracted, transferring it to a flask where its volume is made up to 5 mL of HNO_3 (0.5% v/v). Subsequently, the aliquots are analyzed in F AAS. The method was applied to 7 different samples of diesel S10, being considered viable for the determination of Na, K, Ca and Mg, meeting the requirements of the International Law, which determines maximum limits of $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for the sum of Na and K and the same limit for the sum of Ca and Mg.

Keywords: S10; RP-DLLME; F AAS; green chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Torre de destilação fracionada, utilizada na separação dos hidrocarbonetos que compõe o petróleo cru.	15
Figura 2 - Esquema geral de um espectrômetro de absorção atômica com chama. 18	18
Figura 3 - Município de Medianeira-PR.....	21
Figura 4 - Procedimento geral para DLLME	22
Figura 5 - Amostras sem e com o solvente.....	24
Figura 6 - Procedimento RP-DLLME em amostras de óleo diesel S10.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela.1	Limites internacionais aceitos para Ca, Mg, Na e K em óleo diesel.	16
Tabela.2	Representa os parâmetros para a determinação dos metais objetos de estudo.	22
Tabela.3	Valores de LD e LQ segundo o método da RP-DLLME.	24
Tabela.4	Parâmetros para Determinação de Na, K, Ca e Mg.	26
Tabela.5	Coefficiente de correlação linear, equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Na, K, Ca e Mg.	27
Tabela.6	desvio de padrão entre as alíquotas das amostras com n=5.	27
Tabela.7	Soma das médias das leituras das amostras	27
Tabela.8	Recuperação dos metais.	28
Tabela.9	Resultado dos ensaios de recuperação dos metais.	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
DLLME	Micro extração líquido-líquido dispersiva, do inglês: <i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês: <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês: <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
HNO ₃	Ácido nítrico
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado, do inglês: <i>inductively-coupled plasma mass spectrometer</i>
Kg	quilograma
LLE	Extração Líquido-Líquido
mL	Mililitros
NBR	Norma Brasileira
NE	Norma Européia
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
R ²	Coefficiente de correlação linear
RP-DLLME	Micro extração líquido-líquido dispersiva de fase reversa, do inglês: <i>Reverse phase dispersive liquid-liquid microextraction</i>
RPM	Rotação por Minuto
UTFPR	Universidade Federal Tecnológica do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral	12
2.2	Objetivos específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	Diesel S10	13
3.1.1	Qualidade da matéria prima.....	14
3.1.2	Produção do Diesel	14
3.1.3	Contaminantes e os pProblemas.....	15
3.2	Métodos de análise e identificação de contaminantes	16
3.2.1	Extração Líquido-Líquido (LLE)	17
3.2.2	Micro Extração Líquido-Líquido Dispersa (DLLME)	17
3.2.3	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa (RP-DLLME)....	17
3.3	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS)	18
4	METODOLOGIA	20
4.1	Instrumentação	20
4.2	Amostras.....	20
4.3	Condições necessárias à determinação dos metais Na, K, Ca, e Mg por F AAS.....	21
4.4	Método DLLME.....	22
4.5	Preparação do solvente extrator dispersor e dos padrões de calibração	23
4.6	Preparo das amostras.....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	LD e LQ, calibração e leitura das alíquotas no F AAS	26
5.2	Ensaio de recuperação	28
6	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Na conjuntura regional, nacional e mundial, é possível observar um consumo exorbitante de combustíveis fósseis, provocando poluição em larga escala. Como o incentivo a produção e pesquisa de fontes de energia renováveis é muito limitado, medidas se fazem necessárias, na intenção de diminuir o fator poluente. Medidas como a redução gradativa de Enxofre no Diesel, estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP (2006) e Substituição do Tetraetilchumbo ou chumbo tetraetila por Etanol.

Energias limpas, renováveis já existem, como os carros elétricos, híbridos, no entanto, é difícil desapegar de uma cultura consumista e com uma tendência a poluir, como no caso, os combustíveis fósseis. O óleo diesel, principal fonte de energia para locomoção e escoamento da produção agrícola, é um dos grandes poluidores, uma vez que caminhões e máquinas pesadas, tendem a poluir mais, devido a proporção de combustível consumido e a quantidade de deslocamento realizado. Como a substituição desses motores requer um custo financeiro muito alto, fica-se no custo, porque não dizer, prejuízo ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar os combustíveis Diesel S10 comercializados nos postos de distribuição do município de Medianeira-PR quanto a presença de metais Na, K, Ca e Mg.

2.2 Objetivos específicos

- a)** Aplicar o método RP-DLLME como preparo de amostras para posterior determinação de metais por absorção atômica;
- b)** Testar as condições do equipamento de absorção atômica;
- c)** Validar parcialmente os ensaios de recuperação, ensaios de exatidão e precisão;
- d)** Avaliar os resultados obtidos para as amostras coletadas com relação a legislação vigente da ANP;
- e)** Verificar se o combustível S10, comercializado em postos de combustíveis do município de Medianeira-PR atendem as normas nacionais quanto ao limite permitido de metais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O hidrocarboneto (composto orgânico que apresenta em sua estrutura molecular apenas carbono (C) e hidrogênio (H) oleoso mais abundante, obtido a partir do refino do petróleo bruto é o Óleo-diesel. Produto inflamável com nível médio de toxicidade, apresenta pouca volatilidade e, possui odor forte característico.

O óleo Diesel, utilizado como combustível em motores a combustão, é a principal fonte de energia comercializado no mercado brasileiro para o transporte de cargas e de passageiros. É utilizado também em embarcações, na indústria, na geração de energia, nas máquinas agrícolas e locomotivas, conseguindo atender assim as necessidades dos consumidores e garantindo o deslocamento da produção agrícola, agropecuária, etc.

3.1 Diesel S10

O uso do Diesel S10 passou a ser obrigatório para o transporte rodoviário em 2013, ficando de fora apenas os veículos fora estrada, agrícolas, ferroviário, mineração e geração de energia elétrica.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), em 1986, no intuito de reduzir a emissão de poluentes resultantes da combustão de combustíveis fosseis por veículos automotores e propiciar a melhoria na qualidade dos combustíveis brasileiros, estabelece limites rígidos para o teor de enxofre (S). O Brasil foi o primeiro país a eliminar o chumbo da gasolina e a propor reduzir gradativamente o teor de enxofre existente na gasolina e no diesel. Considera-se na Europa, o Diesel S10, como sendo de última geração, assim como em alguns estados americanos, uma vez que, segundo a Legislação, são permitidas apenas 10 partículas por milhão (ppm) de S (PREDITIVA, 2018).

A quantidade máxima permitida, de acordo com Redação dada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015, de Sódio + Potássio é de $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, e de Cálcio + Magnésio é de $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.1.1 Qualidade Da Matéria Prima

Uma matéria prima de qualidade, além de garantir um alto valor agregado, também reduz custos de tratamento. Desta forma, um controle de qualidade que vai desde a extração até o armazenamento, é de vital importância para o sucesso da empresa. A implementação de novas tecnologias e o aperfeiçoamento de métodos de identificação de contaminantes, contribuem para a redução de custos e garantir qualidade.

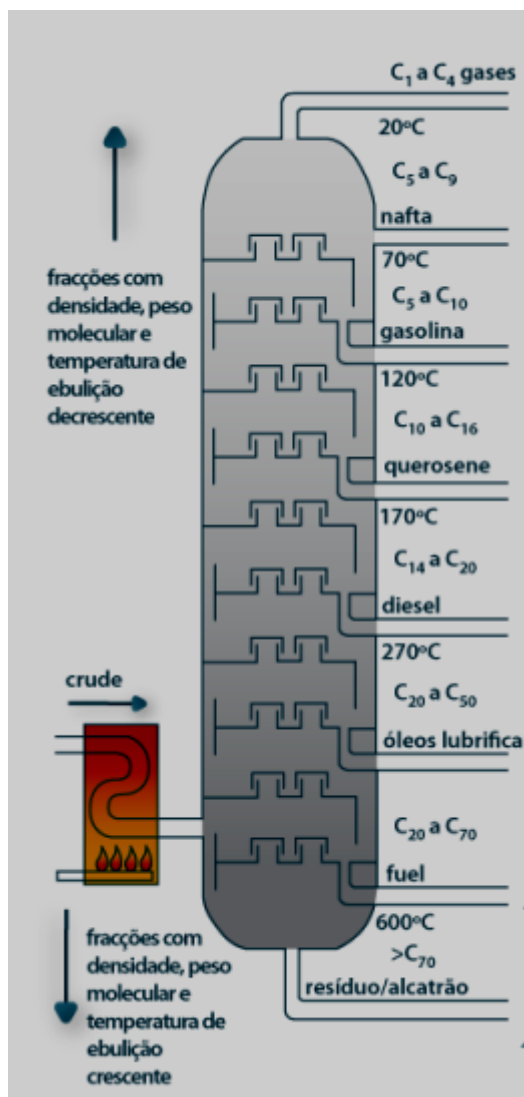
Segundo Nascimento; Moro (2011), a área de destilação do petróleo dispõe de informações que guiam o processo de refino, como propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, curva de destilação). Como no Brasil há constantemente uma mudança na origem do petróleo, logo há a necessidade de uma constante evolução dos métodos analíticos.

3.1.2 Produção do diesel

No decorrer do processo de refino do petróleo cru, por meio de destilação fracionada, obtêm-se diversas frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, sendo estas essenciais à produção do óleo diesel.

É exemplificado na figura 1 as diversas camadas nas quais o petróleo cru assume, após ser submetida a aquecimento. Quanto maior for a cadeia carbônica, maior será a interação intermolecular, logo mais denso o material se torna. Moléculas como o metano, que possuem apenas um átomo de carbono, com isso a interação intermolecular é menor.

Figura 1 - Torre de destilação fracionada, utilizada na separação dos hidrocarbonetos que compõe o petróleo cru.



Fonte: Diário do Pré-Sal (2019)

3.1.3 Contaminantes e os Problemas

No ano de 2011, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), cria o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), com a finalidade de acompanhar a qualidade dos combustíveis e biocombustíveis comercializados no território nacional. A presença de contaminantes que podem, além de acelerar a degradação do diesel, saturar prematuramente os filtros, causar danos na bomba de combustível, contribuem também para a oxidação das partes metálicas do sistema e podem elevar o consumo de combustível (Witcel, 2016).

A presença de metais, durante o processo de combustão do óleo diesel, pode acarretar na liberação dos mesmos na atmosfera, podendo gerar problemas ambientais.

Tabela.1 Limites internacionais aceitos para Ca, Mg, Na e K em óleo diesel

Característica	Unidade	Limite máximo	Norma recomendada (EN)
Sódio + Potássio	mg·kg ⁻¹	5	14538
Cálcio + Magnésio	mg·kg ⁻¹	5	14538

Fonte: EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (2002)

São apresentados na tabela 1 os valores máximos aceitáveis para a presença de metais (Na, K, Ca, Mg) em óleo diesel, de acordo com a NE 14538 (Norma Europeia, uma vez que no Brasil não existe uma resolução impondo limites para a presença de contaminantes) determinado por ICP OES.

3.2 Métodos de análise e identificação de contaminantes

A ciência desenvolve novas técnicas de detecções e quantificações em baixa concentração, proporcionando assim a utilização de amostras em menor quantidade, em consequência, a utilização de uma menor quantidade de reagentes, conseguindo dessa forma uma redução de custo operacional considerável. Equipamentos como (AAS), necessitam, na maioria das vezes, que a amostra esteja na fase aquosa, logo, o preparo da amostra torna-se etapa fundamental para uma análise eficaz. De acordo com Krug (2008), a fase do preparo de amostras, além de representar uma faixa percentual grande em relação aos custos, também corresponde a grande parte dos erros analíticos.

A eficácia no preparo de amostras, garante ao analisador, uma redução de custos e lhe confere qualidade nos resultados obtidos por meio do desenvolvimento de técnicas que tenham foco em miniaturização e simplificação (DADFARNIA; SHABANI. 2010).

3.2.1 Extração Líquido-Líquido (LLE)

Com uma certa regularidade, utiliza-se da extração líquido-líquido no preparo de amostras para prover a extração de metais. No entanto, a LLE requer de um fator crucial nas atividades analíticas, o tempo e, compreende grandes volumes de solventes orgânicos e em alguns casos o uso de solventes tóxicos.

3.2.2 Micro Extração Líquido-Líquido Dispersa (DLLME)

No intuito de transpor o problema anterior, outras técnicas foram desenvolvidas, como Extração em Fase Sólida e Microextração em Fase Sólida. A união dessas técnicas, deu origem a DLLME. A DLLME aplicada em amostras aquosas contendo os analitos, onde serão adicionados um solvente dispersor (um solvente orgânico miscível com água), e um solvente extrator (apolar, imiscível em água e tipicamente mais denso que a água).

Uma vez que as duas fases são imiscíveis, é função do solvente dispersor promover a rápida interação entre as fases, possibilitando ao solvente extrator permear sobre a amostra em pequenas gotículas extraíndo os analitos de maneira eficaz. A partição do solvente de extração em pequenas gotículas permite uma maior interação entre as fases acelerando o processo de extração. A separação é imediata sem a necessidade de agitação mecânica. Como o volume de solventes e de amostra é muito reduzido em relação a outras técnicas, acaba por priorizar princípios da Química Verde.

3.2.3 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva de Fase Reversa (RP-DLLME)

Na RP-DLLME, a amostra passa a ser a fase orgânica, o solvente extrator passa a ser a fase aquosa (DAIRI, 2015). Desta maneira, os analitos podem estar tanto na fase apolar quanto polar, e a extração é feita com seletividade baseando-se na polaridade. Após a centrifugação, os analitos presentes na fase orgânica serão

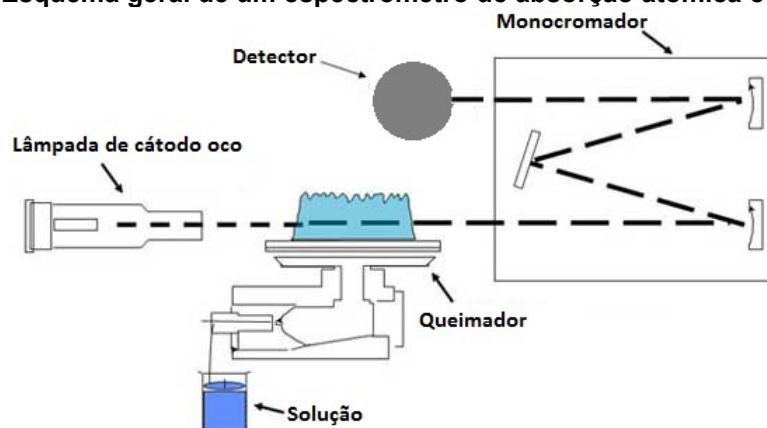
arrastados e sedimentados pela fase aquosa contendo os solventes extratores e dispersores. A fase sedimentada é recolhida, podendo assim ser inserida no Aparelho de absorção.

De acordo com Lourenço (2016), tem-se maior eficiência utilizando a RP-DLLME, tendo em vista que reduz-se o uso de solvente de maneira significativa, conseqüentemente, tem-se menos resíduos e a fase aquosa pode ser diretamente inserida no equipamento de detecção do analito.

3.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS)

Por meio da absorção atômica e emissão atômica, é possível detectar e ou quantificar os elementos químicos no aparelho de F AAS. As amostras são inseridas na forma de solução, onde já passaram inicialmente por um procedimento de preparo. Um esquema geral, pode ser visto na figura 2.

Figura 2 - Esquema geral de um espectrômetro de absorção atômica com chama



Fonte: Adaptado de Lourenço (2016)

A amostra foi inserida no aparelho por meio de um capilar que sugou a mesma, logo após ela passou para a câmara de mistura onde se nebulizou, a partir daí foi direcionada para a chama, onde se misturou com o acetileno e o ar comprimido. O calor da chama atomizou os elementos. Para elementos como Na e K, a própria chama tem energia suficiente para excitar os elétrons desses elementos, podendo

assim serem mensurados por emissão atômica. Elementos como Ca e Mg, necessitam de uma fonte de radiação no comprimento de ondas espectrais característicos de cada elemento, radiação esta conferida por uma lâmpada de catodo oco. A intensidade de luz emitida em um determinado comprimento de onda é proporcional à concentração do analito presente na solução presente na chama.

As análises realizadas no F AAS estão sujeitas a interferências, segundo Welz e Sperling (1999), tais interferências podem ser físicas, de ionização, espectrais e químicas. Diferentes valores de viscosidade e tensão superficial, projetam uma interferência física. Tais interferências podem ser originadas pelo uso de diferentes solventes e ou soluções. De acordo com Sneddon (2012), os níveis de aspiração e nebulização conflitantes entre as soluções de calibração e amostras, acarretam em interferências físicas.

As perturbações dos analitos, comumente ocorrem na chama. No entendimento de Manning e Capacho-Delgado (1966), tal perturbação ocasiona na diminuição dos átomos em seu estado fundamental, devido a ionização dos mesmos, logo, ocorre a diminuição na leitura do analito. A sobreposição das linhas espectrais atômicas ocasiona interferência, uma vez que outros elementos podem absorver radiação no mesmo comprimento de onda da leitura do analito. O sinal de fundo, situação em que espécies moleculares absorvem a radiação da fonte, levando a erros de detecção (LAJUNE; PERAMAKI, 2004).

A associação de espécies químicas presentes na solução, com o analito, podem gerar novas espécies termoestáveis. Segundo Ramakrishna et al. (1968) tais associações impossibilitam a formação de átomos livres, diminuindo o sinal analítico.

Para minimizar os efeitos das interferências citadas, a adição de íons de elementos com maior grau de ionização, de acordo com Welz e Sperling (1999), os elementos de Cs, Li, La e Rb, em sua forma iônica podem ser utilizados como supressores de ionização e agentes libertadores.

Segundo Schinkel e Fresenius (1984), uma solução com a função de desempenhar um tampão espectroscópico, contendo LaCl_3 (100 g L^{-1}) e CsCl (10 g L^{-1}), é adicionada as amostras e as soluções de referência, com concentrações entre 0,1 e 0,5% (v/v).

4 METODOLOGIA

4.1 Instrumentação

A determinação de Na, K, Ca e Mg foi em um espectrômetro de absorção atômica com chama (F-AAS). Sódio e Potássio foram determinados por espectrometria de emissão atômica e Calcio e Magnésio por espectrometria de absorção atômica. Utilizou-se lâmpadas de cátodo oco com corrente recomendada pelo fabricante. A marca do aparelho é Varian e o modelo AA 240FS, fabricação Australiana.

Todas as amostras foram submetidas à etapa de separação em centrífuga (Cientec, CT-5000R, Brasil) com capacidade para 12 tubos de 15 mL e velocidade máxima de 3600 RPM (rotações por minuto).

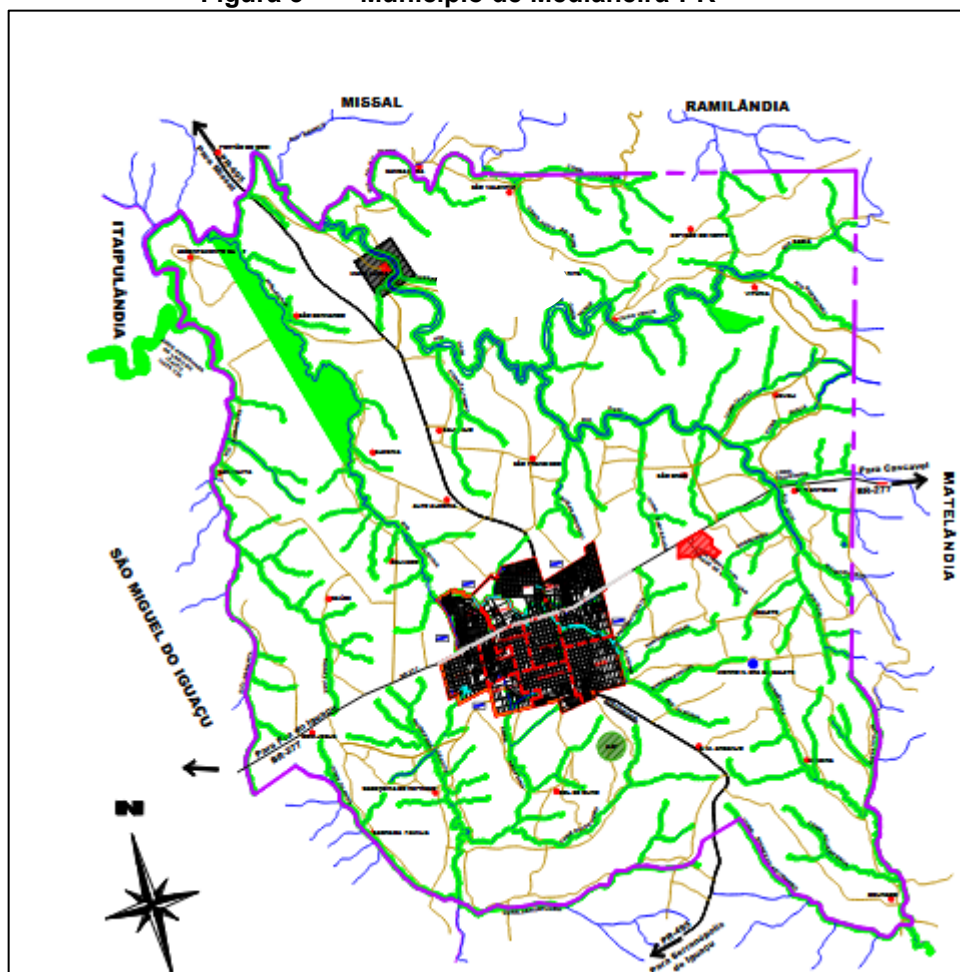
A pesagem das amostras deu-se por meio de uma balança de precisão (Marte, modelo AW 220, Brasil) com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g. Para o procedimento de RP-DLLME e para preparação de soluções utilizou-se de micropipetadores automáticos (Brand, modelo Transferpette® S, Alemanha), com volumes variáveis entre 10-100 e 100-1000 µL.

4.2 Amostras

As amostras foram adquiridas com recursos próprios em postos de combustíveis existentes dentro dos limites do município de Medianeira-PR, que possuam a disposição em suas bombas o combustível S10. As amostras foram acondicionadas em frascos de 200 mL, que foram previamente descontaminados com HNO₃ 0,5% (v/v). Os frascos das amostras receberam identificação alfabética, da letra **A** até a letra **G**. a coleta se deu por meio de transferência do volume adquirido diretamente do bico da bomba, evitando assim a possibilidade de contaminação da mesma por outros fatores, como contaminação de recipientes alheios ao processo.

É representado na figura 3 o mapa político da cidade de Medianeira, cidade sede da Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR) Campus de Medianeira.

Figura 3 - Município de Medianeira-PR



Fonte: Prefeitura Municipal de Medianeira (2021)

4.3 Condições necessárias à determinação dos metais Na, K, Ca, e Mg por F AAS

As condições para determinação dos elementos seguiram recomendações do fabricante do F AAS, podendo ser realizados ajustes para melhoria das condições de detecção e quantificação. Os elementos Ca e Mg foram detectados por absorção, enquanto que os elementos Na e K por emissão atômica. Para a determinação de todos analitos do estudo utilizou-se de acetileno como combustível, à uma pureza de 99,8%, como oxidante ar comprimido, conforme mostrado na tabela 2.

Tabela.2 Representa os parâmetros para a determinação dos metais objetos de estudo

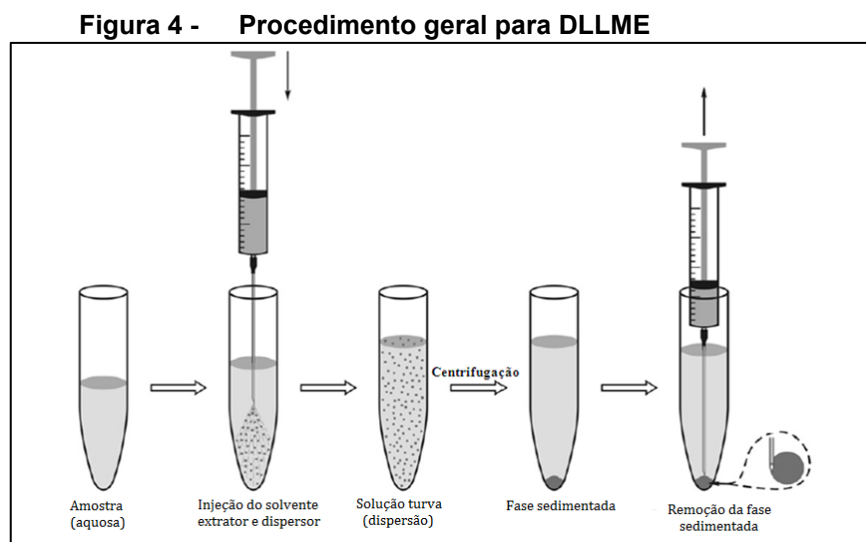
Parâmetro	Ca	K	Mg	Na
Comprimento de onda (nm)	422,7	766,5	285,2	589,0
Fenda espectral (nm)	0,5	1,0	0,5	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	8	-	4	-
Vazão de ar (L·min ⁻¹)	10	10	10	10
Vazão de acetileno (L·min ⁻¹)	2,2	2,2	2,2	2,2

Fonte: Adaptado de Lourenço (2016)

4.4 Método DLLME

O preparo de amostras por DLLME pode ser observado na Figura 4, onde o método é aplicado. As amostras aquosas contendo os analitos, onde serão adicionados um solvente dispersor, solvente orgânico miscível em água, e um solvente extrator, com característica apolar, imiscível em água e tipicamente mais denso que a água.

Sendo as duas fases imiscíveis, o solvente dispersor tem por função promover a rápida interação entre as fases, possibilitando ao solvente extrator permear sobre a amostra em pequenas gotículas extraíndo os analitos de maneira eficaz.



Fonte: Adaptado de Zgola (2011)

Imediatamente ocorre a separação, sem auxílio de agitação mecânica. A segunda etapa do procedimento ocorre por meio de centrifugação, formando uma fase sedimentada, que é coletada por auxílio de uma seringa ou pipeta (REZAEI et al., 2006; REZZAEI et al., 2010).

4.5 Preparação do solvente extrator dispersor e dos padrões de calibração

Inicialmente, foi adicionado 40 mL de isopropanol em frasco de polipropileno, na sequência preparou-se uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e adicionou-se 10 mL da mesma no frasco do isopropanol. Assim obteve-se uma solução extratora dispersora na proporção de 80% (v/v) de solvente dispersor (isopropanol) e 20% (v/v) de solvente extrator (HNO_3).

No preparo das soluções de calibração, preparou-se uma solução de 50 mL de HNO_3 a uma concentração de 0,5% (v/v). Em um frasco adicionou-se 1 mL de cada padrão de referência de Na, K, Ca e Mg, completando-se então com HNO_3 0,5% (v/v) ao volume de 50 mL, dessa forma, obtendo-se uma solução padrão contendo $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada elemento,

Na sequência, em frascos de polipropileno de 50 mL, foi preparada uma curva de calibração de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A fim de evitar interferências de ionização, adicionou-se também, tanto nos padrões, quanto nas alíquotas, 0,5 % (v/v) de uma solução de Schinkel.

4.6 Preparo das amostras

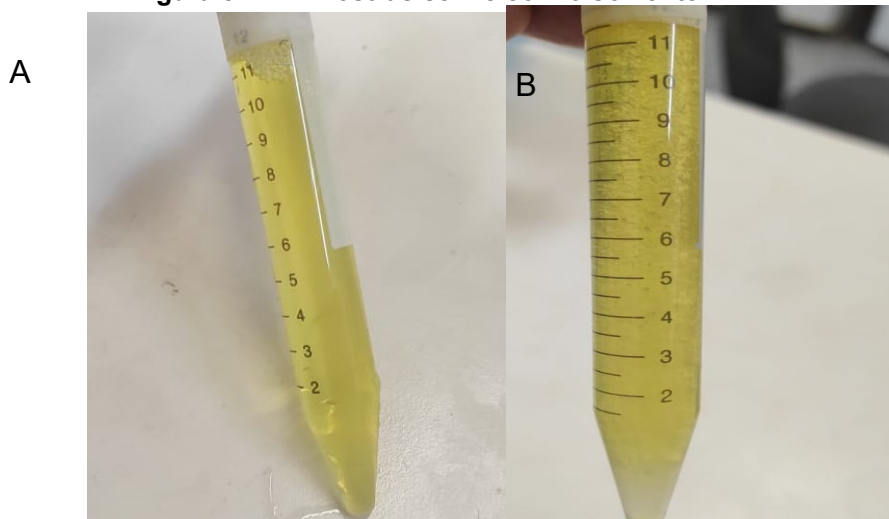
Para a coleta das amostras, foi utilizado frascos de 200 mL. De cada amostra foi retirada cinco alíquotas de aproximadamente 10 g e acondicionadas em tubos de polipropileno com capacidade de 15 mL, e identificadas com a sequência alfanumérica.

Depois foram colocadas em banho maria a 70° C por 20 min, a fim de que as amostras obtivessem a temperatura ideal para as etapas seguintes. Após se adicionou 1 mL de solvente na proporção de 20% (v/v) de solvente extrator (HNO_3 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e 80 % (v/v) de solvente dispersor (Isopropanol), logo, 800 μL de dispersor e 200 μL de extrator.

Após a ação do solvente, se iniciou a centrifugação por 10 min a 3600 g, por densidade, a fase aquosa depositou-se na parte inferior do tubo. Retirou-se o excesso da fase orgânica e, a fase aquosa transferiu-se para um balão de 5 mL, na sequência

completou-se o volume com água ultrapura. Após, as alíquotas foram inseridas no F AAS, para realizar as leituras.

Figura 5 - Amostras sem e com o solvente



a) alíquota sem a presença do solvente. b) detalhe do dispersor na amostra de óleo diesel
Fonte: Autoria própria (2021)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), são mostrados na tabela 3, onde, segundo Witcel (2016), estão muito inferiores aos limites máximos estipulados pela legislação internacional vigente para amostras de óleo diesel.

Tabela.3 Valores de LD e LQ segundo o método da RP-DLLME

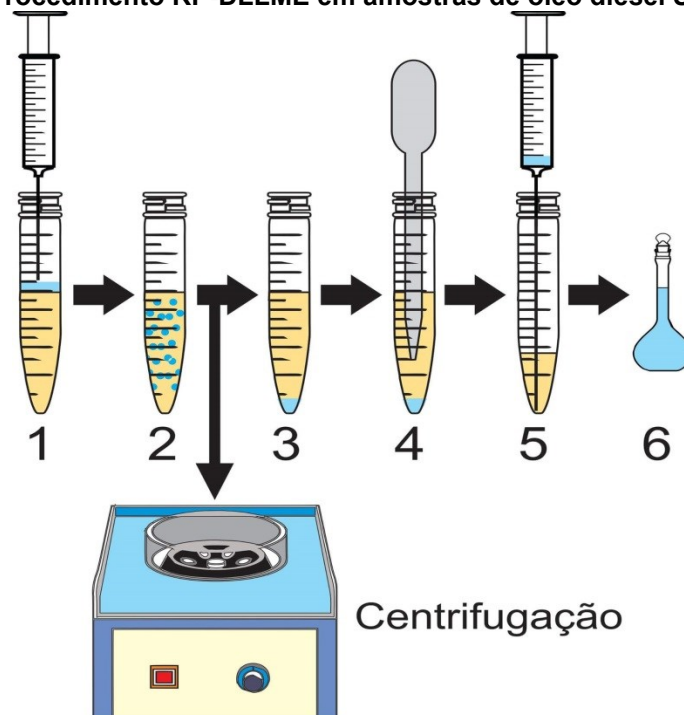
Analito	Valores Máximos Permitidos	LD (mg·kg ⁻¹)	LQ (mg·kg ⁻¹)
Na	Na + K = 5 mg·kg ⁻¹	0,04	0,13
K		0,09	0,27
Ca	Ca + Mg = 5 mg·kg ⁻¹	0,01	0,02
Mg		0,11	0,17

Fonte: Witcel (2016)

De acordo com a Norma EM 14538, os valores máximos permitidos Na e K é a soma dos dois elementos, sem ultrapassar 5 mg·kg⁻¹, da mesma forma, a soma de Ca e Mg também não pode ultrapassar 5 mg·kg⁻¹.

Na sequência, as amostras foram aquecidas durante 20 minutos em banho maria. Após, adicionou-se 1 mL de solvente extrator dispersor as alíquotas das amostras. Na figura 5, é possível visualizar uma alíquota antes (a) e depois (b) da adição do solvente extrator dispersor.

Figura 6 - Procedimento RP-DLLME em amostras de óleo diesel S10



Etapa (1) injeção da mistura de solventes dispersor e extrator; (2) formação de solução turva imediatamente e agitação manual; (3) após centrifugação, a fase aquosa deposita-se no fundo do recipiente; (4) retirada de parte da amostra (biodiesel); (5) retirada da fase sedimentada e transferência para balão volumétrico (5 mL); (6) fase sedimentada devidamente aferida para determinação elementar

Fonte: Adaptado Witcel (2016)

Com o auxílio de pipetas de 5.000 μL , retirou-se o excesso da fase orgânica, localizada na parte superior do frasco. Na sequência, utilizou-se uma pipeta de 1.000 μL para retirar o sobrenadante da fase orgânica, permanecendo apenas um pequeno filme da mesma. Utilizando ainda a pipeta de 1.000 μL , retirou-se então a fase aquosa, transferindo-a para um frasco de 15 mL.

Em cada frasco foi adicionado 100 μL da solução de Schinkel, para evitar as interferências iônicas. Após, completou-se o frasco ao volume de 5 mL com uma solução de HNO_3 0,5% (v/v). Uma representação do procedimento de RP-DLLME está mostrado na Figura 6.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LD e LQ, calibração e leitura das alíquotas no F AAS

Os LD's e os LQ's foram calculados conforme recomendado pelo INMETRO, (2011). O branco foi preparado a partir de 1 mL de mistura dos solventes extrator e dispersor diluídos em balão volumétrico de 5 mL com água ultrapura e adição de solução de Schinkel 0,5% (v/v).

O Limite de Detecção (LD) para um método analítico, consiste em uma quantidade mínima de um elemento químico que está sendo testado e que pode ser detectado com uma precisão razoável. Encontra-se o LD por meio da média de ensaios no branco, adicionados 3 vezes o seu desvio de padrão. O Limite de Quantificação (LQ), é a medida que dá certeza de um verdadeiro positivo. O LQ se dá pela média dos ensaios no branco, adicionado 10 vezes o seu desvio de padrão.

Tabela.4 Parâmetros para Determinação de Na, K, Ca e Mg

Analito	LD $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Na	0,004	0,008
K	0,029	0,037
Ca	0,009	0,015
Mg	0,08	0,16

Fonte: A autoria própria (2021)

Na tabela 4 são apresentados valores encontrados pelo método RP DLLME aplicado neste projeto, para detecção e quantificação, utilizados na determinação de Na, K, Ca e Mg.

Para realizar a faixa de calibração analítica do equipamento, foram utilizadas soluções de calibração multielementares previamente preparadas com HNO_3 0,5% (v/v) com solução de Schinkel 0,5% (v/v). Os valores de faixa linear foram observados a partir da relação entre o sinal de absorbância obtido em altura e a concentração dos analitos na curva de calibração e representada pelo coeficiente de correlação linear (R^2), estão apresentados na tabela 5.

Tabela.5 Coeficiente de correlação linear, equação da reta e faixa linear da curva de calibração externa para Na, K, Ca e Mg

Analito	R ² *	Equação da Reta	Faixa Linear mg·L ⁻¹
Na	0,9904	y = 0,5901 x + 0,0823	0,1 – 2,0
Ca	0,9880	y = 0,0714 x + 0,0064	0,1 – 2,0
K	0,9901	y = 0,5101 x + 0,0899	0,1 – 2,0
Mg	0,9971	y = 1,2887 x + 0,0335	0,1 – 2,0

* R²: coeficiente de correlação linear.

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela.6 desvio de padrão entre as alíquotas das amostras com n=5

	Na RSD	Ca RSD	K RSD	Mg RSD
A	0,02	0,01	0,02	0,01
B	0,02	0,01	0,01	0,01
C	0,15	0,15	0,02	0,01
D	0,02	0,02	0,02	0,01
E	0,04	0,01	0,01	0,01
F	0,04	0,01	0,01	0,01
G	0,01	0,01	0,03	0,01

RSD: Desvio de padrão entre a leitura das alíquotas.

Fonte: Autoria própria (2021)

Após a calibração do equipamento, procedeu-se com a leitura das alíquotas amostras no F AAS. Na sequência da leitura, as alíquotas das amostras foram agrupadas e tabeladas, observando o desvio de padrão entre as alíquotas de cada amostra com n=5. Os resultados estão apresentados na tabela 6.

A amostra C teve valores altos para Na em relação as demais amostras analisadas. A soma da média das leituras das amostras para as leituras dos analitos Na e K, Ca e Mg estão apresentadas na tabela 7.

Tabela.7 Soma das médias das leituras das amostras

Analito	Na + K (mg·Kg ⁻¹)	Contaminação ¹ da Amostra (%)	Ca + Mg (mg·Kg ⁻¹)	Contaminação ² da Amostra (%)
A	0,49066	9,81	0,1659	3,32
B	0,43571	8,71	0,1602	3,20
C	0,91354	18,27	0,7475	14,95
D	0,50482	10,10	0,1603	3,21
E	0,57345	11,47	0,1689	3,38
F	0,50767	10,15	0,2012	4,02
G	0,41452	8,29	0,1557	3,11

Contaminação¹: nível de contaminação da amostra por metais Na + K considerando o máximo permitido (mg·kg⁻¹). Contaminação²: nível de contaminação da amostra por metais Ca + Mg considerando o máximo permitido (mg·kg⁻¹)

Fonte: Autoria própria (2021)

Ainda na tabela 7 é possível observar que as amostras analisadas pelo método RP-DLLME, se encontram dentro dos parâmetros estipulados pela norma EM 14538, que estipula um limite de $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a soma dos metais Na + K e Ca + Mg.

5.2 Ensaios de recuperação

A fim de se ter uma certeza da exatidão e precisão do método empregado (RP-DLLME), as amostras foram novamente submetidas a análise, com a adição de analitos com concentração de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para tal, se deu início ao preparo das amostras, onde foram pesadas aproximadamente 60 g de cada amostra.

Após a adição dos analitos, as amostras foram separadas em alíquotas de 10 g, aquecidas em banho maria em uma temperatura de 70° C , por um período de 20 minutos, garantindo assim uma homogeneidade cinética das alíquotas. Na continuidade, foram adicionados 1 mL de solvente, sendo 0,2 mL de HNO_3 e 0,8 mL de Isopropanol. Na etapa seguinte, as alíquotas foram submetidas a centrifugação a 3.600 rpm, separando assim as alíquotas das amostras em duas fases, orgânica (fase superior) e aquosa (fase inferior).

Tabela.8 **Recuperação dos metais**

	Na	Ca	K	Mg
	RSD	RSD	RSD	RSD
A	0,02	0,08	0,01	0,01
B	0,04	0,02	0,06	0,01
C	0,01	0,05	0,02	0,02
D	0,11	0,01	0,06	0,01
E	0,12	0,02	0,08	0,02
F	0,03	0,01	0,04	0,01
G	0,05	0,02	0,03	0,02

RSD: Desvio de Padrão Relativo.

Fonte: Autoria própria (2021)

Na próxima etapa, retirou-se o excesso da fase orgânica com o auxílio de uma pipeta. A fase aquosa, agora evidenciada, foi extraída do frasco com o auxílio de uma micropipeta e transferida para um novo frasco. À alíquota aquosa foram adicionados 0,025 mL da solução de Schinkel e completa do ao volume de 5 mL com HNO_3 0,5% (v/v). As alíquotas foram submetidas a leitura no F ASS, utilizando padrões

previamente estabelecidos e com n=5. Os resultados das análises estão expressos na tabela 8.

Tabela.9 Resultado dos ensaios de recuperação dos metais

	Na		Ca		K		Mg	
	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
A	91	2	101	7	98	1	91	1
B	91	4	91	2	98	5	91	1
C	95	1	97	3	93	2	95	2
D	92	9	91	2	93	5	92	1
E	91	9	98	2	95	7	91	2
F	95	2	98	1	96	4	95	1
G	91	4	98	2	98	3	91	2

R: Recuperação; RSD: Desvio relativo padrão

Fonte: Autoria própria (2021)

Na tabela 9 são expressos os resultados das análises de recuperação dos metais, com os resultados ficando entre 91 e 95 % para Na, 91 e 101 % para Ca, 93 e 98 % para K e, 91 e 95 % para Mg. É possível destacar o desvio de padrão relativo entre as alíquotas das amostras, sendo o mais alto de 9% para as alíquotas das amostras D e E de Na. O RSD mais baixo, de 1 % é observado em todos os metais.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizado o empregado do método RP-DLLME, método de análise de metais Na, K, Ca e Mg em óleo diesel S10, por FAAS. O método apresenta exatidão, praticidade, agilidade, baixa quantidade de soluções e reagentes, bem como o baixo nível de toxicidade durante a aplicação do método.

Foi possível evidenciar que, as amostras dos combustíveis dos postos de distribuição, submetidas a análises, encontram-se dentro das especificações das normas que os regula e estabelece limites.

Também evidenciado que o método apresenta LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação) bem abaixo dos apresentados por outros métodos de análises, o que torna o RP-DLLME muito mais preciso nas análises de traços. A etapa de calibração do equipamento de análise (F AAS) torna-se possível com a utilização de soluções de referências aquosas mistas, o que dispensa o uso de solventes como xileno e querosene e de padrões multielementares organometálicos, o que elevaria o custo das análises.

É possível destacar ainda, a exatidão do método empregado, ficando entre 91 e 101 % os índices de recuperação, bem como o tempo minimizado no preparo das amostras.

Em resumo, o método RP-DLLME mostrou-se eficaz tanto para a determinação, quanto para a quantificação dos metais (Na, Ca, K e Mg) analisados, além de os combustíveis analisados estarem dentro das normas (Norma EM 14538).

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15556:** Produtos Derivados de Óleos e Gorduras - Ésteres Metílicos/Étilícos de Ácidos Graxos - Determinação do Teor de Sódio, Potássio, Magnésio e Cálcio por Espectrometria de Absorção Atômica. Rio de Janeiro, 2008.
- AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquid–liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, 18, 745-761. 2014.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **ANP 15/2006 Enxofre**, 2006.
- BRASIL. Ministério da Fazenda. Secretaria de Acompanhamento Econômico. **Lei nº 11.097**, de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>, acesso em 20 de setembro de 2014.
- CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, 34, 1604-1617. 2011.
- DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H. Recent development in liquid phase microextraction for determination of tracelevel concentration of metals - A review. **Analytica Chimica Acta**, 658, 107-119. 2010.
- DAIRI, S. Monitoring oxidative stability and phenolic compounds composition of myrtle-enriched extra virgin olive during heating treatment by flame, oven and microwave using reversed phase dispersive liquid–liquid microextraction (RP-DLLME)-HPLC-DAD-FLD method. **Industrial Crops and Products**, 65, 303–314. 2015.
- DIÁRIO DO PRÉ SAL Disponível em : < <https://diariodopresal.wordpress.com/>>, acesso em 15 de maio de 2019.
- HASHEMI, P. Reversed-phase dispersive liquid–liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration and HPLC determination of oleuropein. **Talanta**, 80, 1926–1931. 2010.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 14538: **Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of Ca, K, Mg and Na Content by Optical Emission Spectral Analysis with Inductively Coupled Plasma (ICP OES)**. Brussels, 2002.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, **INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos.**

Revisão 04, julho de 2011. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/>>, acesso em 02 de setembro de 2020.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras.** 1ª edição. Piracicaba. 13-15. 2008.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Royal Society of Chemistry. 2004.

LOURENÇO, E. DE C. Desenvolvimento De Método Empregando Microextração Líquido-Líquido Dispersiva Em Fase Reversa Para Determinação De Na , K , Ca E Mg Em Microextração Líquido-Líquido Dispersiva Em Fase Reversa Para Determinação De Na , K , Ca e Mg. 2016.

LÓPEZ-GARCÍA. Rapid screening of water soluble arsenic species in edible oils using dispersive liquid–liquid microextraction. **Food Chemistry**, 167, 396-401. 2015.

L'VOV, B. V. Fifty Years of Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, 60, 434-446. 2005.

MANNING, D. C.; CAPACHO-DELGADO, L. Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical analysis. **Analytica Chimica Acta**, 36, 312-318. 1966.

MEDIANEIRA, Prefeitura Municipal de Medianeira, mapa municipal. Disponível em : <<https://www.medianeira.pr.gov.br/>>, acesso em 30 de agosto de 2021.

NASCIMENTO, C. A.; MORO, L. F. L. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro? **Revista USP**, p. 90–97, 2011.

PREDITIVA, Manutenção. O que significa o S10 para o Óleo Diesel. 2018. Disponível em <<https://www.manutencaopreditiva.com/destaque/o-que-significa-o-s10-para-oleo-diesel>>. Acesso em: 26/09/2018.

RAMAKRISHNA, T. V.; WEST, P. W.; ROBINSON, J. W. The determination of calcium and magnesium in acetylene flames. **Analytical Chimica Acta**, 40, 347-350. 1968.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINIA, M.; AGHAEI, E.; AHMAD, I. F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, 1116, 1-9. 2006.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, 1217, 2342–2357. 2010.

SNEDDON, Joseph (Ed.). **Sample introduction in atomic spectroscopy.** Elsevier, 2012.

SCHINKEL, H.; FRESENIUS, Z. Determination of Calcium, Magnesium, Strontium, Potassium, Sodium, Iron, Manganese, Chromium, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium by Flame AAS. **Analytical Chemistry**, 317, 10-26. 1984.

SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, L.; GUARDIA, M.; NAMIEŚNIK, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. **Talanta**, 119, 34–45. 2014.

SNEDDON, Joseph (Ed.). Sample introduction in atomic spectroscopy. Elsevier, 2012.

ZGOŁA-GRZES'KOWIAK, A.; GRZES'KOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 30, 1382-1399. 2011.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. **New York: Wiley-VCH**, 1999.