



DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FERRO EM AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS

Sebastião S. Santos¹; Fredson H. C. Vieira²; Orlando M. Sousa³; Jonas O. Vinhal⁴; Jhonatam O. Carvalho⁵

¹ E-mail: sebastiao.santos@acad.ifma.edu.br

² E-mail: fredsonh@acad.ifma.edu.br

³ E-mail: orlando.sousa@ifma.edu.br

⁴ E-mail: jonas.vinhal@ifma.edu.br

⁵ E-mail: jhonatam.carvalho@ifma.edu.br

Palavras-Chave: Extração líquido-líquido, Íons metálicos, Controle de qualidade.

1. Introdução

O petróleo e seus derivados ainda constituem uma importante classe de compostos devido à dependência da sociedade de produtos obtidos a partir de seus componentes, como polímeros, resinas, combustíveis, brinquedos, cosméticos, tecidos, alimentos, dentre outros. Essa demanda social atual impede que o petróleo e seus derivados sejam simplesmente descartados como fonte de obtenção de recursos, mesmo que sejam conhecidos os danos causados por essa fonte de energia não renovável.

A gasolina é um líquido inflamável e geralmente com alta volatilidade em condições ambiente. Esse composto é formado por uma mistura de diferentes hidrocarbonetos com quantidade de 4 a 12 átomos de carbono, com destaque para heptano e octano que estão presentes em maior quantidade. Dentre os diversos tipos de substância presentes na gasolina derivados do refino do petróleo, também podem ser encontrados metais (Pereira et al., 2005).

Nessa perspectiva, tem despertado o interesse no desenvolvimento de fontes de energias alternativas para reduzir a produção do combustível fóssil. O biocombustível etanol tem sido utilizado como alternativa para suprimir essa lacuna. O etanol é um tipo de álcool constituído por dois átomos de carbono, composto orgânico, faz parte do grupo dos álcoois, uma substância pura, sua molécula é formada por um tipo de molécula C₂H₅OH em que tem grupo hidroxila OH o que torna essa substância polar (Única, 2007).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na resolução nº 907/2022 vigente no país define que o etanol comercializado consiste num biocombustível originado de processo fermentativo de biomassa renovável, para uso em motores de combustão interna. Seu principal componente é o etanol, o qual é subdividido em etanol anidro e hidratado.

O Etanol Anidro Combustível (EAC) é o combustível praticamente puro, com aproximadamente 0,7 % de água, com teor alcoólico na faixa de 99,3% e 99,8% a 20 °C em que aumenta a quantidade de oxigenados na gasolina. A legislação brasileira, desde 2015, autoriza a mistura de 27 % na gasolina com finalidade de redução das emissões de CO₂ causadores de poluição atmosférica (Única, 2023). O Etanol Hidratado Combustível (EHC) é o combustível com 7,5% de água em sua composição, com o teor alcoólico deve estar entre 92,5 a 94,6. Se fizermos uma comparação com gasolina, esse tipo de etanol reduz aproximadamente 90% o CO₂, além disso é eficiente no uso em motores de combustão (Única, 2023).

1.1 A PRESENÇA DE METAIS NOS COMBUSTÍVEIS

Os metais encontrados podem estar presentes em menores ou maiores quantidades, além de serem de diferentes tipos, tal como Fe, Cu, Ni, V, Pb, Zn, Mn, dentre outros. Os metais podem ser incorporados na gasolina por diferentes formas, como durante a formação do petróleo e a incorporação dos metais provenientes dos minerais presentes em rochas subterrâneas. Podem ser inseridos também durante o processo de refino, no transporte e na estocagem, bem como durante a adição de algum componente como etanol, no caso da gasolina brasileira, ou algum aditivo, comumente utilizado por esse tipo de indústria a fim de desenvolver características específicas para a gasolina (Fernandes et al., 2019; Vinhal et al., 2019a; Vinhal et al., 2019b).

A presença dos metais também tem a capacidade de gerar um poder corrosivo e danificar os componentes internos do motor, diminuindo assim a vida útil das peças utilizadas (Nagpal et al., 1995; Tseregounis et al., 1987).

O etanol combustível por ser menos poluente, mas contém alguns contaminantes que são incorporados durante o processo de produção o que pode interferir negativamente no funcionamento dos motores. Podemos destacar, por exemplo, íons metálicos, os quais em concentrações relativamente baixas, mas apresenta um desafio para desenvolvimento de novos métodos de detecção (Bergamini et al, 2006).

1.2 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE AMOSTRAS ORGÂNICAS

A técnica utilizada para determinação de substâncias, principalmente metais, em amostras líquidas orgânicas é a “Emulsificação”, que são caracterizados como sistemas coloidais com duas fases ou mais, aspecto turvo, e que se formam a partir da agitação entre líquidos. Para formação da emulsão normalmente é adicionado surfactante para obter os sistemas coloidais, formando uma solução turva e gotas de tamanho que varia de 0,5 a 50 μm (Brum et al., 2011; Souza, 2019; Vicentino et al., 2017). Entre as principais vantagens do uso das técnicas de emulsão e microemulsão está o fato de não ser necessária a remoção da matéria orgânica e o uso de solvente orgânico.

Em derivação às técnicas de Emulsificação e Microemulsificação, surgiram as técnicas “Extração Induzida por Quebra de Emulsão” (EIQE) e “Extração Induzida por Quebra de Microemulsão” (EIQM). Tais técnicas consistem em utilizar um surfactante hidrofílico para promover a formação da emulsão ou microemulsão, e em seguida induzir a quebra desses sistemas quando aquecidos, centrifugados ou por adição de um agente externo (Cassella et al., 2011; Drosaki et al., 2002; Vinhal et al., 2019a; Vinhal et al., 2019b).

A indução da quebra dos sistemas leva à separação em duas fases bem definidas, sendo uma rica em componentes orgânicos na qual está contida a matriz da amostra, e outra fase majoritariamente aquosa, na qual geralmente ficam presentes a água, etanol, surfactante, ácido e o analito extraído da amostra orgânica. O desenvolvimento e a aplicação dessas técnicas dependem da realização do estudo de diversos parâmetros que podem influenciar o processo, tal como, temperatura de quebra, tipo e quantidade de ácido adicionado, tempo de homogeneização, tipo e quantidade do agente para quebra, dentre outros (Souza, 2019; Vinhal et al., 2019a). A utilização das técnicas EIQE e EIQM é viável para amostras líquidas que

contém em sua composição grande quantidade de elementos orgânicos, pois é possível extrair a substância de interesse para uma fase aquosa após o desenvolvimento e otimização de todo o processo (Brum et al., 2011).

Este estudo tem como objetivo desenvolver e otimizar metodologia para determinação de ferro em amostras de combustíveis comerciais utilizando a técnica de extração induzida por quebra de microemulsão.

2. Material e Métodos

As amostras dos combustíveis álcool hidratado combustível foram adquiridas em 3 (três) postos de combustíveis de revendedores diferentes na cidade de Açaílândia – MA. Os postos foram identificados como A, B e C.

Essas amostras foram coletadas em recipientes de plástico higienizados e hermeticamente fechados de 2 L e transportadas nas condições ambiente para o IFMA – campus Açaílândia. Todas as amostras foram identificadas com data, local e horário e armazenadas a temperatura ambiente no Laboratório de Pesquisa em Química 1 (LAPEQ1).

2.1 ENSAIOS NA GASOLINA TIPO C (GC)

A formação da microemulsão consistiu numa solução de 27mL em que foi adicionada 23 mL da amostra de gasolina comercial do tipo C, 1,75 mL de metanol e 0,25 mL de HCl 1M ou HNO₃ 3,5 M. Posteriormente, foi adicionado 1 mL de água deionizada para facilitar o processo da quebra da microemulsão. Na tentativa de remover ou atenuar a coloração alaranjado presente no etanol adicionado à GC, foi feito o tratamento da amostra com hipoclorito de sódio 10%.

2.2 ANÁLISES NO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL (EHC)

Um volume de 100 mL de EHC foi adicionado a um erlenmeyer de 250 mL que foi aquecido em uma chapa aquecedora até a secura. Em seguida, acrescentamos 5 mL de água deionizada e 1 mL de HCl 1:1 (v/v) ao resíduo. A mistura foi aquecida novamente por alguns minutos até o início da ebulição. O sobrenadante foi retirado e levado para um balão volumétrico.

Posteriormente, o resíduo foi lavado com água deionizada e aproveitado no balão volumétrico junto ao sobrenadante. Para ajuste do pH da amostra, utilizamos hidróxido de sódio 6 mol/L.

Em seguida, foi adicionado 1 mL de ácido ascórbico 1% para reduzir o Fe³⁺ para Fe²⁺ e 4 mL da ortofenantrolina 0,25%, e 5mL de solução tampão (pH 4,5) para evitar variações do pH da amostra. Posteriormente, todas as análises foram realizadas em triplicada no espectrofotômetro UV-VIS para determinação do ferro.

2.3 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA NO UV-Vis

A curva analítica foi construída utilizando soluções de cloreto de ferro (III) nas concentrações de 0,25 ppm a 6 ppm. As soluções de FeCl₃ foram preparadas com a adição de 1 mL de ácido ascórbico (para causar a redução do ferro (III) a ferro (II)), 4 mL da solução

1,10-ortofenantrolina (agente complexante) e 5 mL da solução tampão pH 4,5 (para estabilizar o pH da solução). O volume total da solução foi alcançado com a adição de água deionizada. Após 15 minutos, as amostras foram centrifugadas por 2 minutos para posterior leitura de absorbância a 511 nm no espectrofotômetro UV/VIS T90+.

3. Resultados e Discussão

Foram realizados testes preliminares para saber como ocorre o processo de extração induzida por quebra de emulsão. Nessa perspectiva, foi verificado se há viabilidade dessa técnica de extração e determinação no espectrofotômetro UV-Vis.

3.1 GASOLINA DO TIPO C (GC)

O ácido, utilizado como agente extrator, foi adicionado à microemulsão extração induzida para quebra da microemulsão. Ele é responsável pela transferência dos cátions metálicos da fase orgânica para uma fase polar (água + álcool).

Para o estudo da ação emulsificante, foi utilizado metanol e etanol. O etanol anidro contido na gasolina se misturou com o agente emulsificante (metanol ou etanol), resultando numa mistura homogênea com a presença do corante alaranjado.

A microemulsão foi obtida após 5 minutos de agitação no rolo de tubos na horizontal. Em seguida, foi possível visualizar duas fases separadas: na parte inferior, composta pelo ácido, água, etanol anidro da gasolina e analitos extraídos (metais); na parte superior tinha a gasolina pura. Na parte inferior foi coletada para ser analisada a concentração de íons ferro (II) por espectrofotometria no UV-VIS.

Devido ao álcool anidro da GC ser misturado com corante alaranjado para evitar comercialização adulterada do etanol hidratado, não foi possível remover esse corante da fase inferior (analitos metálicos, água e álcool) em que seria analisada para determinação de ferro.

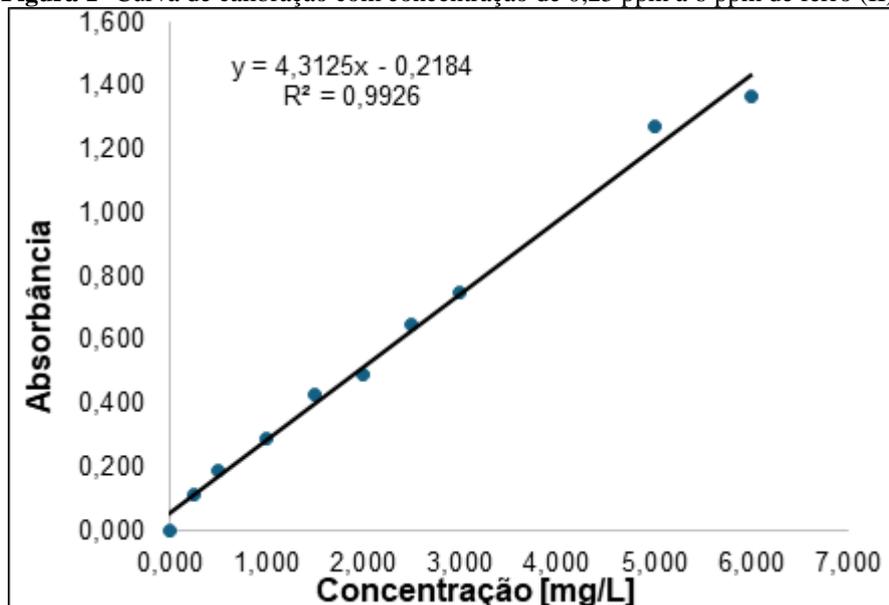
3.2 ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL (EHC)

3.2.1 Curva de calibração do etanol hidratado

A análise espectrofotométrica dos íons ferro (II) apresenta um máximo de absorção em torno de 511 nm. Pelos resultados observados que com aumento da concentração de ferro na solução, houve aumento do sinal analítico no equipamento o que era esperado nessa análise.

Para a construção da curva de calibração, foi observado que as concentrações de 0,25 ppm a 6 ppm apresentou um bom ajuste para previsão da função linear do primeiro grau, como constatado no coeficiente de correlação (R^2) na Figura 1.

Figura 1- Curva de calibração com concentração de 0,25 ppm a 6 ppm de ferro (II).



Com a equação da reta e com a elevada linearidade da curva de calibração, é possível determinar a concentração de ferro nas amostras de EHC.

3.3 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO NO EHC

Os resultados das análises de ferro estão apresentados na Tabela 2 em que foram realizadas em triplicada. O sinal de absorbância ficou na faixa de 511 nm. Foi verificado que o complexo formado após a mistura dos reagentes aconteceu no decurso de tempo aproximadamente 15 minutos em pH 4,5.

O efeito da concentração da solução tampão de acetato de sódio com ácido acético demonstrou que não modifica o sinal de absorbância de modo expressivo. No que diz respeito à ortofenantrolina de 0,25%, verificou-se que é possível complexar todos os íons metálicos, conseqüentemente obter os sinais analíticos esperados para a concentração estudada nesta pesquisa.

No que tange a formação do complexo de Fe^{+2} com orto-fenantrolina, foi utilizado ácido ascórbico como agente redutor. Neste sentido, a concentração de 1% (m/v) desse ácido não influenciou negativamente no processo de absorbância do analito estudado.

A respeito da ordem de adição dos reagentes para formação do complexo e determinação dos sinais analíticos de absorbância que teve melhor ajuste foi da seguinte ordem: amostra, agente redutor, orto-fenantrolina e solução tampão.

Tabela 2. Determinação de ferro (mg L^{-1}) em amostras de etanol combustível hidratado.

Amostras	POSTO A			POSTO B			POSTO C		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[Fe ²⁺] (mg/L)	0,26	0,12	0,08	0,29	0,13	0,03	0,10	0,08	0,11
	0,24	0,12	0,07	0,15	0,11	0,03	0,09	0,09	0,15
	0,22	0,14	0,07	0,22	0,12	0,02	0,10	0,10	0,10
Média	0,24	0,13	0,07	0,22	0,12	0,03	0,10	0,09	0,12

Fonte: do próprio autor (2024).

Os métodos aplicados nas amostras dos postos de combustíveis (A, B e C) coletados em diferentes pontos da cidade de Açailândia- MA. Os resultados das amostras A e B possuem valores aproximados, pois é de revendedor de bandeira reconhecida, ao contrário da amostra C que foi coletada da “bandeira branca.” Se compará-lo com literatura, esses métodos espectrofotométricos apresentam bons limites para detecção e determinação de íons metálicos em amostras de etanol combustível (Teixeira et al., 2006). Em síntese, todos os resultados estão dentro do limite recomendado pela resolução ANP n° 907/2022, que determina o limite máximo da concentração de ferro em combustíveis de 5 mg/kg.

4. Conclusões

Apesar da técnica de extração induzida por quebra de microemulsão não ser viável por causa da falta do equipamento adequado para determinação de ferro em amostras de gasolina comercial, fizemos as devidas adaptações da pesquisa em amostra de etanol combustível hidratado na tentativa de obter resultados. Nesse viés, os resultados e respectivos métodos espectrofotométricos apresentaram uma boa linearidade. Foi possível determinar ferro em amostras de etanol como agente complexante 1,10-ortofenantrolina de forma simples e objetiva. No que tange ao tipo de revendedor, constatou que o posto de “bandeira branca” não representa uma ideia de vender um combustível de má qualidade, sob ótica que os resultados encontrados nas análises demonstraram que os postos com bandeiras reconhecidas tiveram valores maiores.

Agradecimentos

Agradecimento pela disponibilidade financeira da bolsa concedida a estudante, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC Ensino Superior e ao suporte infraestrutural ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) – Campus Açailândia.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP n° 907, de 18 de novembro de 2022.** Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 23 nov. 2022. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022>. Acesso em: 17/04/2024



BERGAMINI, Márcio F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, p. 45-52, 2006.

BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; ROBAINA, N. F.; FONSECA, T. C. O.; CASSELLA, R. J. Multiple response optimization for Cu, Fe and Pb determination in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry with sample injection as detergent emulsion. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy** 66, 2011.

CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; CALDAS, L. F. S.; de PAULA, C. E. R. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. **Analytica Chimica Acta** 690, 2011.

DROSAKI, E.; ANTHEMIDIS, A. N. A novel automatic flow-batch extraction induced by emulsion breaking platform for on-line copper determination in edible oil samples by atomic absorption spectrometry. **Talanta** 244, 2022.

FERNANDES, A.; VINHAL, J. O.; DUTRA, A. J.; CASSELLA, R. J. Study of the extraction of Ca, Mg and Zn from different types of lubricating oils (mineral, semi-synthetic and synthetic) employing the emulsion breaking strategy. **Microchemical Journal** 145, 2019.

NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. N. Stability of cracked naphthas from thermal response. Part I: Evaluation of stability and additive response. **Fuel** 74, 1995.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy Fuels** 19, 2005.

SOUZA, V. S. de. **Determinação de espécies metálicas em amostras de interesse da indústria do petróleo empregando sistemas micelares e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

TSEREGOUNIS, S. I.; SPEAROT, J. A.; KITET, D. J. Formation of deposits from thin films of mineral oil base stocks on cast iron **Industrial & Engineering Chemistry Research** 26, 1987.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 741–745, 2006.

ÚNICA, 2007. **Produção e Uso do Etanol Combustível no Brasil**. Disponível em: http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/producao_etanol_unica.pdf. Acesso em: 03 jul. 2024.

ÚNICA, 2023. **Produção e Uso do Etanol Combustível no Brasil**. Disponível em: <https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/etanol/>. Acesso em: 06 maio de 2024.

VINHAL, J. O.; CASSELLA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking for Cu, Ni, Pb and V determination in ethanol-containing gasoline by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy** 151, 2019a.

VINHAL, J. O.; VICENTINO, P. O.; DA SILVA, P. K. A.; CASSELLA, R. J. Extraction induced by microemulsion breaking: a novel strategy of Mg, Mn and Zn extraction from ethyl alcohol-containing gasoline. **Energy & Fuels** 33, 2019b.

VICENTINO, P. O.; CASSELLA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. **Talanta** 162, 2017.