

**Avaliação e monitoramento do teor de etanol em gasolina comum nos postos de gasolina do Município de Amargosa-BA, via teste da proveta e marcador de combustível do tipo [Eu( $\beta$ -dicetona)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

**Evaluation and monitoring of the ethanol content of regular gasoline at gas stations in the City of Amargosa-BA, by graduated cylinder test and fuel tracer of the type [Eu( $\beta$ -diketone)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

DOI:10.34117/bjdv7n4-164

Recebimento dos originais: 07/03/2021

Aceitação para publicação: 07/04/2021

**Jorge Fernando Silva de Menezes**

Doutor em Química Inorgânica, pela Universidade de São Paulo

Instituição: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Endereço: Avenida Nestor de Melo Pita, 535, Centro - Amargosa, Bahia, CEP: 45300-000

E-mail: jorge\_fernando@ufrb.edu.br

**Rodrigo Galvão dos Santos**

Doutorando em Física, pela Universidade Federal de Pernambuco

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Departamento de Física - Recife, Pernambuco, CEP: 50670-901

E-mail: rodrigo.galvao@ufpe.br

**Thailana Silva Sousa de Santana**

Mestranda em Educação Científica e Formação de Professores

Instituição: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Departamento de Ciências Biológicas

Endereço: Rua José Moreira Sobrinho, s/n CEP: 45206-190 Jequié - BA

E-mail: sthailana@yahoo.com.br

**Andrei Marcelino Sá Pires Silva**

Graduando em Licenciatura em Química pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Instituição: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Endereço: Avenida Nestor de Melo Pita, 535, Centro - Amargosa, Bahia, CEP: 45300-000

E-mail: and123rei@gmail.com

**José Gabriel Santos Barbosa**

Graduando em Licenciatura em Química pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Instituição: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Endereço: Avenida Nestor de Melo Pita, 535, Centro - Amargosa, Bahia, CEP: 45300-000

E-mail: barbosajgs@gmail.com

## RESUMO

Os marcadores de combustíveis são produtos químicos inertes, presentes em pequenas quantidades, que permitem rastrear e identificar a origem e a qualidade dos combustíveis sem alterar as suas propriedades físico-químicas, associados às técnicas tradicionais como o “teste da proveta”. Os marcadores também não interferem no grau de segurança durante o manuseio e o uso dos combustíveis e podem ser identificados segundo métodos analíticos específicos. Quanto ao teste da proveta, um dado contundente em visita a seis postos de combustíveis do município de Amargosa/BA foi o despreparo dos frentistas e gerentes na realização do teste, desconhecendo a metodologia e o processo de separação do álcool da gasolina. Assim sendo, o presente trabalho combina a  $\beta$ -dicetona, HBTFA (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona), ligante com alta absorvidade molecular, efetiva ação quelante e estabilidade com o íon lantanídeo (Európio,  $\text{Eu}^{3+}$ ), centro emissor, com a proposta de garantir o efeito “antena”, efeito no qual a emissão do sistema em estudo,  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  origina-se da absorção de radiação ultravioleta (UV) através dos ligantes; da transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e da emissão de radiação no visível, a fim de produzir material altamente luminescente com propriedades típicas de marcador de combustíveis.

**Palavras-Chave:** Marcação de Combustíveis, Európio, Gasolina.

## ABSTRACT

Fuel tracers are inert chemicals, present in small quantities, which allow to trace and identify the source and quality of the fuel without changing its physical and chemical properties, associated with traditional techniques such as “graduated cylinder test”. The tracers do not interfere with the degree of safety during handling and use of fuels and can be identified using specific analytical methods. Regarding the graduated cylinder test, a remarkable result visiting six gas stations the city of Amargosa/BA was the unpreparedness of attendants and managers in the test, unaware of the methodology and the process of separating alcohol from gasoline. Therefore, this paper combines the  $\beta$ -diketone, HBTFA (4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione), ligand with high molecular absorptivity, effective chelating action and stability with the lanthanide ion (Europium,  $\text{Eu}^{3+}$ ), emission center, with the proposal to ensure the “antenna” effect, in which the emission of the system under study,  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  arises from the absorption of ultraviolet radiation (UV) through the binders; the energy transfer from the excited state of the ligand to the metal ion levels 4f and the emission of visible radiation in order to produce highly luminescent material with properties of typical fuel tracer.

**Keywords:** Fuels Tracing, Europium, Gasoline.

## 1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos combustíveis é definida por um conjunto de características físicas e químicas previstas nas Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM), como o percentual de etanol presente em cada combustível, densidade e cor do mesmo. As especificações estabelecidas pela Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), conforme a lei nº 9.478/1997 determinam valores limites para essas características, de modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. Apesar dos esforços governamentais realizados nas últimas décadas, através do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) da ANP e dos programas de acompanhamento da qualidade dos combustíveis pelas empresas distribuidoras, os níveis de adulteração dos combustíveis no Brasil ainda causam impactos ambientais e econômicos através de prejuízos no desempenho dos veículos automotivos, aumentos das emissões e sonegação fiscal. A fraude nos combustíveis é geralmente detectada nos postos de revenda, onde, podem ser adicionados solventes de menor custo aos combustíveis. Assim, o controle de qualidade através da determinação da composição e das propriedades físico-químicas dos combustíveis tem sido importante para o acompanhamento e garantia da qualidade destes, tanto do ponto de vista ambiental como do desempenho dos motores (TEIXEIRA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2004; FIGUEIREDO et al., 2011).

Conforme a resolução ANP Nº 9, DE 7.3.2007 (DOU 8.3.2007 Retificada DOU 9.3.2007), o revendedor varejista é obrigado a coletar amostra de cada compartimento do caminhão-tanque que contenha o combustível recebido, realizar os devidos testes e relatar os resultados no “Registro de Análise da Qualidade”. Por outro lado, o revendedor pode optar por não fazer os testes, reproduzindo os dados fornecidos pelo fornecedor e assumindo a responsabilidade pelos mesmos. Nesse sentido, a ANP orienta os consumidores a exigir a nota fiscal, o teste da proveta (que determina o percentual de etanol presente na gasolina) e o teste de vazão (que compara a leitura da bomba com o volume realmente depositado). Para este trabalho será considerada apenas a adulteração por adição de etanol na gasolina comum para efeitos de comparação do desempenho do marcador proposto. Dessa forma, ao se analisar o comportamento do marcador em amostras de gasolina comum que excedam os 27% de etanol anidro combustível definido pela lei nº 13.033 de 25 de setembro de 2014, tem-se um método de controle de qualidade baseado em medidas espectrofotométricas, com maior rapidez e facilidade das medidas. Os marcadores são produtos químicos inertes, presentes em pequenas quantidades, que permitem rastrear e identificar a origem e a qualidade dos combustíveis sem alterar as suas propriedades físico-químicas. Estes produtos são utilizados pela ANP para marcação de solventes e, pelas empresas distribuidoras de combustíveis para identificação de suas gasolinas. Esses marcadores são patenteados (BROWN, 1971; KELLER, 1979; ORELUP, 1977) e não estão disponíveis no mercado. A detecção destes marcadores é

feita, na maioria das vezes, utilizando-se cromatografia gasosa (CG) (YOUMGLESS et al., 1985) e a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS). Essas técnicas são adequadas para quantificar a maioria das substâncias que são utilizadas como marcadores, entretanto, são dispendiosas, necessitando de pessoas qualificadas para sua execução, além de serem inadequadas para análises em campo. Dessa forma, é importante o emprego de procedimentos alternativos e uma das técnicas analíticas com grande potencial de aplicação para análises em campo devido a custo, simplicidade e sensibilidade é a fluorescência molecular de sistemas em que, por exemplo, se combina o íon Lantanídeo  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\beta$ -dicetona (ligante orgânico com alta absorvidade molar) (MENEZES, 1999).

### 1.1 O PROBLEMA

Geralmente os combustíveis são adulterados por empresas distribuidoras inescrupulosas, que querem obter o lucro fácil. A forma mais comum de adulteração é pela mistura de outros produtos químicos à gasolina, como solventes. Outro método é a adição de álcool anidro em um percentual maior do que o permitido pela ANP, atualmente em 27%. O álcool anidro também pode ser adulterado pela mistura de água em sua composição, transformando-o em álcool hidratado, o chamado “álcool molhado”. Existe, ainda, a possibilidade dos produtos estarem fora de conformidade em função de contaminação involuntária, causada pela entrada de águas pluviais nos tanques dos postos, ou por resíduos que se acumulam nas paredes e nas tubulações dos reservatórios.

### 1.2 ÁLCOOL

Há 45 anos, mais exatamente no dia 14 de novembro de 1975, como resposta à crise mundial do petróleo que dois anos antes abalara o mundo, e por meio de um decreto presidencial, o Brasil começava a fazer história no setor de biocombustíveis, com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), criado com o objetivo de estimular a produção de álcool e reduzir o volume de importação de petróleo. Aos poucos, porém, os preços do petróleo entraram em queda, junto com os benefícios concedidos pelo governo brasileiro para o setor. A este panorama adverso para o processo produtivo em escala comercial, ainda há uma cotação recorde do açúcar no mercado internacional, o que determinou o naufrágio do programa alternativo, até hoje considerado a mais audaciosa iniciativa para substituir a gasolina queimada diariamente por milhões de veículos automotores. Mais de três décadas depois, o Brasil vive uma nova expansão dos canaviais, com o objetivo de

oferecer, em grande escala, o combustível alternativo não só para o mercado interno, mas também para a exportação. A principal diferença é que, desta vez, o movimento não é comandado pelo governo, mas por decisão da iniciativa privada, certa de que o álcool terá cada vez mais um papel determinante na matriz energética mundial (ROMERO, 2008). Existem vários tipos de álcoois disponíveis no mercado para o consumidor e utilizados na indústria com suas principais características. Dentre eles:- Álcool Desnaturado – Álcool onde se adicionou substâncias estranhas de sabor e odor repugnante, a fim de impedir seu uso em bebidas, alimentos e produtos farmacêuticos. - Álcool anidro – Denominação do álcool com um teor alcoólico superior a 99,3° INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas)- Percentual de álcool (em massa ou peso) de uma mistura hidroalcoólica à temperatura padrão de 20°C, em geral utilizado para misturar à gasolina. - Álcool de Cabeça – chamado também de álcool de segunda, corresponde ao álcool rico em produtos voláteis que é retirado no topo da coluna D. - Álcool de Liquidação – álcool fraco retirado no final do processo de destilação quando o aparelho sofre uma parada para limpeza. É retornado à dorna volante onde se mistura com o vinho. Álcool de mau gosto – chamado também de “álcool de cauda”, corresponde ao produto retirado na base da coluna de retificação, ou no final da destilação quando é utilizado um alambique descontinuo. Álcool etílico (etanol) - Membro mais importante da classe dos álcoois, que é representado pela fórmula  $C_2H_5OH$ . Álcool Potável – álcool etílico que pode ser adicionado a produtos alimentares. Álcool Hidratado - Denominação do álcool com graduação alcoólica em torno de 93,2° INPM, em geral utilizado como combustível automotivo (SUNDAÇUCAR, 2010). O álcool hidratado é produzido a partir do caldo da cana-de-açúcar. O processo pode ser descrito da seguinte maneira: A cana recebida na indústria é descarregada nas mesas alimentadoras para moagem, e então é encaminhada a equipamentos rotativos, denominados picador e desfibrador. A de cana desfibrada passa em um conjunto de ternos denominado moenda. O caldo extraído da cana é então bombeado para um tanque, onde parte dele é enviada para a produção do açúcar e parte para a produção de álcool. O caldo é aquecido em trocadores de calor a uma temperatura aproximadamente 105°C. O aquecimento serve para facilitar a separação das impurezas do caldo, realizada na etapa seguinte. O caldo aquecido é enviado para equipamentos denominados decantadores, ou clarificadores. O caldo então vai para a dorna onde é formado o mosto. Ao terminar a fermentação, o teor médio de álcool nestas dornas é de 7% a 10%, e a mistura recebe o nome de vinho fermentado. Após a fermentação, o vinho é enviado às centrífugas para a recuperação do fermento. A destilação é processada em

três colunas superpostas: A, A1 e D. O álcool hidratado, produto final dos processos de epuração (destilação) e retificação, é uma mistura binária álcool-água que atinge um teor da ordem de 96°GL. Este álcool hidratado pode ser comercializado desta forma ou passar por um dos três processos de desidratação: Destilação azeotrópica, utilizando ciclohexano, Destilação extrativa, utilizando Mono Etileno Glicol e Desidratação por adsorção, utilizando Peneira Molecular. Então os álcoois produzidos, hidratado e anidro, são quantificados através de medidores de vazão ou tanques calibrados e enviados para armazenagem em tanques de grande volume, situados em parques de tanques, onde aguardam sua comercialização e posterior remoção por caminhões (COPERSUCAR, 2010). O álcool hidratado segue então para os postos combustíveis onde serão distribuídos à população.

## **2 QUALIDADE E ESPECIFICAÇÕES DO COMBUSTÍVEL NACIONAL**

No Brasil a ANP têm como uma de suas atribuições à proteção dos interesses dos consumidores quanto à qualidade dos derivados de petróleo comercializados em todo o território brasileiro, conforme o Art. 8º da Lei nº. 9.478/1997, a Lei do Petróleo. Para essa finalidade a ANP mantém um programa para monitorar constantemente a conformidade da gasolina, álcool e óleos diesel comercializados nos postos revendedores do Brasil. Este programa é denominado Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos – PMQC. O PMQC foi instituído em 1998 e foi ampliado até alcançar todas as unidades da Federação, em 2005. Coordenado pela Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos (SBQ), o PMQC foi regulamentado pela Resolução ANP nº 29, de 26 de outubro de 2006. A qualidade dos combustíveis é definida por um conjunto de características físicas e químicas previstas nas Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). A especificação estabelecida pela ANP, conforme a Lei nº 9.478/1997 determina valores-limites para essas características, de modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. A adulteração dos combustíveis se caracteriza pela adição irregular de qualquer substância, sem recolhimento de impostos, com vistas à obtenção de lucro, sendo que a adulteração mais comum do álcool hidratado é a adição de mais água à fórmula, o que resulta num produto fora de especificação, portanto inadequado ao uso. Outra forma de adulteração é a adição de álcool anidro ao álcool hidratado. O anidro é o tipo de álcool destinado exclusivamente para ser adicionado à gasolina. Para coibir a adulteração do álcool hidratado com o anidro,

a ANP aprovou, em 2005, a Resolução nº. 36, que determina a adição de um corante de cor laranja ao álcool etílico anidro. (ANP, 2009). Testes específicos (por exemplo, o teste da proveta, alvo de discussão do artigo) são realizados para revelar se os produtos estão de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP e, também se houve adição ilegal de solventes.

### 3 ÍONS LANTANÍDEOS: CONSIDERAÇÕES GERAIS E COMPORTAMENTO ESPECTRAL

A comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC recomenda usar a expressão “metais de terras raras” para os elementos Sc, Y, e de La a Lu, (a palavra “rara” refere-se ao fato do difícil processo de separação destes elementos). Enquanto que o termo “série do lantânio” é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e a expressão “série dos lantanídeos” é ainda mais restrita porque exclui o elemento lantânio, variando dos elementos de número atômicos 58 a 71 (Ce a Lu). Embora o escândio seja significativamente diferente em seu comportamento quando comparado com as terras raras, a sua inclusão nesta série é justificado com base na similaridade de suas propriedades químicas. A série dos lantanídeos é caracterizada pelo preenchimento progressivo dos orbitais internos 4f. No estado neutro, estes elementos possuem o cerne eletrônico do xenônio  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$  e apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica  $[Xe] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  (La, Ce, Gd e Lu) e  $[Xe] 4f^n 6s^2$  para o restante da série. A contração lantanídica surge da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f produzindo um aumento na carga nuclear efetiva e conseqüentemente uma redução no raio com o aumento do número atômico. No caso dos íons lantanídeos tripósitos existe uma diminuição dos seus raios ao longo da série em aproximadamente 22%, o suficiente para causar diferenças apreciáveis nas seguintes propriedades (WYBOURNE, 1965; MOELLER, 1975; GREENWOOD, 1984): a) diminuição do número de coordenação, b) aumento do caráter ácido, c) decréscimo da temperatura de decomposição, d) decréscimo do caráter iônico e e) maior estabilidade do estado de oxidação +3. Esta característica é resultado dos níveis de energias dos orbitais 4f, 5d, 6p e 6s que vai do La ao Lu. Partindo do elemento não ionizado Ln(0), para formar o íon monopositivo Ln(I), a energia de ionização é praticamente constante através da série dos lantanídeos. O mesmo ocorre quando se obtém o íon dipositivo Ln(II) a partir do íon monopositivo Ln(I). Em contraste, esta energia mostra grandes variações para os processos Ln(II)→Ln(III) e Ln(III)→Ln(IV).

Os estados de oxidação  $\text{Ln}^+$  e  $\text{Ln}^{2+}$  são formados pela ionização de elétrons oriundos dos orbitais 6s. A ionização do terceiro elétron para obter íon  $\text{Ln}^{3+}$  resulta, em alguns casos, na remoção de um elétron do orbital 5d. Os íons  $\text{Ln(III)}$  vão se diferenciando em um comportamento regular, conforme ocorre a ocupação dos orbitais 4f, e com o aumento do número atômico. Estes orbitais 4f possuem uma extensão radial menor se comparados aos orbitais 5s e 5p e não participam em uma ligação covalente no mesmo grau de extensão se comparados com os orbitais d. O efeito da regra de Hund é evidente nas energias de ionização relativamente grandes para  $\text{La(III)} \rightarrow \text{La(IV)}$ ,  $\text{Gd(III)} \rightarrow \text{Gd(IV)}$  e  $\text{Lu(III)} \rightarrow \text{Lu(IV)}$ . Para a reação  $\text{La(III)} \rightarrow \text{La(IV)}$ , a energia requerida é alta, pois requer a retirada de um elétron de uma camada totalmente preenchida (configuração do xenônio). Para  $\text{Gd(III)} \rightarrow \text{Gd(IV)}$ , o elétron precisa ser removido de uma configuração semi-preenchida, enquanto para o  $\text{Lu(III)}$  a oxidação requer a quebra da configuração  $f^{14}$ . Partindo do estado de oxidação +3 para os íons lantanídeos metálicos, as energias dos estados eletrônicos para a configuração  $4f^n$  são afetadas de maneira mínima pela vizinhança devido a blindagem efetiva dos elétrons  $5s^2 5p^6$  sobre os elétrons 4f. Portanto estes estados de energia permanecem praticamente invariantes para um dado íon lantanídeo em seus compostos e em diferentes ambientes (EVANS, 1985; MARKS, 1978). O principal fator que distingue os íons lantanídeos dos outros íons metálicos é o fato de que seus elétrons de valência se encontram em orbitais 4f. A diferença entre estes orbitais e os dos outros íons metálicos é a sua limitada extensão radial. Cálculos sobre as configurações eletrônicas  $[\text{Xe}]4f^n$ , sugerem que estes orbitais não se estendem além do arranjo  $5s^2 5p^6$  do cerne do xenônio (EVANS, 1987). Nesta consideração, os íons lantanídeos são semelhantes aos íons alcalinos, alcalinos terrosos e a sua química é tradicionalmente de natureza iônica. Fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade, estrutura e química dos complexos lantanídicos que as interações entre os orbitais do metal e do ligante. Os íons lantanídeos absorvem radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. As transições que ocorrem nestas regiões espectrais como resultados das subcamadas 4f incompleta, devem-se às transições internas  $4f \rightarrow 4f$ , transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ , ou transições de transferência de carga, dependendo do centro metálico e de seu estado de oxidação, bem como do ligante. As transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  ocorrem no ultravioleta próximo para os íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , que possuem um elétron a mais do que a camada f vazia e semi-preenchida,

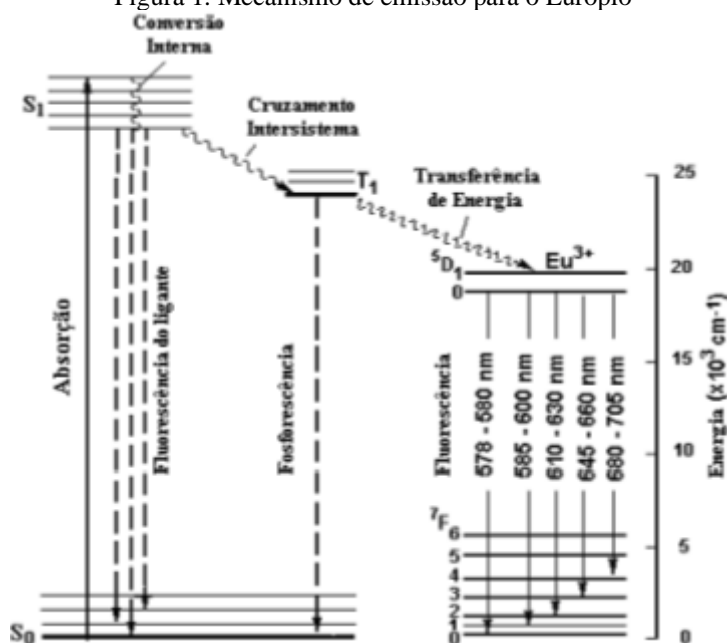


respectivamente, sendo a promoção do elétron mais fácil do que para os outros íons. Estas transições não são proibidas por paridade, originam bandas largas ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) e o nível 5d é desdobrado pelo campo ligante. Bandas de transferência de carga podem ocorrer em sistemas que contenham centros metálicos com o estado de oxidação divalente acessível como  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$  e no estado tetravalente como o  $\text{Ce}^{4+}$  e ligantes facilmente oxidáveis. No caso de transferência de carga a posição das bandas é influenciada pelos ligantes e íons metálicos, na medida da facilidade de oxidação de uns e redução de outros, respectivamente (THOMPSON, 1984). As transições internas  $4f \rightarrow 4f$  são as de maior interesse nos espectros dos complexos lantanídicos. A estrutura eletrônica em complexos é governada por dois importantes fatores: o acoplamento spin-órbita e pequeno desdobramento do campo cristalino. O primeiro reflete o grande número atômico destes elementos e o outro a natureza contraída dos orbitais 4f. O espectro de absorção reflete estas considerações. Estas transições são fortemente proibidas por Laporte, o que é verificável por suas baixas intensidades ( $\epsilon=0,5$ ), mas tornam-se fracamente permitidas através do pequeno desdobramento do campo cristalino ( $\cong 200\text{ cm}^{-1}$ ), o qual pode distorcer a simetria em torno do íon. Estas transições dão espectro tipo linha, excessivamente intensas nas regiões do visível e ultravioleta próximo. A largura das bandas espectrais está associada à natureza contraída dos orbitais 4f, como consequência da blindagem exercida pelo arranjo  $5s^25p^6$ , impossibilitando o envolvimento daqueles na ligação metal-ligante. Portanto, exceto para pequenas variações nas intensidades e pequenas alterações no comprimento de onda, as bandas de absorção para um íon  $\text{Ln}^{3+}$  são essencialmente as mesmas nos sais cristalinos, complexos e soluções. Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  possuem os níveis de energia  $^{2S+1}L_J$  característicos do íon livre (CARNALL et al., 1977) em baixa simetria, e quando estão em um ambiente químico a simetria se afasta ainda mais da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo  $2J+1$  (para íons com número par de elétrons) e  $J+1/2$  (para íons com número ímpar de elétrons), em função de efeitos do campo ligante. Os íons lantanídeos podem ser considerados como ácidos “duros” de acordo com Pearson (SINHA, 1976; PEARSON, 1963; PEARSON, 1968). Íons desta natureza ligam-se às bases “duras”, notadamente aquelas que contém oxigênio e nitrogênio como átomos doadores. Como os  $\text{Ln}^{3+}$  são oxifílicos, a maioria dos ligantes utilizados em complexos contém pelo menos um átomo de oxigênio.

#### 4 PORQUE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COMBINADOS COM O LIGANTE $\beta$ -DICETONA?

A modificação do ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  pode aumentar sua capacidade de absorção molar de energia, a eficiência da transferência de energia metal ligante e reduzir os processos não radiativos que possam provocar a supressão da luminescência. Os íons lantanídeos formam complexos com ligantes que apresentem bandas de absorção intensas (coeficiente de absorvidade molar elevado) e largas. Nestes sistemas, ocorre o “efeito antena”, no qual a intensidade luminescente origina da transferência de energia intramolecular (FAUSTINO, 2005) através do estado excitado do ligante para o nível de energia emissor do Lantanídeo, conforme a figura 1.

Figura 1. Mecanismo de emissão para o Európio

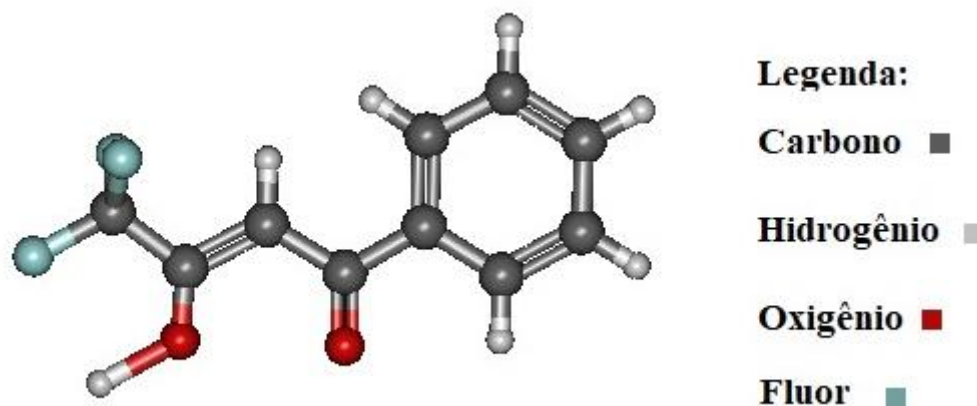


Fonte: MENEZES, 1999.

Como os  $\text{Ln}^{3+}$  são oxifílicos, a maioria dos ligantes utilizados em complexos contém pelo menos um átomo de oxigênio disponível para coordenação aos referidos metais. Assim sendo, o presente trabalho combina a  $\beta$ -dicetona, HBTFA (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, figura 2), ligante com alta absorvidade molecular, efetiva ação quelante e estabilidade com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (centro emissor) com a proposta de garantir o efeito “antena” (DE SÁ et al., 2000). Efeito no qual a intensidade luminescente do sistema em estudo,  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , origina-se da transferência de energia intramolecular do estado excitado do HBTFA para o nível de energia do íon Európio, a fim de produzir material altamente luminescente com propriedades típicas de marcador de combustíveis.

A intensidade da luminescência do material permitiu estudos envolvendo a estrutura dos níveis de energia e intensidade das transições, fornecendo informações sobre microsimetria em torno do íon metálico e pureza do marcador. Deve-se considerar ainda a distribuição de carga no anel do quelato, a estrutura espacial e a hidrofobicidade (determinante no caso de adulterações do combustível com H<sub>2</sub>O) do ligante coordenado para determinar a eficiência da transferência de energia entre a β-dicetona e o íon Lantanídeo. Tais propriedades têm resultado em compostos de elevada luminescência (MALTA et al., 1997) em virtude da transferência de energia eficiente entre os estados tripleto da β-dicetona para o nível emissor dos íons Lantanídeos. Desta forma, deve-se substituir os grupos supressores de luminescência da esfera de coordenação e proteger o íon Ln<sup>3+</sup> de influências externas (como por exemplo, osciladores de alta frequência como OH). Para tal deve-se saturar a esfera de coordenação com ligantes (bases duras que apresentam preferencialmente O, N e S como pontos de coordenação) que contribuam para o aumento da intensidade de emissão. Além desta propriedade os ligantes devem proporcionar o aumento da estabilidade térmica, em virtude das fortes interações proporcionadas através da formação de ligações metal ligante; e maior volatilidade em virtude do sinergismo entre os íons Ln<sup>3+</sup> e ligantes que provocam a redução das interações intra e intermoleculares, conferindo ao material (no nosso caso o marcador, [Eu(BTFA)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]) forte emissão na região do visível.

Figura 2. Estrutura do HBTFa (4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona)



Fonte: autores

#### 4.1 ATIVIDADE DE CAMPO: VISITA AOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NO MUNICÍPIO DE AMARGOSA/BA

A qualidade da gasolina comercializada no Brasil tem sido constante objeto de questionamento; uma vez que o uso de gasolina adulterada, tanto pode ocasionar perda de desempenho do automóvel, como aumentar o consumo do combustível ou até mesmo causar entupimento da bomba de gasolina do veículo. Desta forma, é obrigação, do posto revendedor realizar análises dos produtos em comercialização sempre que solicitados pelo consumidor (Resolução ANP nº9 de 07/03/2007, artigo 8º). Com o intuito de verificar se os frentistas estão preparados para realizar o teste da proveta e garantir maior segurança à população ao abastecer seus automóveis, em visitas técnicas aos postos de combustíveis, foram feitos questionamentos aos frentistas acerca dos procedimentos empregados no teste da proveta.

#### 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

##### a. **Determinação do teor de etanol na gasolina - Teste da Proveta:**

O teste é descrito na resolução N° 9 da ANP:

Teor de Álcool na Gasolina

##### 3.2.4.1. Material:

- a) proveta de vidro de 100mL graduada em subdivisões de 1ml com boca esmerilhada e tampa;
- b) solução aquosa de cloreto de sódio a 10% peso/volume (100g de sal para cada litro de solução).

##### 3.2.4.2. Procedimento:

- a) colocar 50ml da amostra na proveta previamente limpa, desengordurada e seca, observando a parte inferior do menisco;
- b) adicionar a solução de cloreto de sódio até completar o volume de 100mL, observando a parte inferior do menisco;
- c) misturar as camadas de água e amostra através de 10 inversões sucessivas da proveta, evitando agitação enérgica;
- d) deixar a proveta em repouso por 10 minutos de modo a permitir a separação completa das duas camadas;
- e) anotar o aumento da camada aquosa em mililitros.

##### 3.2.4.3. Cálculo e Resultado:

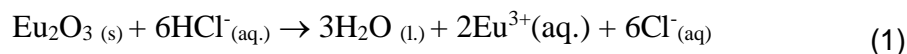
- a)  $V = (A \times 2) + 1$ , onde:

V = Teor de álcool (AEAC) na gasolina, e

A = aumento em volume da camada aquosa (álcool e água)

### b. Preparação do cloreto de $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Prepara-se uma suspensão aquosa do óxido de  $\text{Eu}^{3+}$  correspondente, sob aquecimento ( $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) e agitação com consequente dissolução em ácido clorídrico concentrado (conforme a equação 1). A adição do ácido é feita lentamente, gota a gota, até que uma pequena porção do óxido permaneça na suspensão, garantindo que não haja excesso do ácido em questão. Na sequência a solução é filtrada transferindo-a para uma cápsula de porcelana. Em seguida faz-se a evaporação da mesma em banho-maria. O cloreto de európio ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) obtido é armazenado em dessecador à vácuo para manter a amostra sob atmosfera com baixo teor de umidade. Utiliza-se cloreto de cálcio anidro como agente desidratante.



### c. Preparação do marcador, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$

Dissolve-se 6,67 g de benzoiltrifluoroacetona (HBTFa, 0,03 moles) em 75 mL de etanol 95%, adiciona-se à solução alcoólica 30 mL (0,03 moles) de hidróxido de amônio 1 M (até a solução atingir o  $\text{pH}=7.0$ ). À solução é adicionado, 0,01 mol de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (dissolvido em 120 mL de água). A mistura é deixada em repouso sob agitação por cerca de 2 horas, até que se forme um óleo, que posteriormente tornar-se um sólido. O sólido é filtrado, lavado com água e seco em dessecador a vácuo. O composto é recristalizado pela dissolução de 15 mL de acetona e em seguida mantida sob vácuo a temperatura ambiente. Uma vez seco o produto é lavado com pentano, a fim de retirar o excesso de agente quelante. Depois de obter o composto puro, o sólido é mantido em dessecador à vácuo até a completa secagem. O produto final apresenta uma cor branca em luz ambiente, porém, quando levado a uma lâmpada UV, é observada a emissão característica do Európio, figura 3. Os dados microanalíticos teóricos e práticos respectivamente para o arranjo proposto, são: %C= 43,22/ 43,20; %H=2,95/2.94 e %Eu=18,42/18,41 (de acordo com os valores teóricos com média de erros de 1%).

Figura 3. Aspecto do marcador desenvolvido em luz ambiente (a) e sob luz ultravioleta (b)



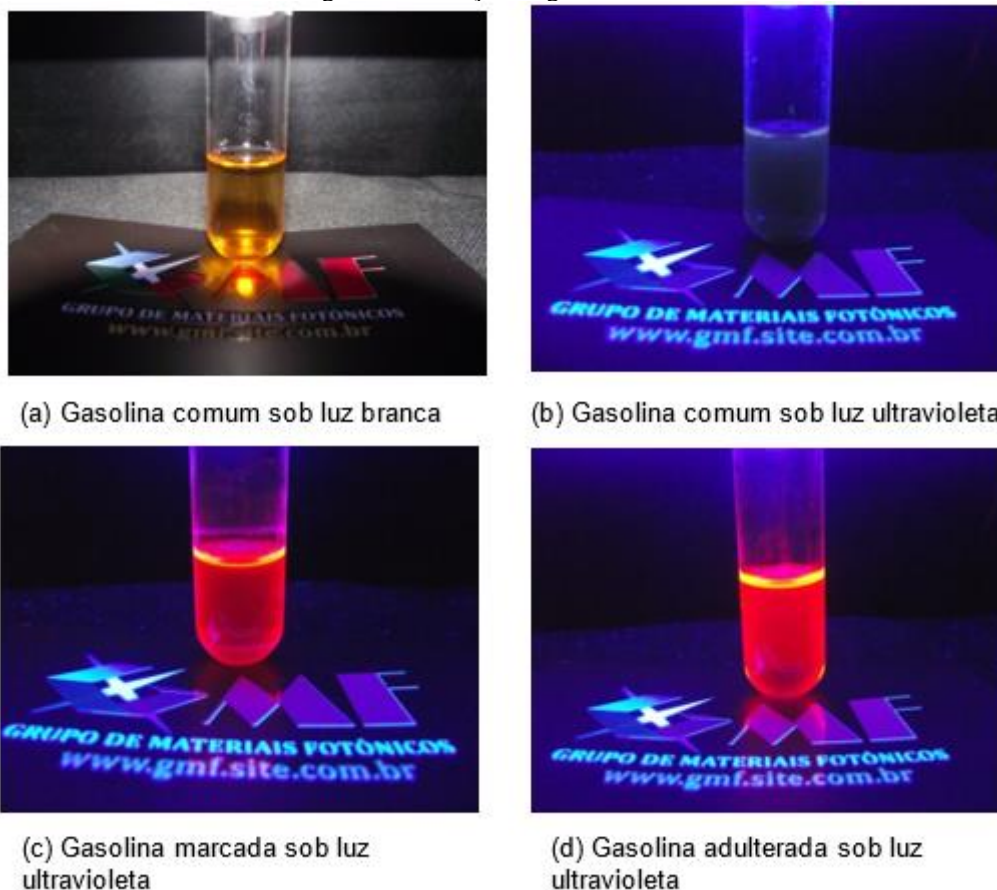
Fonte: autores.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### a. Atividade de campo

Durante a atividade de campo, verificou-se que todos os postos possuem os kits para realização do teste do teor de etanol na gasolina, no entanto, 33.33% dos postos visitados não possuem o kit em perfeito estado (fora de especificação). Em todos os postos os frentistas estavam parcialmente capacitados (cada estabelecimento possuía em média 10 funcionários). Quando solicitados a realizar o teste da proveta, os mesmos se opunham a realizá-lo. Se questionados se estavam cientes de como executar o teste, os frentistas rapidamente respondiam que apenas uma pessoa no posto estava capacitada a fazê-lo, e no caso não seria nenhum deles, e sim um superior, o gerente. Entretanto, os próprios gerentes não estavam qualificados a realizar o teste, uma vez que: a) não sabiam como explicar o que ocorria na reação de separação do álcool da gasolina; b) desconheciam por completo a metodologia preconizada em legislação vigente para a realização do teste da proveta. O teor de etanol médio nos seis postos de Amargosa foi de 24% o que mostra que o combustível está dentro dos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis com margem de erro de 1% pra mais ou para menos.

Figura 4. Marcação da gasolina comum



Fonte: autores

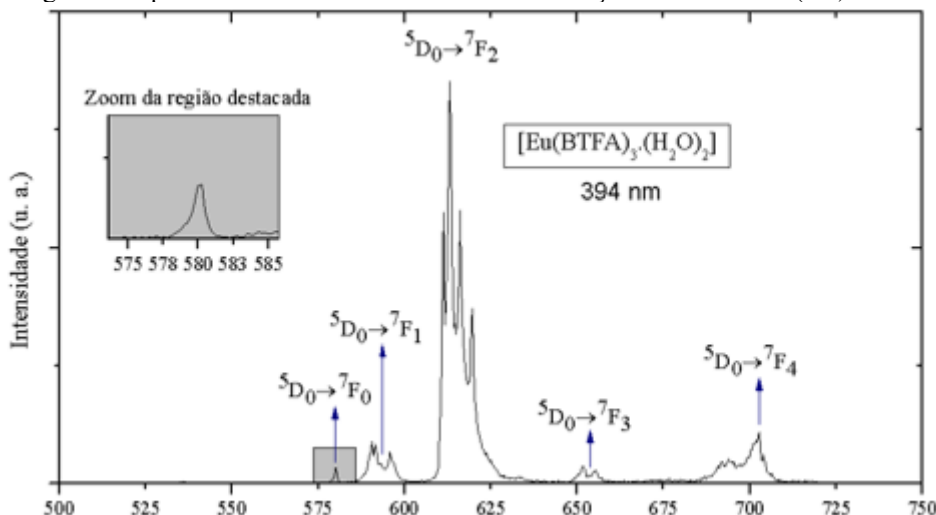
#### b. Análise espectral e aplicação do sistema na marcação de gasolina comum

Mediante alta estabilidade química e alta emissão do referido sistema sob radiação UV os testes de marcação de gasolina comum foram realizados com as amostras obtidas comercialmente e em seguida adulterando-as. Na marcação da gasolina comum o marcador mostrou-se eficiente (figura 4-c). No teste de adulteração da gasolina comum (figura 4-d), partiu-se do que é preconizado na legislação vigente (27% de etanol adicionado à gasolina nacional) e adicionou-se solvente do tipo etanol acima do permitido pela ANP, verificando-se a intensificação da emissão, devido à maior solubilidade do marcador em etanol. Os dados revelam a eficácia do efeito antena e a sensibilidade da marcação exercida pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  via sistema  $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$  nos combustíveis testados.

O espectro de emissão do marcador (figura 5), com excitação direta do  $\text{Eu}^{3+}$  (no nível  $^5\text{L}_6$ ) em torno de 394 nm, obtido a 77K, apresenta uma única linha de emissão na transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  em torno de 580 nm atribuída à existência de um único sítio de simetria em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , caracterizando pureza do material (já corroborado pelos

dados microanalíticos). Observa-se também a predominância das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~612 nm, com alta luminescência), sobre à  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (~585nm), o que mostra que o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa sítios sem centro de inversão e de baixa simetria ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ) (BRITO et al., 1999; BRITO et al, 1998).

Figura 5. Espectro de emissão do marcador sob excitação em  $\lambda=394$  nm ( $^5L_6$ ) a 77K



Fonte: autores.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estes dados constituem um ponto de partida do grupo de pesquisa de materiais fotônicos GMF - UFRB para o estudo da luminescência envolvendo marcadores coordenados ao metal central do tipo  $\text{Eu}^{3+}$ , o que possibilitará a concepção de um material mais eficiente quanto à transferência de energia ligante-metal com fins específicos. Os métodos espectroscópicos de detecção da adulteração têm como vantagens a sensibilidade, rapidez na realização, capacidade de analisar diversas amostras simultaneamente e facilidade de tratamento dos dados.

Durante a atividade de campo, ficou evidente que os frentistas não estão capacitados e desconhecem a legislação. Com isto pretende-se ampliar as áreas de análises para outras cidades vizinhas, bem como efetivar parceria com os donos de postos para treinamento e qualificação das equipes que atuam diretamente no abastecimento de postos locais, o que ampliará o padrão de qualidade do combustível ofertado ao cidadão na região.



**REFERÊNCIAS**

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução N° 9, DE 7.3.2007 (DOU 8.3.2007 Retificada DOU 9.3.2007).

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; CARVALHO, C. A. A. MENEZES, J. F. S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R. J. *Alloys Compd.*, 254, p. 275-277, 1998.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; SOUZA, L. R.; MENEZES, J. F. S.; CARVALHO, C. A. A. *J. Non-Cryst. Solids*, 247, 129, 1999.

BROWN, R. A. U.S. Patent 3 607 074. Esso Research and Engineering; Westfield; NJ, 1971.

CARNALL, W.T.; Crosswhite, H.; Crosswith, H.M.; "Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>" (Argonne National Laboratory Report, unnumbered, 1977).

COPERSUCAR, 2010; Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, Disponível em: [http://www.copersucar.com.br/produtos/por/alcool\\_etilico.asp](http://www.copersucar.com.br/produtos/por/alcool_etilico.asp). Acesso em 02 de março de 2013.

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. *Coord. Chem. Reviews*, 196, p.165, 2000.

EVANS, W.J.; *Adv. Organomet. Chem.*, 24, 131, 1985.

EVANS, W.J.; *Polyhedron*, 6, 803, 1987.

FAUSTINO, W. M. "Sobre os Processos de Transferência de Energia envolvendo Estados de Transferência de Carga Ligante-Metal em Complexos de íons Lantanídeos", Tese de Doutorado, DQF-UFPE, 2005.

FIGUEIREDO, M.K. K.; COSTA-FÉLIX, R. P. B.; MAGGI, L. E.; ALVARENGA, A. V.; ROMEIRO, G. A. Sensibility of hydrous ethanol adulteration detection using ultrasonic parameters validated in a metrological base. *Journal of Physics: Conference Series* 279, 2011.

GREENWOOD, N.M.; EARNSHAW, A.; "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Great Britain, 1984.

KELLER, J. L. U.S. Patent 4 141 692. Union Oil Company of California; Los Angeles CA, 1979.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. G.; ALVES, S.; FARIAS, F. S.; ANDRADE, A. V. M. *J. Lumin.* 75(3), 255, 1997.

MARKS, T.J.; *Prog. Inorg. Chem.*, 24, 51, 1978.

MENEZES, J. F. S.; Estudo Fotoluminescente de Tristenoiltrifluoroacetatos de Lantanídeos com Sulfóxidos, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1999.

MOELLER, T.; "The Chemistry of the Lanthanides", Pergamon Press, New York, 1975.  
OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, M. C. U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. Fuel 83, p. 917–923, 2004.

ORELUP, R. B. U.S. Patent 4 049 393. Morton-Norwich Products; Chicago; IL, 1977.  
PEARSON, R.G.; J.Am.Chem.Soc., 85, 3533, 1963.

PEARSON, R.G.; J.Chem.Educ., 45, 581, 1968.

ROMERO, F., 2008. Biocombustíveis, Disponível em: <[http://www.tnpetroleo.com.br/uploads/guia\\_estudante/06\\_Guia\\_do\\_Estudante\\_Biocombustiveis.pdf](http://www.tnpetroleo.com.br/uploads/guia_estudante/06_Guia_do_Estudante_Biocombustiveis.pdf)>. Acesso em: 02 de março de 2003.

SINDAÇUCAR, 2010; Sindicato da Indústria do Açúcar e do Álcool no Estado de Pernambuco. Disponível em: <<http://www.sindacucar.com.br/?acao=alcool>>. Acesso em 02 de março de 2013.

SINHA, S.P; Struct.Bonding, 25, 69, 1976.

TEIXEIRA, L. S.G.; OLIVEIRA, F. S.; SANTOS, H. C.; CORDEIRO, P. W.L.; ALMEIDA, S. Q. Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline. Fuel 87, p. 346–352, 2008.

THOMPSON, L.C.; "Complexes", in Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam, 3, 209, 1984.

WYBOURNE, B.G.; "Spectroscopic Properties of the Rare Earths", Interscience, New York, 1965.

YOUNGLESS, T. L.; SWANSIGER, J. T.; Mass Spectral Characterization of Petroleum Dyes, Tracers, and Additives; Analytical Chemistry Society, vol. 57; N.7; august; 1985.