

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200024>**

**Avaliação do método das adições de analito para a determinação de sódio em álcool combustível por espectrometria de emissão atômica em chama**

**Evaluation of analyte additions method for sodium determination in fuel ethanol by flame atomic emission spectrometry**

**Adriana Paiva de Oliveira; Leonardo Luiz Okumura; José Anchieta Gomes Neto; Mercedes de Moraes**

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil

---

## **RESUMO**

O método empregado para a determinação de sódio por espectrometria de emissão atômica em chama, foi o das adições de analito sendo as intensidades de emissão representadas em função das concentrações de analito adicionadas às várias porções da amostra, numa faixa linear de 0 – 0,300 mg Na L<sup>-1</sup>, empregando-se 2,1 g K L<sup>-1</sup> como supressor de ionização. Foram analisadas 20 amostras comerciais de álcool etílico hidratado combustível (AEHC), coletadas em diferentes postos de abastecimento, na cidade de Araraquara e os resultados obtidos encontram-se no intervalo, desde menor que o limite de detecção (0,0072 mg Na L<sup>-1</sup>) até 1,55 mg Na L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção referentes à determinação de sódio em cada amostra situam-se entre 0,0026 e 0,0239 mg Na L<sup>-1</sup>. A porcentagem de recuperação variou no intervalo de 95 a 104 %. Os desvios padrão relativos (n=12) foram  $\pm$  4,1 % para as três adições de analito, nas 20 amostras de AEHC.

**Palavras-chave:** Espectrometria de emissão atômica em chama; método das adições de analito; álcool combustível; determinação de sódio

---

## ABSTRACT

The analyte additions method was applied for sodium determination in fuel ethanol by atomic emission spectrometry. Graphics involving emission intensity versus analyte concentration in the 0 – 0.300 mg Na L<sup>-1</sup> interval concentration range containing 2.1 g K L<sup>-1</sup> as an ionisation buffer. Twenty samples of commercial fuel ethanol were collected in different gas stations located in Araraquara city, analyzed and results obtained varied from 0.0072 to 1.55 mg Na L<sup>-1</sup>. The limits of detection (L.O.D.) varied from 0.0026 to 0.0239 mg Na L<sup>-1</sup>. Recoveries varied in the 95 - 104 % interval. The relative standard deviations (n=12) for three analyte additions in all samples were  $\leq$  4,1 %.

**Keywords:** Flame atomic emission spectrometry; analyte additions method; fuel ethanol; sodium

---

## Introdução

Frente às crises do petróleo, foi equacionada uma política chamada Programa Nacional do Álcool (Proálcool) de substituição energética, apoiada no etanol, a qual foi criada através do decreto nº 76.593 (1975) pelo governo brasileiro. A criação do Proálcool, teve por finalidade básica incrementar a produção de álcool combustível, sob a ameaça dos crescentes preços do petróleo no mercado internacional <sup>2,4</sup>. Apesar disso, a sua implantação possibilitou, também, que outros objetivos pudessem ser atingidos, tais como: redução da dependência de energia importada e de fonte não renovável; diminuição de problemas ambientais, principalmente os relacionados com a qualidade do ar e desenvolvimento de tecnologia nacional na área de alternativos energéticos.

Dentre os avanços tecnológicos que viabilizaram uma melhor utilização para o álcool, está sua utilização como aditivo na gasolina, melhorando suas propriedades anti-detonantes, permitindo a fabricação de motores com maiores rendimentos e dispensando o emprego do chumbo tetraetila como aditivo, uma das espécies mais tóxicas presentes no ar das grandes cidades. O monitoramento quantitativo de elementos metálicos em combustíveis é de primordial importância em termos econômicos, não só para a indústria de combustíveis, mas também para vários outros setores da indústria e serviços. Uma das aplicações de maior importância é a determinação da concentração total ou o monitoramento da variação da concentração em função do tempo de certos elementos metálicos e semi-metálicos <sup>1,5,6</sup>. Esse tipo de análise é vital para a manutenção de um controle de qualidade, pois o acúmulo de sais de sódio, nos motores movidos a álcool, poderá prejudicar seu desempenho. Assim, é fácil entender que inúmeras são as perspectivas de uso do álcool como combustível limpo e renovável, como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões de veículos e industriais <sup>3,7</sup>.

Neste contexto, o presente trabalho trata da avaliação do método das adições de analito na determinação de sódio em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) por espectrometria de emissão atômica em chama. Foram analisadas 20 amostras de AEHC coletados em diferentes postos de abastecimento da cidade de Araraquara.

## **Materiais e métodos**

Os reagentes utilizados para a determinação do sódio foram: NaCl, KCl e álcool etílico (todos P.A., Mallinckrodt), H<sub>2</sub>O desionizada (Millipore – Milli Q). As 20 amostras de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) foram coletadas em diferentes postos de abastecimento, na cidade de Araraquara. As medidas espectrométricas foram realizadas utilizando-se espectrômetro Perkin Elmer – AAnalyst 100, em modo contínuo de emissão com chama oxidante de ar/acetileno, e comprimento de onda de 589,0 nm. O espectrômetro opera com câmara de nebulização associada a nebulizador ajustável resistente a corrosão Perkin Elmer, tipo Gemtip.

O método utilizado foi o das adições de analito, que consiste na adição de soluções contendo diferentes quantidades conhecidas do analito a iguais volumes da amostra, sendo todas as soluções diluídas ao mesmo volume final. As intensidades de emissão foram representadas em função das concentrações do analito adicionadas às várias porções de amostra. A extrapolação da leitura forneceu o valor da concentração do analito na amostra diluída.

## **Experimental**

Alíquotas de 5,0 mL de cada amostra de AEHC foram transferidas para balões volumétricos de 10,0 mL. Foram adicionados a 80 balões de 10,0 mL soluções contendo 7,0 g K L<sup>-1</sup> (3,00 mL), alíquotas de 0; 200; 400 e 600 mL do padrão 5,0 mg Na L<sup>-1</sup> de forma a obter a curva analítica para Na. As leituras de emissão atômica, feitas em replicatas (n=12), dessas soluções permitiram obter as respectivas concentrações de sódio nas amostras e testes de adição e recuperação também foram feitos nas mesmas condições. Foi empregado como "branco", solução 50% (v/v) de etanol isento de sódio em água desionizada, para calibrar a intensidade de emissão atômica (I) em zero.

## **Resultados e discussão**

Os resultados referentes às equações das curvas analíticas para as 20 amostras de AEHC, empregando-se o método das adições de analito, encontram-se na [Tabela 1](#). Observa-se que as concentrações de sódio nas várias amostras analisadas variam desde menor que o limite de detecção: 0,0072 até 1,55 mg Na L<sup>-1</sup>. De acordo com a Portaria N° 45 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o limite máximo de sódio tolerado em AEHC para comercialização é 2,00 mg L<sup>-1</sup>. Assim, todas as amostras analisadas estão em conformidade com a referida portaria. Os testes de adição e recuperação indicam que o método empregado é adequado, visto que as porcentagens obtidas variaram no intervalo de 95 a 104 % ([Tabela 1](#)). A análise dos resultados desta Tabela permite observar que o limite de detecção varia de 2,6 a 23,9 mg Na L<sup>-1</sup>, nas diferentes amostras de AEHC, visto que a sensibilidade de cada curva analítica (coeficiente angular) varia de acordo com a composição de cada amostra.

Tabela 1 – Determinação de sódio em AEHC: parâmetros referentes às equações das curvas analíticas ( $I^* = a + b [Na]$ ) pelo método das adições de analito; limites de detecção (L.D.); concentração de sódio obtidas e resultados dos testes de adição e recuperação (% rec).

Amostras	a	b / mg <sup>-1</sup> L	r**	L.D./ mg L <sup>-1</sup>	[Na] / mg L <sup>-1</sup>	% rec
1	0,128	3,11	0,9999	0,0026	0,0823	100
2	0,0106	1,31	0,9989	0,0061	0,0162	102
3	0,536	0,690	0,9900	0,0116	1,55	99
4	0,110	1,17	0,9999	0,0068	0,188	96
5	0,0236	1,18	0,9910	0,0068	0,0401	101
6	0,110	0,917	0,9992	0,0087	0,240	101
7	0,000429	1,11	0,9999	0,0072	< L.D.	100
8	0,0267	0,986	0,9999	0,0081	0,0542	100
9	-0,00170	1,04	0,9995	0,0077	< L.D.	99
10	0,0377	1,03	0,9985	0,0078	0,0731	98
11	0,410	1,63	0,9983	0,0049	0,504	102
12	0,0336	1,19	0,9999	0,0067	0,0565	100
13	0,0915	1,23	0,9944	0,0065	0,149	104
14	0,00733	1,48	0,9963	0,0054	0,00990	104
15	0,0384	0,944	0,9969	0,0085	0,0814	102
16	0,0119	1,01	0,9977	0,0079	0,0237	102
17	0,127	0,722	0,9980	0,0111	0,351	95
18	0,0523	1,37	0,9953	0,0058	0,0764	96
19	0,0535	0,945	0,9992	0,0085	0,113	98
20	0,164	0,334	0,9993	0,0239	0,0983	99

\* I : intensidade de emissão atômica

\*\* r: coeficiente de correlação linear

A [Figura 1](#) ilustra três curvas analíticas referentes ao método das adições de analito para três amostras coletadas em diferentes postos de abastecimento. Observa-se, através destas curvas, as quais são representativas de todas as outras, cujos parâmetros constam na [Tabela 1](#), que a composição das amostras varia acentuadamente, pois as inclinações (coeficientes angulares) das curvas variaram desde 3,11 até 0,334 L mg<sup>-1</sup> da amostra A<sub>1</sub> até a A<sub>20</sub> ([Tabela 1](#)), indicando que a eficiência de nebulização/atomização/excitação varia significativamente para cada amostra analisada. Estes resultados sugerem uma significativa variação na composição química das amostras selecionadas neste estudo, que podem estar relacionadas com diferentes teores de etanol, presença de outros solventes orgânicos, aditivos, corantes, que podem contribuir para variação na tensão

superficial, viscosidade e densidade das amostras. Este fato indica que método mais adequado para a determinação de sódio em AEHC é o método das adições de analito, pois nem mesmo o método da compatibilização de matriz seria adequado para compatibilizar os processos de nebulização/atomização/excitação de todas as amostras, visando a quantificação em uma única curva analítica.

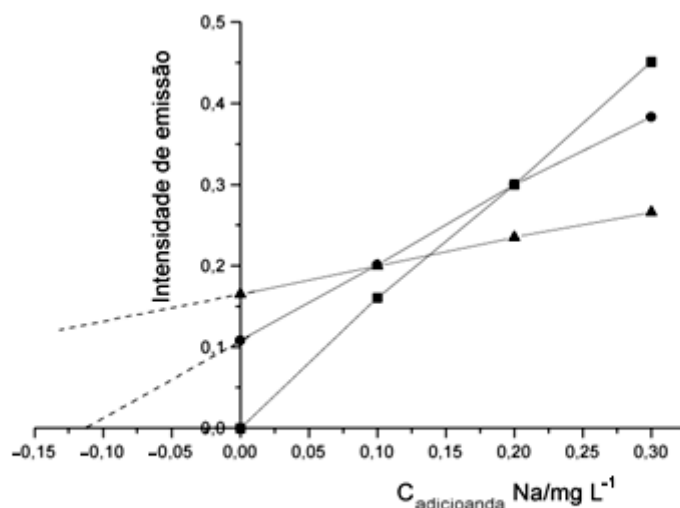


FIGURA 1 – Curvas analíticas obtidas pela método das adições de analito para três diferentes amostras de AEHC: ■ A<sub>14</sub>; ▲ A<sub>6</sub> e ● A<sub>20</sub>.

Os desvios padrão relativos para as adições de 0,100; 0,200 e 0,300 mg Na L<sup>-1</sup> nas 20 amostras de AEHC foram  $\pm$  4,1%,  $\pm$  3,2% e  $\pm$  1,1%, respectivamente.

## Conclusão

No método das adições de analito foi utilizado o supressor de ionização (KCl 2,100 g K L<sup>-1</sup>) que possibilitou minimização da ionização do analito de interesse (sódio) garantindo às medidas maior sensibilidade, evidenciada pela boa linearidade das curvas analíticas, que pode ser observada pelos coeficientes de correlação linear apresentados na [Tabela 1](#).

As curvas obtidas pelo método das adições de analito ([Figura 1](#)) permitem observar diferenças significativas quanto à inclinação das curvas analíticas para cada amostra. Isso indica que a eficiência de nebulização/atomização/excitação é diferente para cada amostra analisada. Tal fato, confere a este método, uma maior confiabilidade em relação ao método da compatibilização de matriz, em que, uma única curva analítica é utilizada na obtenção das concentrações de todas as amostras. Embora o método das adições de analito seja mais trabalhoso que o método da compatibilização de matriz, pois requer obtenção de uma curva analítica para quantificação de cada amostra, ele é imprescindível para a determinação exata de sódio em AEHC por espectrometria de emissão atômica em chama, devido à diversidade de composição química das referidas amostras comerciais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp e ANP / FINEP / CTPetro, pelos auxílios à Pesquisa, ao CNPq pelas bolsas concedidas a J.A.G.N e A.P.O., a Ricardo Moutinho da Silva e Andréa Pires Fernandes pelo suporte técnico.

## Referências bibliográficas

- 1 GOLDEMBERG, J. The evolution of energy costs in Brazil. *Energy Policy*, v.24, p.1127-1128, 1996. [ [Links](#) ]
- 2 GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J.R. The alcohol program. *Energy Policy*, v.27, p.229-245, 1999. [ [Links](#) ]
- 3 JOLLY, L. The commercial viability of fuel ethanol from sugar cane. *Int. SugarJ.*, v.24, p.1127-1128, 2001. [ [Links](#) ]
- 4 OTHMER, K. *Encyclopedia of chemical technology*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons. 1988, 338p. [ [Links](#) ]
- 5 SILVA JÚNIOR, J.F. Qualidade do açúcar e álcool Copersucar. In: *Palestra da divisão de laboratório de análises e garantia de qualidade*. 2000. Araraquara. SP. [ [Links](#) ]
- 6 THOMAS, V.; KWONG, A. Ethanol as a lead replacement: phasing out leaded gasoline in Africa. *Energy Policy*, v.29, p.1133-1143, 2001. [ [Links](#) ]
- 7 WINEBRAKE, J.J.; WANG, M.Q.; HE, D.Q. Toxic emissions from mobile sources: a total fuel-cycle analysis for conventional and alternative fuel vehicles. *J. Air Waste Manag.Assoc.*, v.51, p.1073-1086, 2001. [ [Links](#) ]

Recebido em 02.01.2002

Aceito em 19.03.2002