

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de
emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma
indutivamente acoplado com introdução da amostra por
vaporização eletrotérmica**

Dissertação de mestrado

Eduardo Sidinei Chaves

Florianópolis

2008

Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica

Eduardo Sidinei Chaves

Orientadora: Profa. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan

Co-Orientador: Prof. Dr. Adilson J. Curtius

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química Analítica

Florianópolis

2008

Eduardo Sidinei Chaves

Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título **de Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2008

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Vera L. A. Frescura. Bascuñan
Orientadora

Prof. Dr. Adilson J. Curtius
Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
DQ-UFSC

Dr. Anderson Schwingel Ribeiro
DQ-PUC-Rio

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva
DQ-UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos professores Adilson José Curtius e Vera Lúcia A. Frescura Bascuñan pela orientação e também pela amizade, confiança e exemplo de competência, seriedade e ética.

Aos meus grandes amigos do laboratório de espectrometria atômica e massas: Daiane, Daiane Paula, Tatiane Maranhão, Tatiane Moura, Jessee, Ingrid, Alessandra, Fabíola, Mariana, Anderson, Jairo e Rennan pela amizade e o apoio durante esse período. Agradeço especialmente ao Fábio, Tatiana, Daniel e ao Luciano por todos os ensinamentos científicos e as valiosas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente pela amizade e companheirismo.

Ao TECPAR, pela amostras biodiesel em especial ao meu amigo Éder dos Santos por sua amizade e valiosas colaborações para o desenvolvimento deste trabalho.

Às pessoas especiais da minha vida, especialmente a minha família e a Klaiani, pelo constante incentivo, força e compreensão.

Agradeço em especial meus avós João Pedro e Maria Clara aos quais dedico este trabalho, por todo o seu afeto, carinho, educação, durante toda a minha vida.

Ao Departamento de Química da UFSC, especialmente aos amigos da secretaria de Pós-Graduação, Grace e Jadir, pela sempre pronta ajuda durante esse período.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, agradeço a Deus, pela minha existência e por todas as oportunidades a mim destinadas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Metais em óleos combustíveis.....	1
1.1.1. Diesel.....	1
1.1.2. Biodiesel.....	2
1.2. Preparo de amostras	4
1.3. Técnicas de análise.....	6
1.4. Espectrometria de absorção atômica.....	7
1.5. Espectrometria de emissão atômica.....	9
1.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	11
1.6.1. Interferências em ICP-MS.....	14
1.6.1.1. Interferências espectrais.....	14
1.6.1.2 Interferências não espectrais.....	14
1.6.2. Vaporização eletrotérmica.....	15
1.6.2.1. Modificadores/carreadores em ETV.....	18
1.6.3. Técnicas de calibração.....	19
2. OBJETIVO GERAL.....	21
2.1. Objetivos específicos.....	21
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1. Instrumentação.....	23
3.1.1 Espectrometria de emissão atômica com chama.....	23
3.1.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica.....	23
3.1.2.1 Seleção dos isótopos.....	24

3.1.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	26
3.1.4. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....	26
3.2. Materiais e reagentes.....	27
3.3. Amostras.....	27
3.4. Preparo das microemulsões.....	28
3.5. Preparo das emulsões.....	28
3.6. Determinações por ICP OES.....	29
3.7. Determinações por GF AAS.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Determinação de Na e K em biodiesel F AES e análise sob forma de microemulsão.....	31
4.1.1. Sistema de introdução de amostras e aquisição de dados.....	31
4.1.2. Estabilidade da microemulsão.....	30
4.1.3. Interferências.....	32
4.1.4. Volume de injeção da amostra.....	34
4.1.5. Parâmetros de mérito.....	34
4.1.6. Exatidão.....	36
4.2. Determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em diesel e biodiesel por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado após vaporização eletrotérmica.....	39
4.2.1. Efeito da massa de carreador.....	39
4.2.2. Otimização do programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico.....	40
4.2.3. Otimização da potência da radiofrequência.....	45
4.2.4. Otimização da vazão do gás carreador.....	46
4.2.5. Otimização da vazão interna do gás do ETV.....	47
4.2.6. Calibração.....	49
4.2.7. Exatidão do método.....	51
4.2.8. Aplicação analítica.....	52

5. CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistemas introdução da amostra no plasma (1) e o diagrama esquemático de um ICP-MS (2). As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol.⁴³ 12
- Figura 2.** Vaporizador eletrotérmico para acoplamento em ICP-MS: (A) Etapa de pré-tratamento, (B) Etapa de vaporização..... 17
- Figura 3.** Estabilidade para Na e K em: (-●-) microemulsão com biodiesel, (-■-) padrões aquosos contendo 0,2 mg L⁻¹ de Na e 0,5 mg L⁻¹ de K..... 32
- Figura 4.** Efeito do meio de preparo das amostras sobre as intensidades relativas (n=3) para Na (0,2 mg L⁻¹) e K (0,5 mg L⁻¹) em solução aquosa (□), em microemulsão (■) e n-propanol (■)..... 33
- Figura 5.** Intensidades de emissão para Na e K utilizando diferentes volumes de amostragem. Barras representam desvio padrão ± 1 (n=3)..... 34
- Figura 6.** Efeito da massa de Pd, utilizado como carreador no ETV, sobre as contagens normalizadas dos isótopos, ⁵⁹Co (-■-), ⁶³Cu (-●-), ⁵⁷Fe (-▲-), ⁵⁵Mn (-◆-), ⁶⁰Ni (-◆-) e ⁵¹V (-★-) em solução aquosa e emulsão contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni, V e 1,0 ng de Fe, e nas amostras de biodiesel e diesel aditivado emulsificadas. Temperaturas de pirólise de 500 °C e vaporização de 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 40
- Figura 7.** Curvas de pirólise para solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe, (-□-) sem Pd e (-■-) com 1,0 µg de Pd. Diesel aditivado emulsificado (-△-) sem Pd e (-▲-) com 1 µg de Pd. Temperatura de vaporização 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 43
- Figura 8.** Curvas de vaporização para solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe, (-□-) sem Pd e (-■-) com 1,0 µg de Pd. Diesel aditivado emulsificado, (-△-) sem Pd e (-▲-) com 1 µg de Pd. Temperatura de pirólise 800 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 44

- Figura 9.** Influência da potência da radiofrequência sobre as contagens normalizadas dos isótopos ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni e ^{51}V , solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe e para emulsão de diesel aditivado com 1,0 μg de Pd. Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 45
- Figura 10.** Influência da vazão do gás carreador sobre as contagens normalizadas dos isótopos ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni e ^{51}V , na emulsão de diesel aditivado com 1,0 μg de Pd. Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C. Vazão do gás interno: 0,15 L min^{-1} . Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 46
- Figura 11.** Influência da vazão do gás interno do ETV sobre as contagens normalizadas dos isótopos ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni e ^{51}V , em emulsão de diesel aditivado com 1,0 μg de Pd. Vazão do gás carreador de 0,95 L min^{-1} , Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem..... 48
- Figura 12.** Influência do meio da calibração sobre as contagens dos isótopos, em solução aquosa e solução aquosa emulsificada contendo 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co, Cu, Mn, Ni, V e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Fe. Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C..... 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS.....	25
Tabela 2. Programa de temperaturas do vaporizador eletrotérmico otimizado, para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel com análise sob forma de emulsão.....	26
Tabela 3. Parâmetros operacionais do GF AAS.....	27
Tabela 4. Programa de temperatura para determinação de Cu, Fe e Mn em diesel e biodiesel utilizando diluição direta em n-propanol por GF AAS..	30
Tabela 5. Parâmetros de mérito para determinação de Na e K em biodiesel por F AES com introdução da amostra por aspiração discreta (AD) e aspiração contínua (AC).....	35
Tabela 6. Concentração para Na e K ($\mu\text{g g}^{-1}$, media \pm intervalo de confiança para $n=3$) em amostras de biodiesel obtidas por F AES com introdução da amostra por aspiração discreta, aspiração contínua e por ICP OES.....	37
Tabela 7. Concentrações obtidas para Na ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de biodiesel, após a adição de 1 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, por F AES com aspiração contínua (AC) e com aspiração discreta (AD).....	37
Tabela 8. Concentrações obtidas para K ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de biodiesel, após a adição de 1 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, por F AES com aspiração contínua (AC) e com aspiração discreta (AD).....	38
Tabela 9. Parâmetros de mérito para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em biodiesel e diesel por ETV-ICP-MS, calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno.....	50
Tabela 10. Valores determinados e certificados para Ni, V e Co para a amostra de óleo combustível residual (NIST-1634c), calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno por ETV-ICP-MS.....	51
Tabela 11. Valores determinados (ng g^{-1}) para Cu, Fe e Mn por ETV-ICP-MS e GF AAS.....	52

Tabela 12. Resultados (ng g^{-1}) obtidos para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em biodiesel por ETV-ICP-MS, calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno e porcentagens de recuperação.....	53
Tabela 13. Resultados (ng g^{-1}) obtidos para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em diesel por ETV-ICP-MS, calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno e porcentagens de recuperação.....	54

Lista de abreviações

AC – Aspiração contínua

AD – Aspiração discreta

AAS - Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)

ETV - Vaporização eletrotérmica (Electrothermal vaporization)

ETV-ICP-MS - Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica (Electrothermal vaporization inductively plasma mass spectrometry)

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)

F AES - Espectrometria de emissão atômica com chama (Flame atomic emission spectrometry)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively plasma mass spectrometry)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (Inductively plasma optical emission spectrometry)

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

m/z – Razão massa/carga

OES- Espectrometria de emissão óptica (Optical emission spectrometry)

RSD – Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)

GC- Cromatografia gasosa (Gas chromatography)

PN – Nebulização pneumática (Pneumatic nebulization)

USN – Nebulização Ultrassônica (Ultrasonic nebulization)

FI – Injeção em fluxo (Flow injection)

HPLC – Cromatografia Líquida de alta resolução (High performance liquid chromatography)

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de metodologias para determinação de elementos traço em amostras de diesel e biodiesel, utilizando as técnicas de espectrometria de emissão atômica em chama (F AES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). As determinações de Na e K em biodiesel foram realizadas através da técnica de F AES com preparo da amostra sob a forma de microemulsão. As microemulsões foram compostas pela mistura de aproximadamente 0,5 g de biodiesel, 0,4 mL de solução de Cs 5% m/v, utilizado como supressor de ionização, 100 µL de HCl, e levadas para um volume final de 10 mL com n-propanol. Com a finalidade de minimizar a interferência não espectral de transporte, padrões inorgânicos, óleo base mineral e n-propanol formaram as microemulsões empregadas para a calibração. Foram avaliados dois sistemas de introdução da amostra com F AES: Aspiração Contínua (AC) e Aspiração Discreta (AD). A verificação da precisão e exatidão foi realizada através da comparação dos resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e testes de recuperação para todas as amostras analisadas. Os resultados foram concordantes com os obtidos por ICP OES considerando o teste *t* pareado, e os valores de recuperação situaram-se entre 83 e 120% para os dois sistemas de introdução de amostra avaliados. Ambos os sistemas de introdução de amostras apresentaram boa linearidade ($R^2 > 0,999$), limites de detecção (LD) inferiores a $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvios padrão relativos (RSD) menores que 7%, parâmetros estes adequados para as determinações de Na e K nas amostras de biodiesel.

As determinações de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel por ETV-ICP-MS foram realizadas utilizando a amostragem sob a forma de emulsão, sendo esta composta por 1,0 g da amostra (diesel ou biodiesel), 2,0 mL de Triton X-100 5% m/v, 0,5 mL de HNO₃ concentrado e água deionizada até o volume final de 10 mL. A otimização dos parâmetros instrumentais e as determinações foram realizadas nas razões massa/carga (*m/z*) dos isótopos ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁵⁷Fe, ⁶⁰Ni, ⁵⁵Mn e ⁵¹V, selecionados

em função das abundâncias relativas e redução de possíveis interferências. Os parâmetros otimizados incluem massa de carreador (1,0 μg de Pd, introduzido a cada medida), potência da radiofrequência (1100 W), vazão do gás carreador (0,95 L min^{-1}) e vazão interna do gás do vaporizador eletrotérmico (0,15 L min^{-1}), além do programa de temperatura para o vaporizador eletrotérmico. A exatidão do método foi verificada através da análise de uma amostra de referência (NIST 1634c) com valores de concentração certificados para Co, Ni e V, e também pela comparação de resultados obtidos através da análise por GF AAS para Cu, Fe e Mn, além de testes de recuperação. As determinações foram realizadas utilizando calibração externa com padrões aquosos e Rh (10 $\mu\text{g L}^{-1}$), adicionado em todas as emulsões das amostras e soluções de calibração, como padrão interno. Os resultados foram concordantes com os valores certificados para Co, Ni e V e com os valores obtidos para Cu, Fe e Mn através da técnica de GF AAS, considerando um nível de 95% de confiança. A metodologia apresentou RSD menores que 20%, valores de recuperação entre 80 e 120% e LD entre 0,3 ng g^{-1} e 3 ng g^{-1} obtidos para o Mn e Fe respectivamente, demonstrando a boa sensibilidade do método.

Abstract

In this work, the development of methodologies for the determination of elements in diesel and biodiesel samples, using flame atomic emission spectrometry (FAES) and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) is presented. The determination of Na and K in biodiesel was accomplished by FAES, with samples prepared as microemulsions. The microemulsion composition was defined by the mixture of approximately 0.5 g of biodiesel, 0.4 mL of a 5% m/v Cs solution, used as ionization suppressor, and 100 μ L of HCl and the volume of 10 mL were made up with n-propanol. With the purpose of minimizing the non spectral transport interference, calibration was performed with inorganic standards prepared in a mixture of mineral base oil and n-propanol. Two sample introduction systems have been evaluated for FAES: continuous aspiration (AC) and discrete aspiration (AD). The verification of precision and accuracy was accomplished by means of comparison of the results with those obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and by recovery tests for all the analyzed samples. The results were in good agreement with those obtained by ICP OES considering the paired t-test, and the recovery values between 83 and 120% were obtained for the two sample introduction systems evaluated. Both sample introduction systems presented good linearity ($R^2 > 0,999$), detection limits (LD) below $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ and relative standard deviations (RSD) smaller than 7%, which are adequate parameters for the determination of Na and K in the biodiesel samples.

The determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS was accomplished using sample introduction as emulsions, composed by 1.0 g of the sample (diesel or biodiesel), 2.0 mL of 5% m/v Triton X-100, 0.5 mL of concentrated HNO_3 and deionized water up to the final volume of 10 mL. The optimization of the instrumental parameters and the determination were performed monitoring the ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{55}Mn and ^{51}V isotopes, selected based on their relative abundances and on the reduction of potential interferences. The optimized parameters include carrier mass (1.0 μg of Pd, introduced to each measure),

radiofrequency power (1100 W), carrier gas flow rate (0.95 L min^{-1}) and internal gas flow rate of the electrothermal vaporizer (0.15 L min^{-1}), as well as the temperature program for the electrothermal vaporizer. The accuracy of the method was verified by means of the analysis of a reference sample (NIST 1634c) with certified concentration values for Co, Ni and V, and also by comparison of results obtained with data from graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) for Cu, Fe and Mn. Recovery tests have also been performed. The determination was carried out using external calibration against aqueous standards and Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), added in all the sample emulsions and calibration solutions, as an internal standard. The results were in good agreement with the certified values for Co, Ni and V and with the values obtained for Cu, Fe and Mn using GF AAS, considering a 95% confidence level. The methodology resulted in RSD lower than 20%, recovery values between 80 and 120% and LD among $0,3 \text{ ng g}^{-1}$ and 3 ng g^{-1} obtained respectively for Mn and Fe, demonstrating the good sensitivity of the proposed method.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Metais em óleos combustíveis

1.1.1. Diesel

O diesel é um combustível fóssil constituído de uma mistura de compostos derivados do petróleo chamados de destilados médios, sendo que estes compostos situam-se entre as frações mais pesadas que a gasolina e mais leves que os óleos lubrificantes. O diesel é constituído basicamente de hidrocarbonetos com cadeias contendo de 10 a 24 átomos de carbono.^{1,2} Entretanto, podem estar presentes também hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos, os quais podem ser destilados eventualmente na mesma faixa de temperatura do diesel (160 a 410 °C). Estes combustíveis também apresentam teor de enxofre entre 0,1 e 0,5% m/v.²

Muitos elementos metálicos ocorrem naturalmente no petróleo e conseqüentemente em seus derivados, como a gasolina, o diesel e os óleos lubrificantes, ou também podem ser incorporados durante as etapas de processamento do produto, através do contato com os equipamentos utilizados durante o refino ou destilação, estocagem e transporte. Alguns elementos metálicos podem ser adicionados sob a forma orgânica, melhorando as características do combustível e desempenho do motor.³ Entretanto, com exceção dos aditivos específicos para melhorar as características do combustível, a presença de metais nos combustíveis é indesejável, mesmo em baixas concentrações.⁴ A concentração de elementos como Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Mg, Mo, Pb, Ti, Si, Sb e Sn em amostras de óleo pode ser um indicador de qualidade e do desgaste das partes metálicas de motores e turbinas.⁵

Os componentes do motor sofrem um contínuo desgaste em condições normais de operação, estes podem ser físicos (fricção entre as partes metálicas, alta temperatura e pressão) ou químicos (corrosão). O desgaste químico também pode estar relacionado com as espécies organometálicas solúveis.⁶ Além disso, a combustão de óleos, principalmente os derivados do petróleo, pode emitir para o ambiente uma

série de metais. Wang e colaboradores ⁷ estudaram o conteúdo de metais emitidos por veículos com motores a diesel em Taiwan. Eles constataram que na combustão eram emitidos para atmosfera metais como Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe, V, Zn, Sb, Al e Ti, entre outros. A presença de espécies metálicas no combustível reduz a eficiência dos reatores catalíticos no sistema de escape, aumentando a emissão de gases.⁴ No caso do diesel, gasolina, nafta e querosene a presença de espécies contendo Cu, Fe e Ni entre outros, pode ocasionar a catalise de reações de oxidação que diminuem a estabilidade térmica do combustível. Níquel e V podem ocasionar falhas nos motores causando sérios problemas mecânicos.⁸ Sendo assim, a quantificação de metais nos combustíveis torna-se indispensável para controlar a qualidade dos mesmos e a poluição atmosférica.

1.1.2. Biodiesel

A grande demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição relacionados ao grande consumo de combustíveis derivados do petróleo têm impulsionado a necessidade do desenvolvimento de fontes de energia que sejam renováveis e que resultem em um menor impacto ambiental.⁹ Os derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel, são as maiores fontes de emissão dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Além disso, a extração indiscriminada e o alto consumo de combustíveis fósseis têm ocasionado uma redução significativa nas fontes disponíveis destes combustíveis. Com isso, vários biocombustíveis são produzidos a partir de fontes renováveis de energia. Entre estes pode-se citar a biomassa, o biogás, o álcool, os óleos vegetais e o biodiesel.¹⁰

Produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, o biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e que tem como característica a baixa emissão de poluentes.¹¹ O processo de produção envolve a transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, catalisada geralmente por um ácido ou base forte em meio alcoólico, originando alquil ésteres derivados dos ácidos graxos e a glicerina como subproduto.¹²⁻

¹⁴ Os óleos e gorduras vegetais e animais são constituídos de moléculas de

triacilglicerídeos, os quais são compostos de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de éster a uma molécula de glicerol.⁸

Na definição adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel: “biodiesel é o combustível obtido pela mistura, em diferentes proporções, de diesel e alquil ésteres de óleos vegetais ou gordura animal”.¹⁵ Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução nº 42 de 24/11/2004, é definido como biodiesel (B100) o combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gordura animal, e biodiesel (B-2) o combustível comercial composto por 98% em volume de óleo diesel e 2% em volume de biodiesel (B100).¹⁵

A presença de elementos como o Na ou K podem ocasionar a formação de sabões insolúveis levando a formação de depósitos nos filtros dos veículos.¹⁶ Sendo assim, o monitoramento das quantidades de Na o K no biodiesel torna-se especialmente importante, uma vez que os hidróxidos destes elementos são utilizados como catalisadores durante o processo de transesterificação na produção do biodiesel. A concentração máxima no biodiesel, estabelecida pela ANP, para Na + K é de 10 mg kg⁻¹.¹⁵ Sendo assim, o controle da concentração dos elementos metálicos presentes, no biodiesel é oportuno, tanto do ponto de vista ambiental como para o bom funcionamento do motor.

Estudos empregando a espectrometria de absorção atômica (AAS) para quantificação de elementos metálicos em amostras de óleos lubrificantes e biodiesel já foram realizados.^{5, 10} Os resultados indicam que o biodiesel reduz o desgaste das partes do motor em função da redução da quantidade de resíduos metálicos, tais como Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, presentes principalmente nos óleos lubrificantes.¹⁰ Entretanto, a presença de altas concentrações de metais nos combustíveis, também promover a corrosão das partes do motor e ocasionar a decomposição do combustível.³

1.2. Preparo de amostras

O preparo de amostras viscosas e complexas, tais como amostras de combustíveis, não é uma tarefa simples, uma vez que a amostra deve ser convertida para uma forma compatível com o instrumento utilizado e possibilite o emprego de uma calibração simples e eficiente. Primeiramente, essas amostras orgânicas podem resultar em grandes dificuldades quando a sua análise é direta, devido à complexidade da matriz e ao seu alto teor carbônico. Em segundo, está a escolha dos padrões de calibração. Tradicionalmente, são usados padrões organometálicos dissolvidos em óleos purificados, compensando assim os efeitos da matriz e permitindo uma calibração direta. Entretanto, estes padrões orgânicos são relativamente dispendiosos, difíceis de preparar e as concentrações especificadas não são muito confiáveis devido à instabilidade das soluções orgânicas, seja pelo efeito da evaporação do solvente e ou deposição do metal nas paredes dos frascos de estocagem.⁶

Muitas técnicas analíticas necessitam de um pré-tratamento da amostra. A digestão ácida de amostras de óleo tem sido utilizada para destruir a matéria orgânica e solubilizar o analito que pode estar presente sob a forma de partículas metálicas, além disso, converter as espécies presentes, como as organometálicas, em íons metálicos. Em muitos casos, estes métodos são longos, tediosos, envolvem muitas etapas e, conseqüentemente, aumentam os riscos de contaminação e perda do analito.¹⁷

Metodologias que permitam o uso de padrões inorgânicos para a calibração, necessitam de otimizações em função do preparo da amostra e da técnica empregada para determinação. Uma estratégia para amostras orgânicas líquidas imiscíveis em água é a modificação da matriz da amostra pela formação de microemulsões ou emulsões. Na microemulsão a fase hidrofóbica é uniformemente dispersa na fase aquosa como microgotículas estabilizadas nas micelas ou em vesículas criadas pela adição de um surfactante (moléculas anfifílicas). Uma alternativa é o uso de microemulsões sem o uso de surfactante. Nestas, um co-solvente é responsável pela homogeneidade do sistema, ligando a fase aquosa à fase orgânica. Uma solução homogênea de três componentes é formada com proporções adequadas de cada

composto utilizado. A diluição e a dispersão das amostras orgânicas com o uso deste tipo de microemulsão torna possível o uso de padrões inorgânicos na calibração.¹⁸ Uma emulsão difere de uma microemulsão devido às características físico-químicas e em relação ao tamanho das gotículas, sendo que as microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes.^{17,19}

A emulsificação direta do óleo com o surfactante propicia rapidez no preparo das amostras, já que não necessita da destruição completa da matriz orgânica. A dispersão uniforme do óleo na fase aquosa reduz a viscosidade e o conteúdo orgânico da amostra em solução, tornando as propriedades da emulsão similares às de soluções aquosas.⁵

Uma emulsão é um sistema heterogêneo composto por duas fases líquidas, na qual uma substância orgânica encontra-se finamente dispersa, na forma de microgotículas, na fase aquosa. Estes sistemas são formados através de processos mecânicos, como agitação, desde que os líquidos não sejam miscíveis entre si ou tenham solubilidade limitada, e que resulte em um sistema de baixa estabilidade, o qual pode ter sua estabilidade aumentada com o uso de aditivos, tais como os surfactantes.¹⁸ As emulsões são classificadas considerando a natureza da fase que encontra-se dispersa e o meio de dispersão. Se a fase dispersa apresenta caráter apolar e o meio de dispersão é polar, estas são chamadas de emulsões óleo em água (o/w), por outro lado, se a fase dispersa é polar e o meio de dispersão apolar a emulsão é do tipo água em óleo (w/o). Entretanto alguns casos podem ocorrer de o meio disperso e o dispersante apresentem caráter polar.²⁰

A determinação de Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Sn em amostras de gasolina por ETV-ICP-MS usando emulsão e calibração externa tem sido utilizada, com muitas vantagens sobre a análise direta de amostras orgânicas, entre elas a possibilidade de utilizar padrões inorgânicos para calibração e a redução do poder de corrosão da amostra. Normalmente, a baixa concentração de analitos na gasolina e em óleos combustíveis, aliada à diluição devida ao preparo das emulsões, requer a utilização de técnicas analíticas sensíveis e seletivas.^{3,19}

1.3. Técnicas de análise

A espectrometria emissão atômica em chama (F AES) é uma técnica simples e de baixo custo, geralmente utilizada para determinação de Ca, K, Li e Na em diversos tipos de amostras.^{21,22} Com relação às amostras orgânicas, Nowka²³ propôs uma metodologia para a determinação de Na e K em biodiesel por F AES utilizando diluição direta da amostra com querosene. Várias outras técnicas utilizadas para determinação de metais em amostras orgânicas têm sido reportadas na literatura^{17,18,24}.

A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) têm sido empregada para determinação de cromonaftanato em amostras de gasolina,²⁴ na especificação de compostos de chumbo²⁵ e, utilizando amostragem sob forma de microemulsão, para determinação de Na e K em biodiesel.¹⁶ A F AAS também tem sido utilizada nos métodos propostos pela Universal Oil Products Company (UOP) para determinação de Fe, Ni, V, Cu, Na e K, utilizando digestão das amostras com ácido sulfúrico e oxidação em forno mufla.²⁶

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem sido utilizada com sucesso, devido a sua alta sensibilidade e à capacidade de eliminação da matriz através de um programa de temperatura. A GF AAS vem sendo empregada na determinação de Ag em óleos lubrificantes,⁶ traços de Sb, As e Se em gasolina e querosene,¹⁸ Ni e V em óleos combustíveis e nafta,²⁷ e também Ni e Pb em gasolina e diesel.²⁸ A formação de emulsões ou microemulsões de óleo em água é uma boa alternativa para GF AAS, com a vantagem de possibilitar o uso de padrões inorgânicos para a calibração.²⁹

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) oferece vantagens como a capacidade de detecção multielementar. Esta é utilizada para determinação de metais em matrizes como biodiesel e em óleos crus, combustível, diesel e óleo comestível, utilizando amostra na forma de emulsão e/ou microemulsão e, no caso do biodiesel, por diluição direta com etanol.³⁰⁻³³

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é amplamente utilizada para análise de amostras orgânicas, principalmente devido aos baixos limites de detecção obtidos com esta técnica. Woods e Fryer³⁴ propuseram a análise direta de vários metais em biodiesel por ICP-MS equipado com célula de reação, utilizando diluição direta em querosene, oxigênio como gás auxiliar e padronização interna. Entretanto, esse procedimento requer a utilização de padrões orgânicos de calibração e a utilização de gás auxiliar o que torna o método mais laborioso e caro. A análise de amostras orgânicas, principalmente gasolina e óleo vegetal, têm sido realizada com sucesso por ICP-MS com amostra sob a forma de emulsão e com auxílio da vaporização eletrotérmica (ETV).^{3, 17, 19}

1.4. Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) proporciona alta seletividade com poucas interferências, pois utiliza fontes de radiação específicas para cada elemento. Estas fontes são as lâmpadas de cátodo oco ou as lâmpadas de eletrodos sem descarga. Os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam como atomizador a chama (F AAS), que ainda hoje são fabricados e comumente utilizados em análises devido à sua robustez, precisão e baixo custo em relação à sua aquisição e manutenção. Nestes aparelhos, a amostra é aspirada formando um aerossol que é transportado até a chama, a qual tem como principal função a produção dos átomos livres no estado gasoso. Estes átomos absorvem a radiação emitida pela fonte específica, que atravessa o atomizador. A quantificação baseia-se na medida da atenuação dessa radiação (absorvância), que é proporcional à quantidade do elemento no caminho óptico. A concentração do analito na amostra é obtida por comparação com as adsorvâncias resultantes de soluções de calibração, obedecendo aos princípios da lei de Lambert-Beer.^{35,36}

A técnica de F AAS é hoje amplamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço. A F AAS alia a simplicidade ao baixo custo, sendo estes dois, os principais responsáveis pela “popularização” desta técnica, utilizada hoje

nas mais diversas áreas. Porém, a técnica de calibração, requer atenção especial, pois a F AAS está sujeita a algumas interferências não espectrais, podendo resultar em medidas errôneas.^{37, 38}

A utilização de um forno de grafite como atomizador no espectrômetro de absorção atômica deu origem à GF AAS. Em GF AAS, a amostra é introduzida em um tubo de grafite, através de um orifício, com auxílio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. Uma vez no interior do tubo de grafite, a amostra é submetida a um programa de temperatura para eliminação da matriz e posterior atomização. Geralmente este programa inclui três etapas fundamentais: a primeira, uma etapa de secagem para eliminação dos solventes, a segunda consiste na pirólise, na qual a matriz é eliminada e a terceira é a etapa de atomização, para a produção dos átomos livres no estado vapor. Além disso, etapas complementares, como a limpeza do forno e o resfriamento são freqüentemente necessárias a fim de eliminar resíduos e minimizar efeitos de memória.³⁵

A GF AAS proporciona uma alta sensibilidade, sendo esta superior à obtida com atomização em chama em até três ordens de magnitude, pois toda a amostra introduzida no tubo é utilizada para propósitos analíticos e o tempo de residência é superior. Na atomização em chama, apenas de 2 a 5% da amostra aspirada chega ao atomizador, sendo a maior parte da amostra aspirada descartada para o dreno do nebulizador. O tempo de residência dos átomos livres no caminho óptico é menor devido ao caráter dinâmico da chama, resultado em uma menor sensibilidade. Na técnica de GF AAS, uma pequena quantidade de amostra é requerida (5 - 50 µL). Além disso, possibilita a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica, sólidos dissolvidos, suspensões e amostras sólidas, uma vez que a matriz da amostra pode ser separada e/ou eliminada, antes da etapa de atomização do analito.³⁶

A técnica de AAS já existe há aproximadamente meio século e é uma técnica bastante utilizada em análises de rotina. Ultimamente, no sentido de aprimorá-la e contornar algumas desvantagens, como por exemplo, a necessidade de se ter uma lâmpada para cada elemento a ser determinado e a ocorrência de algumas

interferências não facilmente eliminadas. Desenvolveu-se a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).³⁷

Uma lâmpada de xenônio formada por eletrodos de tungstênio em uma atmosfera de xenônio a alta pressão, aos quais é aplicada uma corrente contínua que produz um arco de emissão de alta temperatura (aproximadamente 10000 K) e pequena dimensão (150 μm), chamado *hot spot*, emitindo radiação de alta intensidade na região do UV-visível. A radiação transmitida é novamente focalizada e entra em um monocromador *double-echelle* através de uma fenda. Esse equipamento permite a cobertura de uma faixa espectral de 190 a 900 nm, com largura da linha espectral de 1,8 a 8,6 pm. Com essa nova configuração, é possível obter-se uma técnica robusta com diversas vantagens, entre elas a melhora na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte, e também a possibilidade de se usar linhas secundárias, que normalmente são pouco intensas quando se utiliza lâmpadas monoelementares (HCL e EDL). Da mesma forma, elementos para os quais não existem lâmpadas monoelementares, como o caso de elementos radioativos, por exemplo, podem ser determinados por HR-CS AAS. Além disso, informações a respeito de interferências espectrais podem ser obtidas, pois o detector permite a visualização do espectro nas vizinhanças da linha analítica de interesse e, dessa forma, também, a correção do fundo, simultaneamente à determinação. A técnica possibilita o armazenamento no *software* de informações de espectros de referência, como por exemplo espectros de possíveis interferentes, para poderem ser posteriormente subtraídos dos espectros de amostras, fazendo, assim, a correção do fundo sobre a linha analítica. Além disso, a utilização de um detector bidimensional permite a determinação multielementar simultânea, o que representa uma revolução em absorção atômica.³⁷

1.5. Espectrometria de emissão atômica

A emissão atômica é definida como o processo no qual os átomos, excitados, perdem energia pela emissão de fótons com frequência característica. Esta pode ser utilizada para identificar os elementos presentes em uma amostra, por que os

comprimentos de onda dos fótons emitidos são específicos para cada elemento. A quantificação de um elemento é possível através da espectrometria de emissão óptica (OES), pois a intensidade de emissão, em determinadas condições, é proporcional à quantidade do elemento na amostra. A emissão de outros elementos presentes na amostra e sinais de fundo podem eventualmente causar interferência espectral sobre o sinal do analito.³⁹

Uma faixa de emissão para espectros de átomos e íons é conhecida. A faixa analítica compreende comprimentos de onda desde 160 nm até 850 nm aproximadamente. A escolha do comprimento de onda depende das condições de excitação, das possíveis interferências e da razão sinal/ruído.³⁹

As fontes de emissão podem ser caracterizadas em função de suas reservas de energia, temperatura e região de observação. Arcos, plasmas e descarga incandescente utilizam potencial elétrico, diretamente ou combinado à indução ou capacitância, para excitar espécies neutras e íons. A chama utiliza potencial químico de reações para geração ou excitação de várias espécies.³⁹

A F AES é a técnica mais usual, principalmente para análise de amostras líquidas ou digeridas. A introdução da amostra é realizada através de um sistema de nebulização. Apresenta ainda uma boa sensibilidade, principalmente para determinação de metais alcalinos.^{39,40} Em F AES, de forma geral, chamas com altas temperaturas, especialmente a chama de óxido nitroso/acetileno, proporcionam melhores limites de detecção devido à maior eficiência da atomização e excitação. Entretanto, devido à competição entre a ionização e a excitação atômica, a determinação de metais alcalinos é preferencialmente realizada em chamas com temperaturas menores, tais como ar/acetileno.³⁹ Interferências espectrais e não espectrais são possíveis na F AES, no entanto estas podem ser minimizadas ou corrigidas. Essas interferências são detectadas através da análise de padrões de referência, avaliando os erros e os efeitos dos componentes da matriz sobre o sinal analítico. A correção das interferências pode ser realizada através de técnicas como a simulação de matriz, ou a escolha de uma outra linha analítica. A interferência resultante da ionização é freqüentemente

minimizada através da adição, em excesso, de um elemento facilmente ionizável, tal como o céσιο, utilizado como supressor de ionização.³⁹

A técnica de ICP OES utiliza o plasma como fonte de excitação. O plasma normalmente é formado pela ionização parcial de um gás, geralmente o argônio, em um campo magnético oscilante produzido e mantido por uma fonte de radiofrequência. Este estado parcial de ionização, induzido pelo campo magnético, ocasiona um aquecimento ôhmico proporcionando temperaturas de até 10000 °C.⁴¹ A alta temperatura e a atmosfera inerte do argônio no plasma minimizam as interferências não espectrais, melhorando a sensibilidade, precisão e a exatidão da técnica. A grande vantagem da ICP OES é a possibilidade de análises multielementares para uma ampla faixa de concentração com limites de detecção geralmente na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, a introdução das amostras é realizada, principalmente, sob a forma líquida e como soluções aquosas.⁴²

1.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP-MS tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar seqüencial rápida aliada à alta sensibilidade. A técnica combina a alta energia do plasma com o quadrupolo do espectrômetro de massa, na configuração mais usual, obtendo-se assim um analisador isotópico e elementar em um mesmo instrumento, no final cerca de 90% dos elementos podem ser determinados com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando a nebulização pneumática.

A Figura 1 mostra uma fonte de plasma, responsável pela geração dos íons, acoplada a um espectrômetro de massa e o interfaceamento com várias outras técnicas de introdução de amostras.

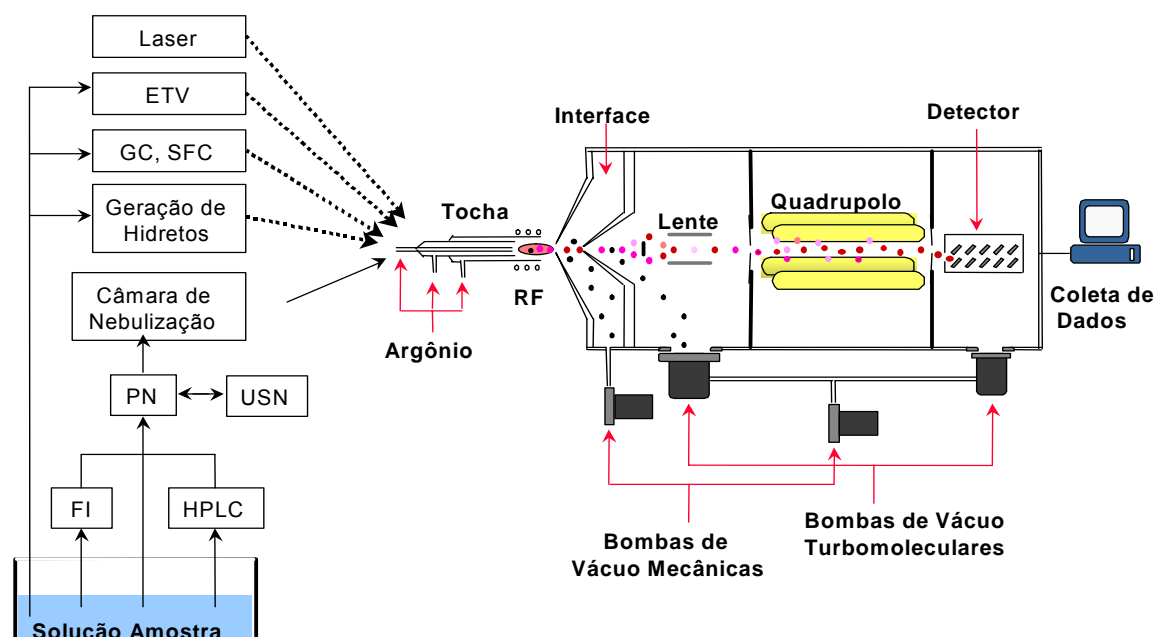


Figura 1. Sistemas introdução da amostra no plasma (1) e o diagrama esquemático de um ICP-MS (2). As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol.⁴⁴

Os principais sistemas para interfaceamento com ICP-MS são a vaporização eletrotérmica (ETV), a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), a geração química de vapor (CVG), a ablação a laser (LA) e a análise por injeção em fluxo (FI).⁴³

O plasma é formado por um gás ionizado e elétrons livres, gerados por descarga elétrica e mantidos por uma bobina de radiofreqüência que produz um campo eletromagnético. A amostra é introduzida na tocha, à pressão atmosférica, junto com o fluxo de gás (normalmente o argônio), onde é formado o plasma. As amostras são normalmente aspiradas sob a forma de solução líquida e introduzidas no plasma como um fino aerossol. No ambiente do plasma, a alta temperatura ocasiona a vaporização, decomposição, atomização, excitação e a ionização dos átomos do analito (A), predominantemente como íons monovalentes (A^+).⁴³

Os íons produzidos dessa forma são amostrados e direcionados para o espectrômetro de massa através de uma interface. O ambiente nesta interface apresenta um vácuo na ordem de 10^{-3} atm, e a amostragem e transporte dos íons se

dão pela diferença de pressão, uma vez que na região do plasma a pressão é atmosférica. O feixe iônico entra na interface através do orifício do cone amostrador, que tem aproximadamente 1 mm de diâmetro, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente, e também parte dos íons positivos são eliminados do sistema pelas bombas responsáveis pelo vácuo. Os íons positivos passam para a região de alto vácuo do quadrupolo (10^{-6} atm) através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde na seqüência o feixe iônico é colimado por lentes iônicas e direcionado para o analisador de massa neste caso um quadrupolo. Na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, está posicionado o parador de fótons, que é uma barreira física de pequena dimensão com o objetivo de impedir que os fótons atinjam e causem danos ao detector.^{43,44}

O quadrupolo é formado por quatro hastes metálicas, às quais são aplicados campos eletromagnéticos. No quadrupolo, a trajetória percorrida pelos íons é determinada pela razão massa/carga (m/z), dependendo das voltagens elétrica e magnética aplicadas a cada par de cilindros. A cada combinação de voltagens de corrente contínua, com potenciais de radiofrequência aplicados a cada par de cilindros opostos, íons de determinada razão m/z passam livremente pelo quadrupolo, sendo finalmente direcionados para o detector, e sua quantidade gera um sinal elétrico proporcional à quantidade dos íons que alcançam o detector.^{43,45}

Diversos parâmetros devem ser otimizados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles, estão a vazão do gás nebulizador geralmente argônio e a potência de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético aplicado à tocha, além da posição no plasma onde é feita a amostragem dos íons. Esses parâmetros definem, no plasma, uma distribuição espacial de temperatura e, conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, tais como íons bivalentes (A^{++}) e íons óxidos (AO^+).^{43,45}

1.6.1. Interferências em ICP-MS

Uma interferência é um efeito que faz com que o analito tenha comportamento diferente na amostra e nas soluções de calibração. Os íons formados no plasma podem se recombinar entre si, com íons provenientes da atmosfera e/ou com o próprio argônio gerando íons poliatômicos, e com isso produzindo espécies poliatômicas, podendo ocasionar interferências.⁴⁶ As interferências em ICP-MS são classificadas em espectrais e não espectrais.

1.6.1.1. Interferências espectrais

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal do analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão m/z de interesse. Assim essa interferência ocorre quando há uma sobreposição espectral de alguma espécie iônica com o analito, ou seja, qualquer forma iônica que apresente a mesma m/z que o analito caracteriza uma interferência espectral. Esse tipo de interferência pode distinguir-se em sobreposição isobárica, íons poliatômicos, íons de óxidos refratários e íons de carga dupla.⁴⁷

As interferências isobáricas e por íons poliatômicos são bem conhecidas, e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, pela utilização de equações de correção ou ainda por formas alternativas de introdução da amostra. As interferências devidas a óxidos e íons de dupla carga são normalmente controladas pela otimização das condições operacionais (*daily performance*), tais como potência da radiofrequência do plasma e vazão do gás nebulizador, que definem a temperatura e a posição de amostragem dos íons no plasma.^{43,46}

1.6.1.2. Interferências não espectrais

Esse tipo de interferência ocorre durante a análise, em alguma etapa do processo, desde a introdução da amostra até a chegada dos analitos no detector, e está, muitas

vezes, diretamente relacionada com concomitantes da matriz da amostra. São geralmente divididas em efeitos físicos e supressão ou aumento de sinal do analito.^{42,46} Essa interferência é caracterizada pela redução ou aumento do sinal do analito devido a fatores como a influência do transporte da amostra, ionização no plasma e extração dos íons. Estes são diretamente influenciados pela composição e concentração dos concomitantes da amostra.⁴⁷

As interferências não espectrais podem ser minimizadas através de uma diluição da amostra, o que nem sempre é satisfatório, uma vez que resulta em diluição também do analito. A escolha de uma técnica de calibração adequada pode minimizar e/ou compensar as interferências não espectrais, mas não as interferências espectrais.^{43,47}

1.6.2. Vaporização eletrotérmica

A análise de amostras orgânicas por ICP-MS requer muitas vezes procedimentos específicos e alguns ajustes dos parâmetros experimentais, uma vez que a introdução de compostos orgânicos no plasma necessita alta energia para a dissociação das moléculas, podendo resultar na instabilidade ou extinção do plasma.¹⁹ O carbono que não é totalmente eliminado, pode formar depósitos nos cones e na lente iônica, podendo ocasionar uma redução progressiva na sensibilidade da análise. Além disso, os nebulizadores pneumáticos normalmente utilizados proporcionam uma baixa eficiência de introdução da amostra no plasma (1 - 2%), e necessitam que uma relativamente grande quantidade de amostra seja usada. Estas limitações podem ser minimizadas com a utilização do vaporizador eletrotérmico (ETV) para introdução da amostra no plasma.¹⁹ A vaporização eletrotérmica tem sido utilizada para introdução de amostras líquidas e sólidas na forma de um aerossol seco no plasma.⁴⁸

A técnica de ETV acoplada com ICP-MS (ETV-ICP-MS) possibilita a separação da matriz através de um programa de temperatura / tempo em um vaporizador eletrotérmico, mostrado na Figura 2, sendo os analitos vaporizados e transportados para o plasma, resultando na redução de interferências.⁴⁹ A utilização do ETV também reduz a quantidade de solventes, ácidos e componentes voláteis da amostra que

chegam ao plasma e, conseqüentemente, as quantidades de nitrogênio e oxigênio, os quais são responsáveis por muitas interferências.³

O ETV requer uma pequena alíquota de amostra (de 10 a 50 μL) que é introduzida no tubo de grafite. Em seguida, é submetida a um programa de temperatura/tempo, composto de etapas de secagem pirólise, vaporização e limpeza. Na etapa de vaporização a temperatura se eleva, normalmente, acima de 2000 °C, resultando em um vapor contendo os analitos, que são transportados para o ICP para ionização e posterior detecção.⁵⁰

No ETV, durante as etapas de secagem e pirólise o orifício de introdução da amostra permanece aberto, o fluxo de argônio entra pelas extremidades do tubo, purgando os vapores indesejáveis para fora do vaporizador e o fluxo do gás carreador (argônio) é direcionado diretamente para o ICP, sem passar pelo tubo de grafite, conforme mostra a Figura 2 (A). Antes da etapa de vaporização, é incluída uma etapa de resfriamento, garantindo uma máxima rampa de aquecimento minimizando os efeitos de condensação. Além disso, permite que a ponteira de grafite feche o tubo de grafite, sem sofrer variação brusca de temperatura. O fluxo do gás carreador é invertido automaticamente, por uma válvula, somando-se ao gás do ETV (Figura 2 B). O tubo é aquecido até a temperatura de vaporização dos analitos, que são então transportados para o plasma.⁴⁴

Entre as limitações da ETV para introdução de amostra no plasma pode-se citar o sinal transiente gerado pelo sistema, devido à introdução de uma quantidade discreta de amostra. O pequeno tempo que o analito permanece no plasma, e o modo seqüencial de operação do quadrupolo restringem a quantidade de isótopos que podem ser analisados no mesmo ciclo de medida, sendo limitado, em média, a um número de 4 a 6 isótopos.⁵¹ No entanto, esta limitação é controversa, segundo os estudos realizados por Resano e colaboradores,⁵² a técnica de ETV-ICP-MS possibilita o monitoramento de 20 elementos sem que a sensibilidade, a precisão e o limite de detecção sejam afetados.

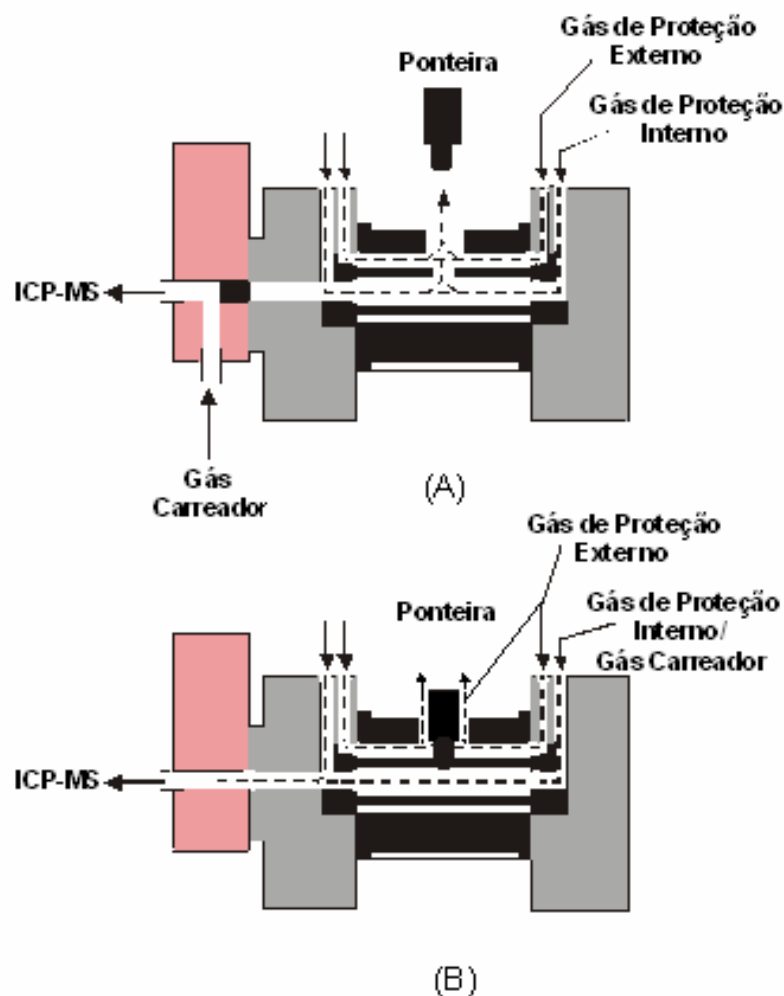


Figura 2. Vaporizador eletrotérmico para acoplamento em ICP-MS: (A) Etapa de pré-tratamento, (B) Etapa de vaporização.⁴⁴

Uma outra limitação é a repetitividade geralmente resultando em um desvio padrão relativo muitas vezes superior a 10%. Por outro lado, um benefício adicional é a possibilidade de modificação química da amostra. Em geral essa modificação torna o analito termicamente mais estável reduzindo perdas durante a eliminação da matriz.⁵¹

1.6.2.1. Modificadores/carreadores em ETV

Os modificadores químicos podem ser adicionados sob a forma de solução antes ou ao mesmo tempo em que a amostra está sendo introduzida no tubo de grafite, ou ser previamente depositados no tubo, quando então são chamados de modificadores permanentes. Estes modificadores são purificados *in situ* através da aplicação do programa de temperatura, além disso, aumentam a frequência analítica, já que não necessita de injeções a cada ciclo de medida. A adição de modificadores na forma de solução requer soluções de alta pureza, ou que possam ser purificadas através do programa de temperatura aplicado.⁵³

A modificação química resulta na alteração das propriedades térmicas dos analitos e/ou da matriz ou mesmo na superfície de volatilização através da adição de um modificador adequado. Em ETV-ICP-MS a modificação química reflete também nas propriedades de transporte do vapor dos analitos para o plasma. Assim, o modificador químico apresenta efeito químico e físico, sendo esses efeitos específicos para cada analito e tipo de matriz e condição empregada.⁵⁴

Estudos mostram que a eficiência de transporte dos analitos para o plasma utilizando o ETV é de apenas 10% quando nenhum carreador é empregado, sendo que aproximadamente 70% dos analitos vaporizados são perdidos por condensação nos componentes do ETV e 20% na linha de transporte. Entretanto, o uso de carreadores aumenta a eficiência de transporte para até 25%. Compostos empregados como modificadores químicos em GF AAS têm sido usados também em ETV-ICP-MS e podem desempenhar as funções de modificador e carreador, como a mistura de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Porém, a distinção entre modificador químico e carreador físico não é muito clara. Existem substâncias que agem exclusivamente como carreadores, como é o caso do NaCl .⁴⁴ Além disso, o carbono proveniente do tubo de grafite também pode influenciar a vaporização dos analitos⁵⁰ e também os componentes da amostra podem atuar como carreadores para os analitos. Neste caso, o carreador deve ser adicionado em excesso tanto às soluções de calibração como às amostras.⁴⁴

1.6.3. Técnicas de calibração

As técnicas de calibração utilizadas em ICP-MS envolvem a calibração externa, a calibração externa com padrões internos, a técnica da adição do analito e calibração por diluição isotópica.

Na calibração externa, a concentração de um conjunto de padrões é utilizada para correlacionar com a concentração do analito na amostra. Para a análise de soluções simples, estes padrões podem estar em meio ácido ou em uma matriz aquosa que contém os analitos de interesse.⁴³ Entretanto, a calibração externa em ICP-MS pode ocasionar erros em função das interferências não espectrais. Essa técnica envolve o preparo de padrões contendo concentrações variáveis dos analitos em um solvente puro, assumindo um comportamento linear. Logo, muitas imprecisões podem ocorrer uma vez que as soluções com os padrões não representam exatamente a composição da matriz.⁵⁵ A simulação de matriz pode ser utilizada para minimizar as interferências na calibração externa, porém nem sempre a matriz é conhecida e permite uma efetiva simulação.⁴³

A calibração interna minimiza os efeitos de matriz, pois permite normalizar o sinal do analito em função de um segundo elemento, o padrão interno, o qual é adicionado em concentração conhecida e igual em todas as soluções de calibração, amostras e brancos. Esta técnica permite a correção de flutuações do sinal devido a variações nos parâmetros instrumentais entre as medidas, além de minimizar variações sistemáticas do sinal em amostras e soluções de calibração provocadas pela matriz. O sinal do analito é dividido pelo sinal do padrão interno e esta razão é usada como sinal analítico. Assim, a correção é feita porque as variações observadas para o analito também devem ocorrer no padrão interno, o que compensa as interferências.^{56,57}

Para análises de amostras em solução, a adição de padrão interno nas amostras é relativamente simples. No entanto, a escolha de elementos que possam ser utilizados como padrão interno é limitada. Um padrão interno não deve sofrer sobreposições isobáricas ou interferências de íons poliatômicos e o elemento deve estar presente em uma concentração que não renderá sinais limitados por contagem estatística.⁴³ Dois

elementos que são freqüentemente usados como padrões internos são In e o Rh. Ambos localizam-se na parte central da escala de massa da tabela periódica (^{115}In , ^{113}In e ^{103}Rh), ocorrem em concentrações muito baixas em vários tipos de amostras, são quase 100% ionizáveis (In \cong 98,5% e Rh \cong 93,8%), não sofrem sobreposição isobárica e são monoisotópicos ($^{103}\text{Rh} = 100\%$) ou têm um isótopo de maior abundância ($^{115}\text{In} = 95,7\%$).⁴³

A técnica da adição de analito assume características de transporte idênticas do analito na amostra e na solução de calibração. De acordo com Majidi e Miller-Ihli⁵⁰ a calibração por adição do analito pode fornecer resultados analíticos mais exatos, porque a matriz está presente nos padrões de calibração, o que pode compensar, no caso do ETV, as variações em função de mudanças na superfície do vaporizador, comportamento do analito e no transporte para o plasma. A limitação desta técnica consiste no fato de para cada amostra uma nova curva deve ser preparada, tornando-a bastante laboriosa para análises de rotina.⁵⁷

Outra técnica de calibração muito eficiente em determinações por ICP-MS é a calibração por diluição isotópica. Neste caso, o isótopo do analito age como padrão interno ideal. O requisito mais importante para a aplicação desta técnica é a disponibilidade de dois isótopos do mesmo elemento, livres de interferências espectrais. Essa calibração baseia-se na razão isotópica das intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos. Basicamente, consiste em adicionar uma quantidade conhecida de um isótopo enriquecido e estável do elemento que deve ser determinado antes de qualquer tratamento químico. A medida consiste na determinação da razão isotópica alterada pela adição do material enriquecido, na amostra, em função das intensidades dos sinais para dois isótopos do elemento envolvido.^{57,58}

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos traço em amostras de diesel e biodiesel, utilizando as técnicas de espectrometria de emissão atômica em chama (F AES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS).

2.1. Objetivos específicos:

Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Na e K em amostras de biodiesel, por F AES utilizando análise sob forma de microemulsões.

- Avaliar a estabilidade do Na e K na microemulsão;
- Otimizar o volume a ser utilizado para amostragem discreta;
- Avaliar as possíveis interferências;
- Verificar exatidão do método proposto através de comparação com os resultados obtidos por ICP OES, e testes de adição e recuperação;
- Comparar os sistemas de introdução de amostras por aspiração contínua (AC) e o sistema por aspiração discreta (AD) com auxílio de funil de injeção.

Desenvolver um método para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel utilizando análise sob forma de emulsão por ETV-ICP-MS.

- Otimizar os parâmetros instrumentais tais como potência da radiofrequência, vazões dos gases carreador e interno do ETV, da massa do carreador e do programa de temperaturas do ETV;
- Avaliar a forma mais adequada para a calibração;

- Verificar a precisão e a exatidão do método proposto através da análise da amostra certificada de óleo combustível residual (NIST 1634c), comparação com resultados obtidos por GF AAS e testes de recuperação nas amostras analisadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1 Espectrometria de emissão atômica com chama

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA), operado no modo de emissão em chama. Os parâmetros instrumentais empregados foram: comprimento de onda de 589,0 e 766,5 nm para Na e K, respectivamente, e fenda espectral de 0,2 nm para todos os estudos. Os gases utilizados na chama foram ar comprimido e acetileno, com vazões de 10,0 e 3,0 L min⁻¹, respectivamente. O acetileno foi fornecido pela White Martins (São Paulo, SP, Brasil) com pureza de 99,6%.

O equipamento foi conectado a um microcomputador com programa AA Winlab em ambiente operacional Windows[®]. Altura e área de pico foram utilizadas para monitorar os sinais analíticos para os sistemas de introdução da amostra por aspiração contínua (AC) e aspiração discreta com microfunil (AD), respectivamente. Na AD, microinjeções manuais de 100 µL foram realizadas com o auxílio de uma micropipeta em um microfunil imobilizado em um suporte universal. O microfunil, confeccionado em politetrafluoretileno (PTFE), apresentando 3,3 cm de diâmetro e concavidade com ângulo de 45^o, foi conectado ao nebulizador pneumático através de um tubo capilar de PTFE de aproximadamente 30 cm de comprimento.

3.1.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica

As emulsões foram submetidas a ultra-som em equipamento Modelo T50 (Thornton, São Paulo, SP, Brasil). Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, ON, Canadá), equipado com um vaporizador

eletrotérmico, modelo HGA 600 MS (Perkin-Elmer) e amostrador automático modelo AS 60 (Perkin-Elmer). O interfaceamento entre o vaporizador eletrotérmico com o ICP-MS foi efetuado usando um tubo de PTFE de 100 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno. O argônio utilizado foi de 99,996% de pureza (White Martins, São Paulo, SP, Brasil). Tubos de grafite eletrolíticos recobertos piroliticamente (nº. B009-1504) e ponteiros de grafite eletrolítico (nº. B050-8371), também da Perkin Elmer foram usados. Utilizando nebulização pneumática convencional o instrumento foi otimizado (*daily performance*) para máxima sensibilidade para íons M^+ e a dupla ionização e os óxidos foram monitorados através das razões entre Ba^{2+}/Ba^+ e Ce^+/CeO^+ , respectivamente, sendo estas sempre menores que 3%.

3.1.2.1 Seleção dos isótopos

Os isótopos monitorados foram selecionados, para as determinações por ETV-ICP-MS, em função das abundâncias relativas e possíveis interferências. Os isótopos selecionados foram:

^{59}Co : é monoisotópico, sofre interferência por $^{43}Ca^{16}O^+$, que não deve ser significativa.

^{63}Cu : é o mais abundante (69,2%) e sofre interferências por $^{47}Ti^{16}O^+$ e $^{31}P^{16}O_2^+$, não significativas nesse caso, pois o nível de óxidos é limitado em 3% na otimização diária do equipamento (*daily performance*). Além disso, em ETV, grande parte do oxigênio proveniente dos solventes e matriz da amostra é eliminados antes da introdução no plasma.

^{57}Fe : possui 4 isótopos sendo o ^{57}Fe é o terceiro isótopo em abundância (2,2%). O isótopo mais abundante (^{56}Fe 91,72%) sofre interferência por $^{40}Ar^{16}O^+$ e o segundo (^{54}Fe 5,8%) sofre interferência também por $^{38}Ar^{16}O^+$, por $^{40}Ar^{14}N_2^+$ e por $^{54}Cr^+$. O isótopo 57 também sofre interferência por poliatômicos do Ar devido à grande quantidade deste no plasma, mas em menor extensão. Esta interferência é minimizada pelo uso do vaporizador eletrotérmico que reduz as quantidades de N e O, provenientes de solvente e matriz da amostra.

⁵⁵Mn: monoisotópico sofre interferências por parte do ⁴⁰Ar¹⁵N⁺, ³⁷Cl¹⁸O⁺ e ¹H³⁷Cl¹⁷O⁺, que, espera-se, sejam minimizadas pelo uso do ETV e compensadas pela consideração do branco.

⁶⁰Ni: é o segundo isótopo em abundância (26,2%), sofre menos interferências (somente por ⁴⁴Ca¹⁶O⁺) do que o isótopo ⁵⁸Ni (68,1%), que sofre interferências por Fe, ⁴²Ca¹⁶O⁺ e ⁴⁰Ar¹⁸O⁺.

⁵¹V: é o isótopo mais abundante (99,75%) pode sofrer interferências por ³⁵Cl¹⁶O⁺, ¹H³²S¹⁸O⁺, minimizadas pelo uso do ETV.

Os parâmetros operacionais utilizados para o ICP-MS estão apresentados na Tabela 1, e o programa de temperaturas otimizado para o vaporizador eletrotérmico, está apresentado na Tabela 2.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Potência de radiofreqüência	1100 W
Cones da interface – amostrador e <i>skimmer</i>	Pt
Modo de varredura	<i>Peak Hopping</i>
Medida do sinal	Área de pico
Resolução	0,7 amu (10% altura pico)
Varreduras por leitura	1
Leituras por replicatas	55
replicatas	3
<i>Dwell time</i>	25 ms
Tempo morto	65 ns
Modo de operação do detector	Dual
Vazão do gás	
Principal	15 L min ⁻¹
Intermediário	1,2 L min ⁻¹
Carreador	0,95 L min ⁻¹

Tabela 2. Programa de temperaturas do vaporizador eletrotérmico otimizado, para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel com análise sob forma de emulsão.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min⁻¹)
Limpeza	2700	3	5	0,30
Resfriamento^a	20	3	1	0,30
Secagem	90	15	15	0,30
Secagem	120	15	15	0,30
Pirólise	800	15	15	0,30
Resfriamento	20	5	10	0,30
Vaporização^b	2500	1	10	0,15
Resfriamento	20	3	1	0,30

^a Etapa de injeção, ^b Etapa de leitura.

3.1.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

As análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia do Paraná, utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo Vista-pró, simultâneo e com configuração axial (Varian, Mulgrave, Austrália). As intensidades de emissão foram medidas nas linhas mais sensíveis e livres de interferência espectral, sendo em 588,995 nm para Na e 766,491 nm para o K. A medida do padrão interno, ítrio (Y), foi realizada a 371,025 nm, e utilizou-se altura de pico para a quantificação.

3.1.4. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS 5 EA (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena). Lâmpadas de cátodo-oco para Cu, Fe e Mn (GLE, Berlim, Alemanha) e corretor de fundo com lâmpada de deutério. Os parâmetros instrumentais de operação estão apresentados na Tabela 3. Foram utilizados tubos de grafite e

recobrimento pirolítico com aquecimento transversal e com plataforma integrada (Analytik Jena).

Tabela 3. Parâmetros operacionais do GF AAS.

Analito	Cu	Fe	Mn
Comprimento de onda (nm)	324,8	248,3	279,5
Corrente (mA)	5	6	5
Fenda espectral (nm)	0,7	0,5	0,5

3.2. Materiais e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 M Ω cm em um sistema Milli-Q Millipore (Bedford, MA, EUA). Ácido clorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), e ácido nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália) foram destilados abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo da Kürner Analysentechnik (Rosenheim, Alemanha). Foram utilizadas soluções estoque multielementar ICP IV (Merck), soluções de Pd(NO₃)₂ (0,2 g L⁻¹) (Fluka, Buchs, Suíça), Mg(NO₃)₂ 2,0 g L⁻¹ (Merck) e o surfactante Triton X-100 (5% m/v), Xileno e n-propanol (Merck). Óleo base da AccuStandard (New Haven, EUA). E em F AES o cloreto de cério (Merck) foi utilizado como supressor de ionização. Uma amostra óleo combustível residual (NIST1634c, National Institute of Standards and Technologies, MD, EUA), com valores certificados para os elementos Co, Ni e V foi utilizada para verificar a exatidão e precisão do método.

3.3. Amostras

As amostras de diesel utilizadas foram coletadas em postos de combustíveis da cidade de Florianópolis/SC, sendo destas duas do tipo comum (DC), duas aditivadas (DA) e uma amostra de diesel com 2% v/v de biodiesel (B2). As amostras de biodiesel

(B100) foram fornecidas pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), as quais foram obtidas pela transesterificação básica de óleos vegetais, provenientes de diferentes fontes: algodão (B100-A), borra de soja (B100-B), milho (B100-C), mamona (B100-M), nabo forrageiro (B100-N), residual de fritura (B100-F) e soja (B100-S). Nas análises por ETV-ICP-MS, além destas amostras e com intuito de verificar a exatidão do método, analisou-se também uma amostra de óleo combustível residual NIST-1634c, com valores certificados para os elementos Ni, V e Co.

3.4. Preparo das microemulsões

As microemulsões foram preparadas em frascos de polipropileno de 15 mL, pela mistura de aproximadamente 0,5 g de biodiesel, 0,4 mL de solução de Cs 5% m/v, utilizado como supressor de ionização, e 100 µL de HCl concentrado, levados para um volume final de 10 mL com n-propanol. Padrões inorgânicos, óleo base mineral, n-propanol e o supressor de ionização formaram as microemulsões empregadas para a calibração. As determinações de Na e K foram realizadas em triplicata, por F AES, utilizando os sistemas de introdução de amostra por AD e AC.

3.5. Preparo das emulsões

As emulsões foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL, a partir da adição de 1,0 g da amostra (diesel ou biodiesel), 2,0 mL de Triton X-100 5% m/v e 0,5 mL de HNO₃ concentrado. Essa mistura foi mantida em banho de ultra-som por 5 min. O volume foi completado com água deionizada, sob leve agitação. Em seguida agitado manualmente e colocado em banho de ultra-som por mais 15 min. No caso da amostra certificada, pesou-se uma massa entre 10-15 mg e adicionou-se 1,0 mL de xileno para reduzir a viscosidade da mesma, e seguiu-se o procedimento já descrito.

As emulsões preparadas desta forma são estáveis por alguns minutos, logo após começam a separar-se em duas fases. Assim, antes de cada medida a emulsão foi agitada manualmente para garantir sua homogeneidade no momento da análise, por ETV-ICP-MS. Para o teste de recuperação, foram adicionadas às amostras quantidades

conhecidas de solução estoque dos analitos. Os procedimentos de preparo e os testes de recuperação foram realizados em triplicata, e as determinações foram realizadas com calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno.

3.6. Determinações por ICP OES

A fim de verificar a exatidão do método proposto para determinação de Na e K por F AES, as amostras foram analisadas também no TECPAR por ICP OES. As análises foram realizadas de acordo com o método descrito por Santos e colaboradores.³⁰ Utilizando a mistura de oxigênio e argônio no plasma, preparo das amostras através da diluição direta em etanol (10% m/v), Y ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) como padrão interno e calibração em meio de etanol.

3.7. Determinações por GF AAS

As determinações foram realizadas utilizando um método desenvolvido, ainda não publicado, no laboratório de espectrometria atômica e massas da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo qual foram analisadas três amostras (DA1, DC1 e B100-M) por GF AAS, nas quais as concentrações de Cu, Fe e Mn foram determinadas com intuito de comparar com os resultados obtidos pelo método proposto empregando ETV-ICP-MS. As análises foram realizadas utilizando diluição direta das amostras com n-propanol (20% m/v) e calibração com padrões aquosos. Para a análise de Mn utilizou-se como modificador químico em solução $10 \mu\text{L}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) injetados a cada leitura. O programa de temperatura otimizado para as determinações de Cu, Fe e Mn, por GF AAS é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de temperatura para determinação de Cu, Fe e Mn em diesel e biodiesel utilizando diluição direta em n-propanol por GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de Ar (L min⁻¹)
secagem	90	10	5	2,0
secagem	130	15	10	2,0
pirólise	800 ^a /1000 ^b	100	20	2,0
“Auto-Zero”	800 ^a /1000 ^b	0	6	0
Atomização	2300 ^c	FP*	5	0
Limpeza	2200/2500 ^c	1000	2	2,0

^a Cu e Mn; ^b Fe; ^c Cu, Fe e Mn; * *Full Power*

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por F AES e por ETV-ICP-MS, foi realizada em duas etapas, onde na primeira parte é proposto um método para determinação de Na e K em biodiesel por F AES utilizando amostragem sob a forma de microemulsão. Na segunda etapa um método para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de diesel e biodiesel é proposto, utilizando ETV-ICP-MS e amostragem sob a forma de emulsões.

4.1. Determinação de Na e K em biodiesel por F AES e amostragem sob forma de microemulsão.

No método proposto para determinação de Na e K em amostras de biodiesel utilizando a F AES, avaliou-se parâmetros tais como a estabilidade dos analitos em meio de microemulsão, possíveis interferências não espectrais e também os sistemas de introdução de amostras por AC e por AD com auxílio de uma microfunil. No sistema utilizado para AD, o volume de amostra foi também otimizado em função do perfil do sinal e também do desvio padrão das medidas.

4.1.2. Estabilidade da microemulsão

A microemulsão é um sistema homogêneo formado pela mistura em proporções adequadas de biodiesel, n-propanol e solução aquosa de HNO_3 1% v/v contendo Cs 5% m/v. As microemulsões de biodiesel foram preparadas em frascos de polipropileno e a estabilidade do Na e K foi verificada por um período de 250 minutos, com leituras em intervalos de aproximadamente 30 minutos e utilizando a AC. Para fins de comparação, foram monitoradas as intensidades dos sinais analíticos para soluções aquosas nas concentrações de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para Na e K respectivamente. A Figura 3 mostra a estabilidade do sinal analítico para Na e K na microemulsão de biodiesel em função do tempo utilizando introdução da amostra por AC. A microemulsão de biodiesel

proporcionou uma boa estabilidade para os analitos durante o intervalo de tempo avaliado.

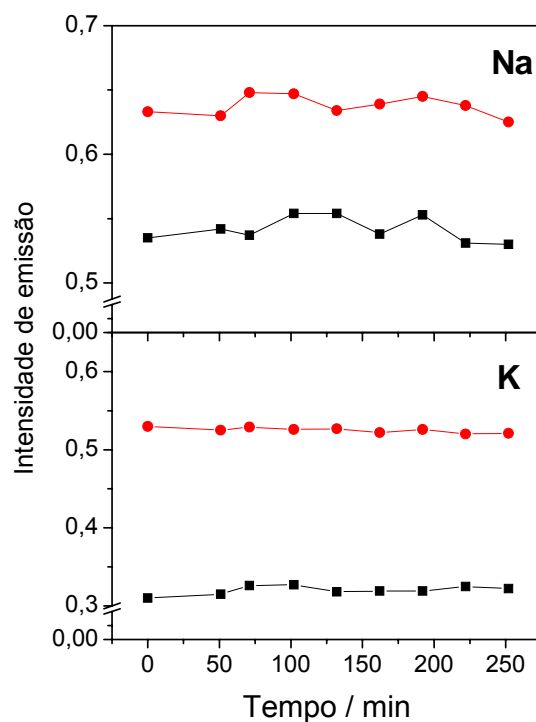


Figura 3. Estabilidade para Na e K em: (-●-) microemulsão com biodiesel, (-■-) padrões aquosos contendo $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Na e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de K, utilizando o sistema de introdução da amostra por aspiração contínua.

4.1.3. Interferências

Na excitação em chama, a taxa de aspiração da solução e a eficiência de nebulização são altamente dependentes das propriedades físicas da solução. Soluções de calibração e amostras devem apresentar semelhança em propriedades como viscosidade, tensão superficial, densidade e pressão de vapor.⁵⁹ Solventes orgânicos, puros ou adicionados em solução aquosa, podem resultar em um aumento das intensidades dos sinais em AES. Esse efeito é devido a alterações nas propriedades físicas das soluções. A utilização de solventes orgânicos, que normalmente apresentam menor viscosidade e tensão superficial, acarreta em um aumento na taxa de aspiração

quando comparados com solução aquosa. A menor tensão superficial facilita a formação de gotículas pequenas no aerossol, facilitando o seu transporte para o atomizador. A adição de solventes combustíveis também aumenta a temperatura da chama, facilitando a excitação dos analitos.⁶⁰

As intensidades dos sinais analíticos em microemulsão preparada com óleo base mineral foram comparadas com soluções em n-propanol e aquosa. As três soluções foram preparadas com padrões inorgânicos de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para Na e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para K. As maiores intensidades foram obtidas para solução em n-propanol, as mais baixas para solução aquosa e intensidades intermediárias foram obtidas para a microemulsão, como apresentado na Figura 4.

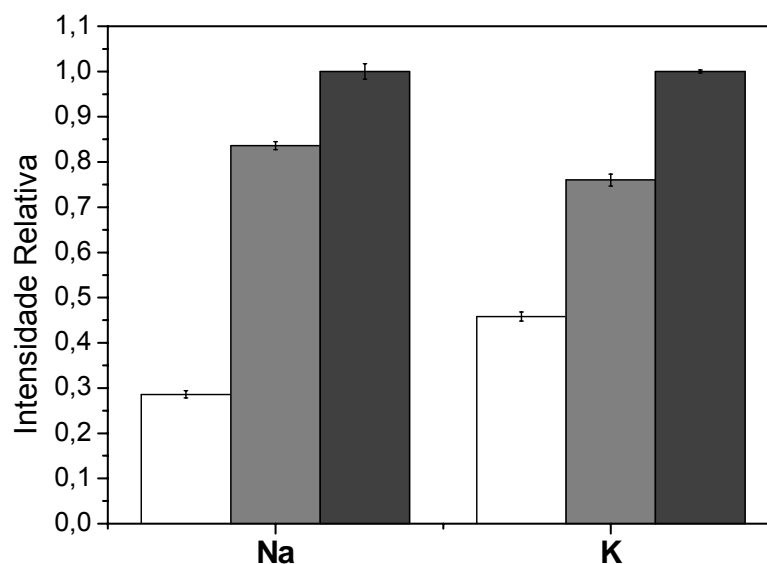


Figura 4. Efeito do meio de preparo das amostras sobre as intensidades relativas ($n=3$) para Na ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) e K ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) em solução aquosa (□), em microemulsão (■) e n-propanol (■).

Assim, a fim de minimizar a interferência de transporte, a calibração foi realizada com padrões inorgânicos preparados sob forma de microemulsões, na mesma maneira como as amostras, mas utilizando óleo base mineral.

4.1.4. Volume de injeção da amostra

Utilizando a aspiração discreta, avaliou-se a influência de diferentes volumes de injeção em função das intensidades dos sinais para Na e K. Como já era esperado, houve um aumento na intensidade do sinal analítico com o aumento do volume de injeção até um limite máximo, próximo ao da aspiração contínua durante o intervalo de integração. Por outro lado, na Figura 5 houve um aumento na intensidade do sinal até o volume de 100 μL , com tendência de um nivelamento para volumes superiores. Por essa razão e também devido a melhor precisão nos resultados, o volume de 100 μL foi utilizado nas determinações.

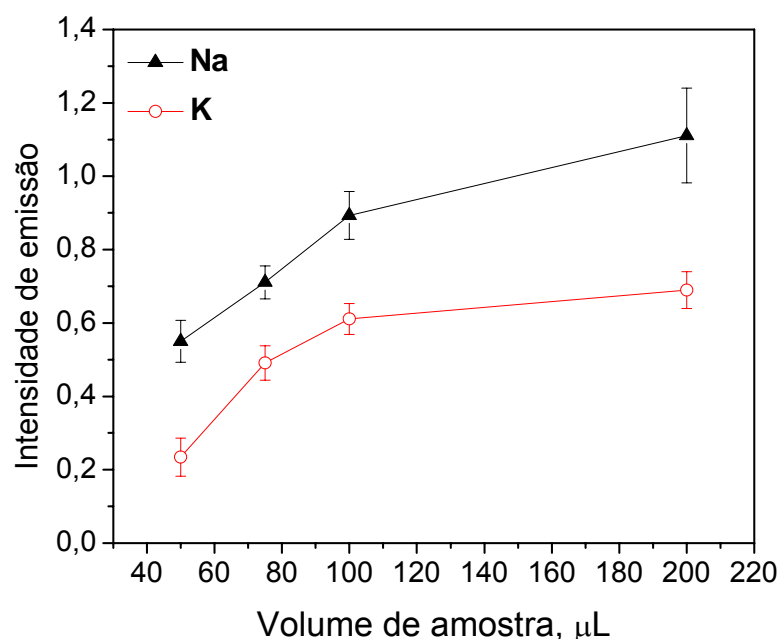


Figura 5. Intensidades de emissão para Na e K utilizando a aspiração discreta (AD) em função de diferentes volumes de amostragem. Barras representam desvio padrão ($n=3$).

4.1.5. Parâmetros de mérito

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), definidos como $3s / b$ e $10s / b$, respectivamente, em que s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b a

inclinação da curva de calibração, foram calculados para as determinações utilizando os dois diferentes sistemas de introdução de amostras. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de mérito para a determinação de Na e K em biodiesel em microemulsão para introdução com AC e AD.

Ambos os sistemas de introdução de amostras apresentaram uma boa linearidade ($R^2 > 0,999$), LDs inferiores a $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ e uma boa precisão com RSDs menores que 7%, adequados para as determinações no biodiesel. Esses parâmetros estão de acordo com o método proposto por de Jesus e colaboradores,¹⁶ que desenvolveram uma metodologia para determinação de Na e K em biodiesel por F AAS utilizando amostragem sob forma de microemulsão. Nessa metodologia, o RSD foi menor que 1% tanto para Na quanto para o K e os LDs determinados foram de $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.¹⁶

Tabela 5. Parâmetros de mérito para determinação de Na e K em biodiesel por F AES com introdução da amostra por aspiração discreta (AD) e aspiração contínua (AC).

	AC		AD	
	Na	K	Na	K
Faixa de calibração (mg L^{-1})	0,05 -1,0	0,05 -1,0	0,05 -1,0	0,05 -1,0
Inclinação (L mg^{-1})	0,3617	0,5305	1,2147*	0,7465*
R^2	0,9992	0,9997	0,9990	0,9994
LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,08	0,09	0,10	0,06
RSD (n=3) (%)	2 - 5	0,4 - 4	3 - 6	2 - 7

* Inclinação em (L mg^{-1}) s, para introdução por AD.

Os sistemas de introdução de amostras avaliados apresentam diferentes modos de aquisição de dados. O sistema de introdução de amostra por aspiração contínua apresenta os resultados baseados nas intensidades médias obtidas em um determinado intervalo de tempo. Com introdução das amostras por aspiração discreta um sinal transiente é gerado, e os resultados são baseados na área integrada sob o

sinal analítico gerado. Isso faz com que a comparação direta da sensibilidade para os dois sistemas de introdução de amostras não seja adequada. Porém, observou-se que a AD apresentou maiores valores de inclinação, entretanto, os LDs e LQs não foram significativamente menores, isso devido à relação direta com o desvio padrão das medidas, que é relativamente maior com a AD. Esse efeito pode ser atribuído às variações durante as injeções manuais das alíquotas além do processo de formação do aerossol, já que na AD a câmara de nebulização permanece seca até a introdução da alíquota. O LD poderia ser melhorado com a utilização de um sistema de injeção em fluxo ou outro sistema automático de introdução discreta de amostra. Entretanto, em um recente trabalho, Ghisi e colaboradores ³⁸ obtiveram uma precisão similar com microfunil de PTFE e sistema de injeção em fluxo e o LD obtido com a introdução por microfunil foi melhor para Cd, Cu e Zn em amostras biológicas.

4.1.6. Exatidão

Devido a não disponibilidade de material de referência certificado para as amostras, avaliou-se a exatidão do método através de comparação com os resultados obtidos através da análise por ICP OES além de testes de recuperação em todas as amostras. Foram analisadas cinco amostras de biodiesel produzidas a partir de óleos vegetais obtidos de diferentes fontes, B100-A, B100-C, B100-N, B100-F e B100-S. Os resultados obtidos para Na e K são apresentados na Tabela 6.

Os resultados obtidos foram estatisticamente concordantes, considerando o teste *t* pareado, com os obtidos por ICP OES, não havendo diferença significativa entre os resultados. O biodiesel B100-N, produzido a partir do óleo de nabo forrageiro, apresentou concentrações de Na + K acima dos limites estabelecidos pela resolução nº 42 da ANP de 24/11/2004, que é de 10 mg Kg⁻¹ para Na + K. As demais amostras apresentaram concentrações de Na e K abaixo dos limites estabelecidos, mostrando uma eficiente remoção dos catalisadores durante o processo de produção do biodiesel.

Tabela 6. Concentração para Na e K ($\mu\text{g g}^{-1}$, media \pm intervalo de confiança (95%) para $n=3$) em amostras de biodiesel obtidas por F AES com introdução da amostra por aspiração discreta, aspiração contínua e por ICP OES.

Biodiesel	Na	K		
	B100-N	B100-N	B100-A	B100-F
AC	3,73 \pm 0,11	63,76 \pm 0,50	3,10 \pm 0,06	2,18 \pm 0,16
AD (100 μL)	3,65 \pm 0,40	60,24 \pm 0,20	3,02 \pm 0,04	2,08 \pm 0,12
ICP OES	3,60 \pm 0,30	61,80 \pm 0,60	2,90 \pm 0,40	2,00 \pm 0,20

As concentrações de Na nas amostras B100-A, B100-C, B100-F e B100-S e de K nas amostras B100-S e B100-C situaram-se abaixo do LD.

Os testes de adição e recuperação foram realizados através da adição de 1 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na e K nas amostras analisadas. Os resultados são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Concentrações obtidas para Na ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de biodiesel, após a adição de 1 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, por F AES com aspiração contínua (AC) e com aspiração discreta (AD).

Biodiesel		AC				
		B100-N	B100-A	B100-S	B100-C	B100-F
Adição	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	4,92	1,07	0,94	0,89	1,07
	5 $\mu\text{g g}^{-1}$	8,47	5,41	4,78	5,11	4,17
Recuperação (%)		119 e 95	107 e 108	94 e 96	89 e 102	84 e 107
Biodiesel		AD (100 μL)				
		B100-N	B100-A	B100-S	B100-C	B100-F
Adição	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	4,79	1,00	1,20	0,84	0,89
	5 $\mu\text{g g}^{-1}$	8,94	5,29	5,10	5,81	4,17
Recuperação (%)		114 e 105	100 e 106	102 e 120	84 e 116	88 e 83

Tabela 8. Concentrações obtidas para K ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de biodiesel, após a adição de 1 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, por F AES com aspiração contínua (AC) e com aspiração discreta (AD).

		AC				
Biodiesel		B100-N	B100-A	B100-S	B100-C	B100-F
Adição	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	64,75	4,06	1,20	1,20	3,27
	5 $\mu\text{g g}^{-1}$	68,00	8,60	5,32	4,94	6,35
Recuperação (%)		99 e 85	96 e 110	120 e 106	120 e 99	109 e 87
		AD (100 μL)				
Biodiesel		B100-N	B100-A	B100-S	B100-C	B100-F
Adição	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	61,18	3,99	1,16	1,20	3,11
	5 $\mu\text{g g}^{-1}$	66,24	8,32	5,34	5,54	7,08
Recuperação (%)		94 e 120	97 e 106	116 e 107	120 e 111	103 e 100

Os valores de recuperação obtidos para ambos os sistemas de introdução de amostras foram aceitáveis, entre 83% e 120%, mostrando que ambos os sistemas são eficientes e adequados para análise de amostras de biodiesel em análise por F AES. A opção pela introdução da amostra via AC ou AD depende de fatores como disponibilidade de material e principalmente da quantidade de amostra disponível para realização da análise. Enquanto a realização de uma medida necessita de aproximadamente 2,0 mL de microemulsão com o sistema AC, o sistema com a AD através do funil requer apenas 100 μL de amostra.

4.2. Determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em diesel e biodiesel por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado após vaporização eletrotérmica.

4.2.1. Efeito da massa de carreador

Quando se utiliza a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica para a determinação de metais, existe uma tendência de condensação dos vapores dos analitos nas superfícies frias do vaporizador. Para minimizar este efeito e melhorar a eficiência de transporte dos analitos para o plasma, utilizam-se substâncias, tais como o Pd, NaCl, água do mar etc, que atuam como carreadores físicos formando núcleos de condensação e facilitando o transporte do vapor dos analitos para o plasma.⁶¹

O efeito da massa de Pd sobre as contagens normalizadas dos isótopos ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁵⁷Fe, ⁶⁰Ni, ⁵⁵Mn e ⁵¹V em solução aquosa e em solução aquosa emulsificada com óleo base mineral, contendo 0,1 ng de Co, Cu, Ni, Mn, V e 1 ng de Fe, e em emulsão do biodiesel (B100-M) e diesel aditivado (DA1) é apresentado na Figura 6. A massa de Pd introduzida no ETV variou de 0 - 10 µg, sendo que a adição de 1,0 µg de Pd, proporcionou um aumento na eficiência de transporte e, conseqüentemente, uma maior sensibilidade para os isótopos em todos os casos avaliados.

Observou-se que a adição de massas de Pd em quantidades superiores a 1,0 µg ocasionou uma supressão do sinal analítico para todos os isótopos estudados. Isto pode ser atribuído ao efeito espaço-carga,⁶² ocasionado principalmente pela adição de altas concentrações de Pd no ETV. Sendo assim, a massa otimizada foi de 1,0 µg de Pd, introduzida a cada medida.

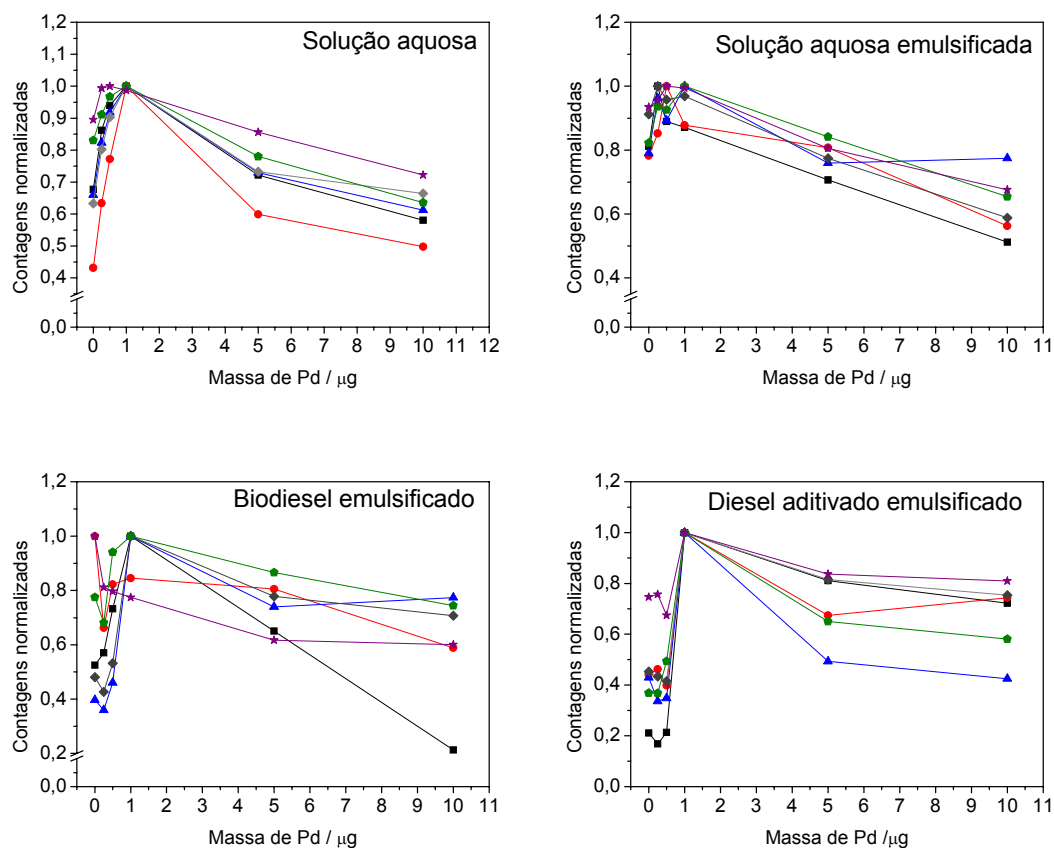


Figura 6. Efeito da massa de Pd, utilizado como carreador no ETV, sobre as contagens normalizadas dos isótopos, ^{59}Co (-■-), ^{63}Cu (-●-), ^{57}Fe (-▲-), ^{55}Mn (-◆-), ^{60}Ni (-◆-) e ^{51}V (-★-) em solução aquosa e emulsão contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni, V e 1,0 ng de Fe, e nas amostras de biodiesel e diesel aditivado emulsificadas. Temperaturas de pirólise de 500 °C e vaporização de 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

4.2.2. Otimização do programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico

No programa de temperaturas e tempo do ETV foram otimizadas visualmente as temperaturas de secagem. As temperaturas de pirólise e vaporização foram otimizadas através de curvas de pirólise e vaporização com e sem a adição de carreador (1,0 µg de Pd). Para estas otimizações utilizou-se solução aquosa, solução aquosa emulsificada com óleo base mineral, contendo 5,0 µg L⁻¹ de Co, Cu, Mn, Ni e 50 µg L⁻¹ de Fe, emulsão de diesel aditivado e emulsão de uma amostra de biodiesel.

Uma das etapas críticas quando se trabalha com emulsões em ETV é sem dúvida a etapa de secagem. Um programa inadequado poderia gerar uma ebulição violenta da amostra, podendo ocasionar medidas pouco repetitivas em função das perdas dos analitos. A temperatura de secagem otimizada foi dividida em duas etapas: a primeira de 90°C, em que boa parte da água é eliminada, e a segunda em 120°C, garantindo a eliminação total do solvente, secando completamente a amostra.

Outra etapa importante é a otimização da temperatura de pirólise. Em uma situação ideal, durante essa etapa, os componentes da matriz são eliminados sem que ocorram perdas dos analitos. As curvas de pirólise obtidas para os isótopos dos analitos em solução aquosa e emulsão de diesel aditivado são apresentadas na Figura 7. Observa-se para Co, Fe, Mn, Ni e V, em solução aquosa sem Pd, uma pequena redução no sinal analítico até uma temperatura de pirólise de 1000 °C e uma redução mais acentuada em temperaturas superiores. Para Cu, a temperatura máxima de pirólise na solução aquosa sem adição de Pd foi de 900 °C. A adição de 1,0 µg de Pd proporcionou um aumento de sensibilidade e também uma maior estabilização térmica para Co, Fe, Mn, Ni e V. O sinal analítico se manteve estável até a temperatura de pirólise de 1100 °C para Ni, V e de 1200 °C para Co, Fe e Mn. Esse efeito não foi observado para Cu, em que as curvas sem e com adição de Pd apresentaram praticamente o mesmo comportamento.

Para a amostra de diesel aditivado emulsificado, os elementos mantiveram-se estáveis até a temperatura de 900, 1000, 1100 e 1200 °C para Cu, Mn Fe e Co, respectivamente. Para o V observou-se uma acentuada diminuição do sinal com a variação da temperatura de 400 °C para 600 °C, provavelmente decorrente de frações do analito que possam estar ligadas a compostos orgânicos de alta volatilidade, como por exemplo, porfirinas.^{63,64} Um comportamento semelhante, porém menos acentuado, também foi observado para o Ni. Observou-se que a adição de Pd minimizou esse efeito estabilizando o analito. As altas contagens observadas para o isótopo ⁵¹V em baixa temperatura de pirólise são devidas ao perfil do sinal transiente, no qual observou-se que o uma pequena fração é vaporizada primeiro resultando em um sinal

com dois picos. Esse comportamento pode estar relacionado a alguma interferência da resultante da matriz ou em função de compostos orgânicos voláteis do analito.

As curvas de pirólise obtidas para solução aquosa emulsificada e emulsão de biodiesel apresentaram comportamento semelhante e, em função disso, não estão graficamente representadas. Sendo assim, a temperatura de compromisso utilizada na etapa de pirólise para determinação conjunta dos analitos foi de 800 °C.

A etapa de vaporização permite que os analitos sejam carreados para o plasma na forma de um aerossol seco, que é uma das vantagens da utilização do ETV. As curvas de vaporização para os isótopos monitorados, com a temperatura de pirólise otimizada de 800°C estão apresentadas na Figura 8.

Para os analitos em estudo, pode-se observar que quanto maior a temperatura utilizada na vaporização, maior a intensidade do sinal analítico. Nas curvas de vaporização o aumento da temperatura proporcionou um aumento no sinal analítico para todos os isótopos monitorados. O comportamento apresentado para o V, elemento refratário que requer alta temperatura de vaporização, pode ser resultante do tempo insuficiente de integração, 10 segundos, quando a temperatura de vaporização é baixa, ou seja, apenas uma pequena parte do sinal é integrada, ocasionando baixos valores de contagens. Quando a temperatura de vaporização é aumentada, o analito é eficientemente vaporizado em um mesmo tempo, sendo, o sinal analítico totalmente integrado, ocasionando nesta situação, o aumento nas contagens. Esse efeito foi mais pronunciado nas amostras sem Pd. Assim, a temperatura adotada como compromisso para etapa de vaporização foi de 2500 °C.

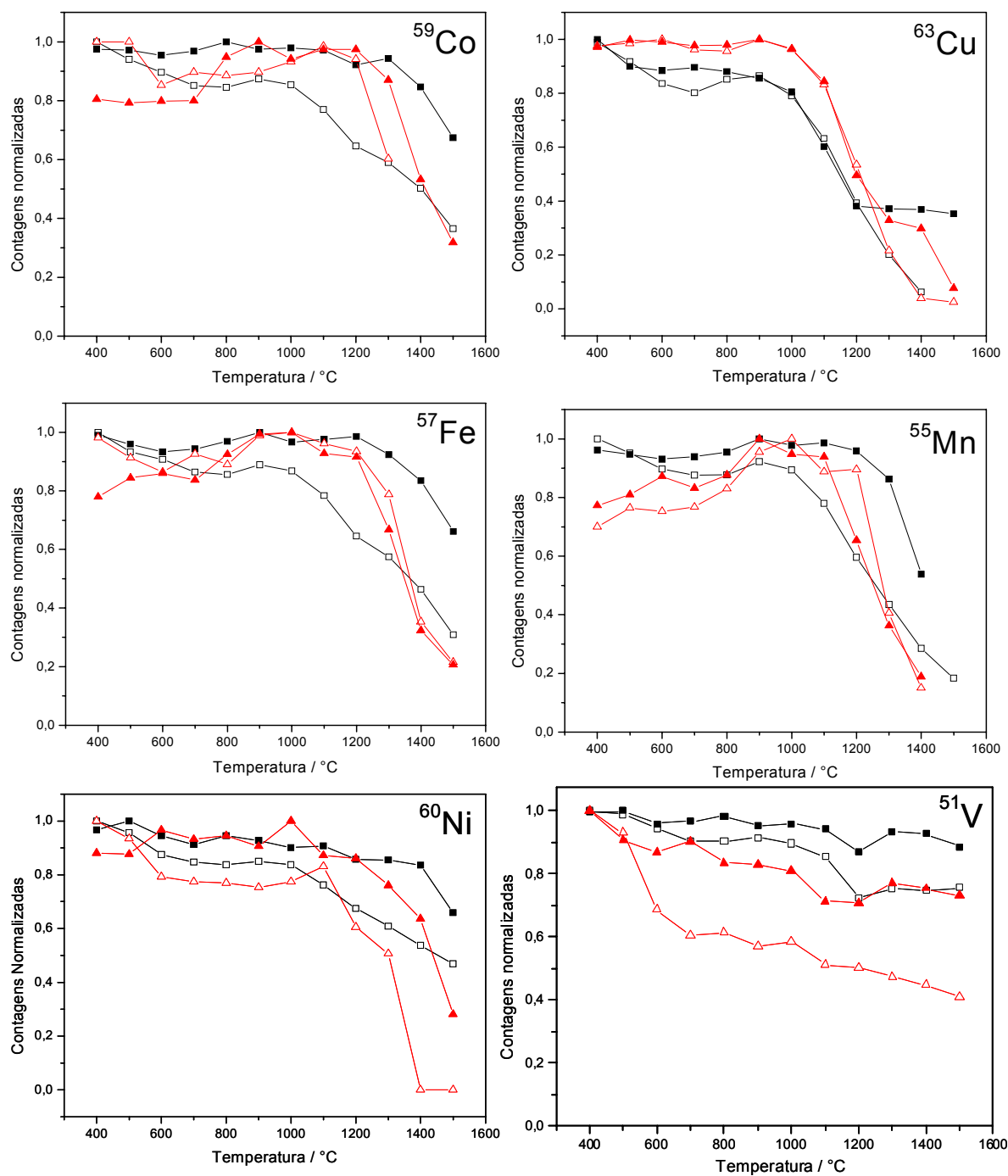


Figura 7. Curvas de pirólise para solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe, (-□-) sem Pd e (-■-) com 1,0 μg de Pd. Diesel aditivado emulsificado (-△-) sem Pd e (-▲-) com 1 μg de Pd. Temperatura de vaporização 2500 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

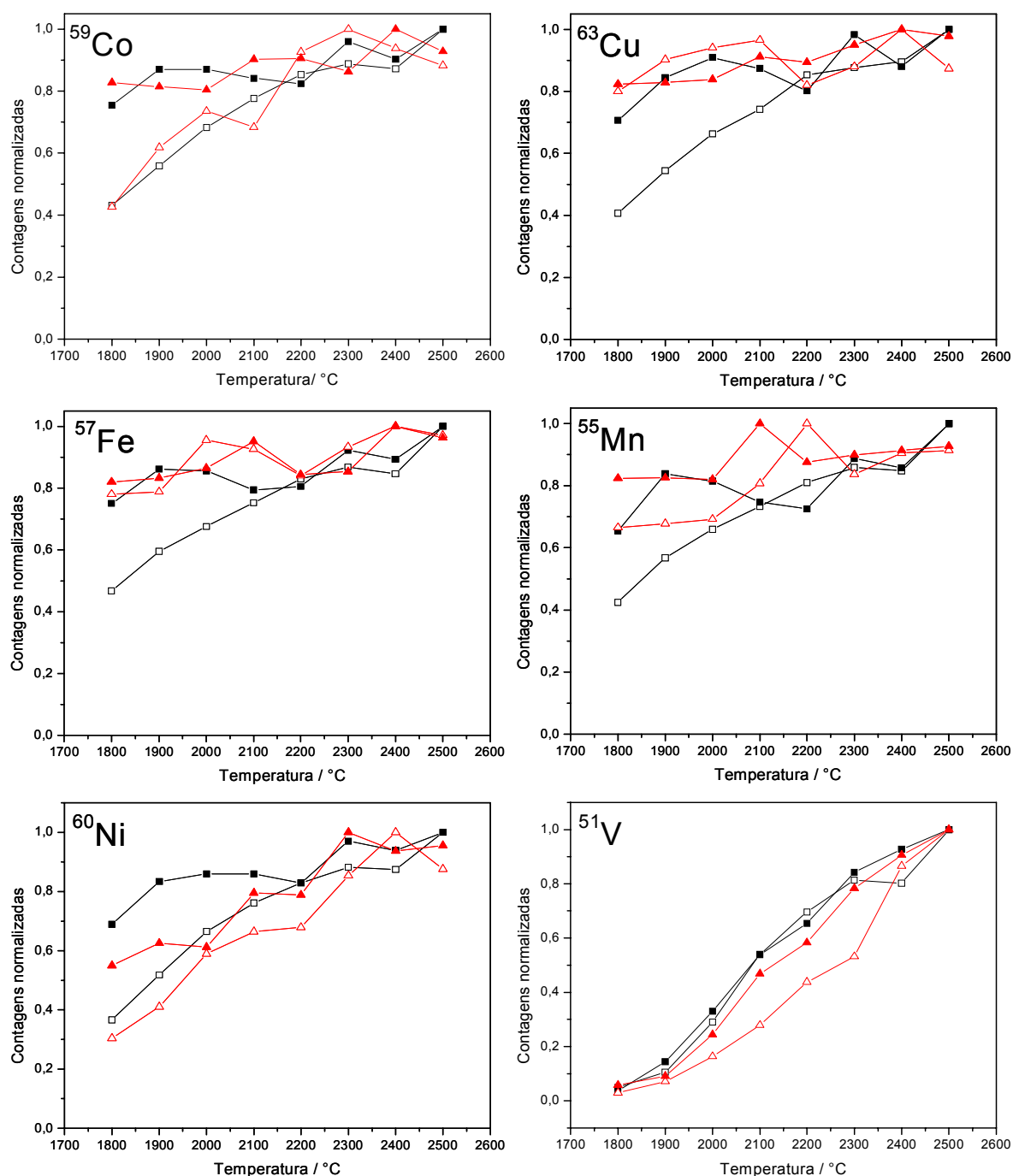


Figura 8. Curvas de vaporização para solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe, (-□-) sem Pd e (-■-) com 1,0 μg de Pd. Diesel aditivado emulsificado, (-△-) sem Pd e (-▲-) com 1 μg de Pd. Temperatura de pirólise 800 °C. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

4.2.3. Otimização da potência da radiofrequência

A potência de radiofrequência (RF) também foi otimizada. A Figura 9 mostra a influência da potência de RF sobre as contagens normalizadas dos isótopos para a amostra de diesel aditivado emulsificado.

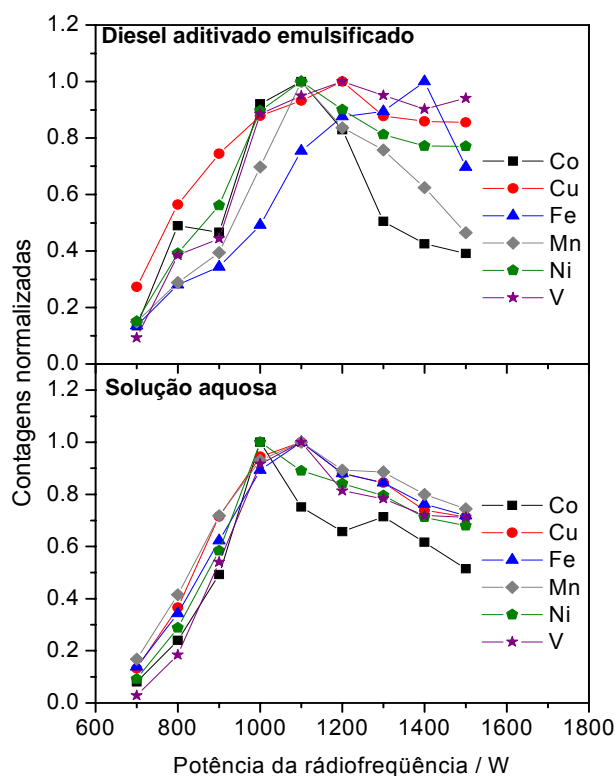


Figura 9. Influência da potência da radiofrequência sobre as contagens normalizadas dos isótopos ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni e ^{51}V , solução aquosa contendo 0,1 ng de Co, Cu, Mn, Ni e V, e 1 ng de Fe e para emulsão de diesel aditivado com 1,0 μg de Pd. Temperatura de pirólise de 800 $^{\circ}\text{C}$ e vaporização de 2500 $^{\circ}\text{C}$. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

A potência de RF tem influência sobre a dissociação dos óxidos formados, sendo que uma baixa potência não é suficiente para promover a dissociação completa desses óxidos, ao passo que uma potência muito alta favorece a dupla ionização que também é indesejável. Para otimização da potência da RF, esta foi variada de 1000 W a 1500

W, com incrementos de 100 W. Na solução aquosa dos analitos houve um aumento na intensidade do sinal analítico para todos os isótopos até 1000 W e um decréscimo em potências superiores a 1100 W. Na emulsão de diesel o houve também um aumento da intensidade até 1100 W para Co, Ni e Mn em seguida observou-se à redução de sensibilidade. Para Fe a intensidade aumentou até 1400 W, Co e V a intensidade máxima foi de 1300 W. Sendo assim, a potência de radiofrequência adotada como compromisso para as determinações foi de 1100 W.

4.2.4. Otimização da vazão do gás carreador

A influência da vazão do gás carreador sobre as contagens normalizadas dos isótopos foi avaliada no intervalo de 0,8 a 1,3 L min⁻¹, com variações de 0,05 L min⁻¹. O resultado desta otimização está apresentado na Figura 10, na qual observa-se que as contagens máximas para os isótopos de ⁶³Cu, ⁶⁰Ni e ⁵¹V foram obtidas na vazão de 0,9 L min⁻¹, para ⁵⁷Fe e ⁵⁵Mn vazão de 0,95 L min⁻¹ e para ⁵⁹Co vazão de 1,0 L min⁻¹.

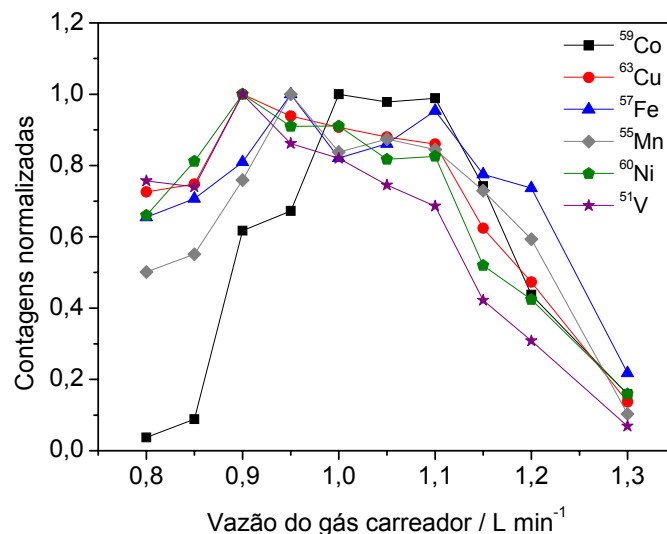


Figura 10. Influência da vazão do gás carreador sobre as contagens normalizadas dos isótopos ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁵⁷Fe, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni e ⁵¹V, na emulsão de diesel aditivado com 1,0 µg de Pd. Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C. Vazão do gás interno: 0,15 L min⁻¹. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

As baixas contagens obtidas para vazões abaixo de $0,85 \text{ L min}^{-1}$ estão provavelmente associadas ao tempo de residência dos analitos no plasma. Em vazões baixas, esse tempo é suficientemente alto para promover a dupla ionização dos analitos. Em vazões superiores a $1,1 \text{ L min}^{-1}$, verificou-se a diminuição das contagens para todos os isótopos avaliados, sendo que, neste caso, vazões altas podem reduzir o tempo de residência do analito no plasma, podendo ocasionar uma ionização incompleta, aumentando os níveis dos óxidos. Sendo assim, a vazão do gás carreador adotada como compromisso para as determinações foi de $0,95 \text{ L min}^{-1}$.

4.2.5. Otimização da vazão interna do gás do ETV

O ETV requer uma vazão adicional de Ar, chamado gás interno ou gás do ETV, este passa pelo interior do forno de grafite e, durante a etapa de vaporização, soma-se ao gás carreador para o transporte do vapor dos analitos para o plasma, auxiliando o transporte dos analitos do ETV para o plasma. A vazão do gás interno foi otimizada em função das contagens normalizadas para os isótopos apresentadas na Figura 11. Para esta otimização, a vazão do gás foi variada de 0 à $0,30 \text{ L min}^{-1}$. O aumento da vazão do gás interno normalmente resulta em uma menor elevação da temperatura no tubo de grafite sob as condições de aquecimento dinâmico levando a uma supersaturação das partículas do aerossol na etapa de vaporização. Aumentando a vazão há um fluxo mais turbulento e uma mistura mais homogênea do vapor quente da amostra com o gás, favorecendo a formação de um aerossol com partículas mais finas.⁶⁵

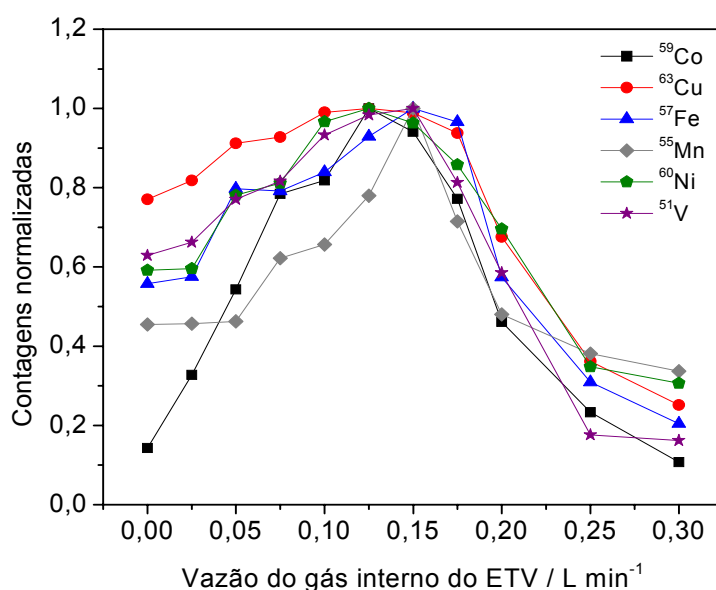


Figura 11. Influência da vazão do gás interno do ETV sobre as contagens normalizadas dos isótopos ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{57}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni e ^{51}V , em emulsão de diesel aditivado com $1,0 \mu\text{g}$ de Pd. Vazão do gás carreador de $0,95 \text{ L min}^{-1}$, Temperatura de pirólise de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e vaporização de $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a maior contagem.

Observou-se um aumento significativo para as contagens dos isótopos com o aumento da vazão do gás interno até atingir um máximo de sensibilidade próxima à vazão de $0,10 \text{ L min}^{-1}$, para a maioria dos isótopos avaliados. Após a vazão de $0,175 \text{ L min}^{-1}$ houve uma diminuição significativa para as contagens de todos os isótopos. A utilização de vazões muito elevadas pode deslocar a zona de amostragem para regiões mais frias do plasma e mais passíveis de interferências.⁶⁵ Sendo assim, a vazão de $0,15 \text{ L min}^{-1}$, foi utilizada como vazão do gás interno de compromisso nas determinações.

4.2.6. Calibração

A técnica de ETV-ICP-MS requer uma atenção especial para a calibração a ser utilizada, uma vez que envolve a eficiência de vaporização e transporte dos analitos. Modificadores/carreadores são freqüentemente utilizados para minimizar essa interferência e aumentar a eficiência de transporte dos analitos para o plasma.⁶⁶ Segundo Kántor e colaboradores⁶¹, a eficiência de transporte aumenta com a quantidade de substâncias vaporizadas até um certo limite em que resulta na perda da linearidade para curvas de calibração livre de matriz. Para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras de biodiesel e diesel por ETV-ICP-MS utilizando a amostragem sob forma de emulsão e calibração externa, foram avaliadas as possibilidades de calibração em meio aquoso e calibração aquosa emulsificada com óleo base mineral. Na Figura 12 está apresentado o efeito da matriz utilizada na calibração sobre a intensidade das contagens dos isótopos dos analitos. Os dois meios de calibração, com a mesma concentração dos analitos e, sem adição de Pd como carreador, foram avaliados.

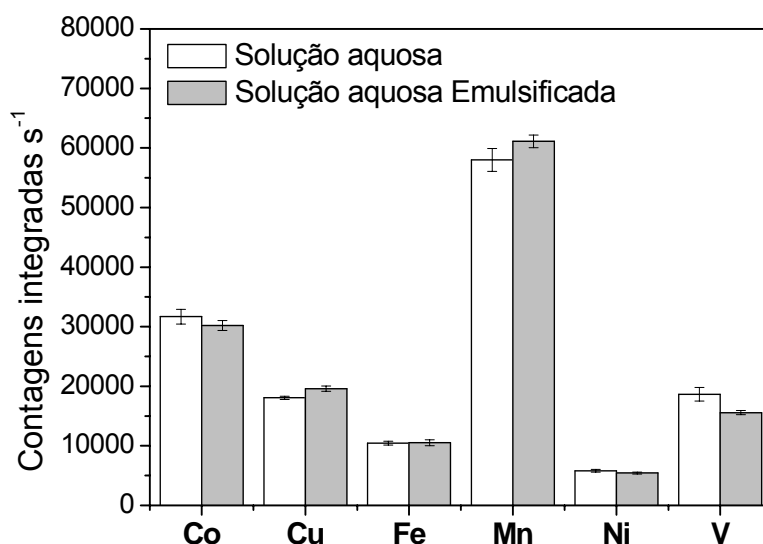


Figura 12. Influência do meio da calibração sobre as contagens dos isótopos, em solução aquosa e solução aquosa emulsificada contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co, Cu, Mn, Ni, V e $50 \mu\text{L}^{-1}$ de Fe. Temperatura de pirólise de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e vaporização de $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Sem adição de Pd.

Não houve diferença significativa entre as contagens das soluções analisadas, sugerindo que não há, neste caso, a influência do meio de calibração aquoso emulsificado no transporte dos analitos para o plasma. A calibração externa envolve o preparo de padrões contendo concentrações variáveis dos analitos em um solvente puro. A resposta normalmente assume um comportamento linear, porém muitas imprecisões podem ocorrer uma vez que as soluções aquosas com os padrões inorgânicos podem não representar exatamente a matriz.⁵³ Afim de compensar esse efeito, uma das técnicas mais amplamente utilizadas em ICP-MS é a calibração externa com uso de padrão interno. Esta possibilita correção de interferências não espectrais, além de ser uma técnica simples, rápida e eficiente. Logo, optou-se pela a calibração com padrões aquosos e o uso de ^{103}Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno, para as determinações de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em biodiesel e diesel por ETV-ICP-MS, sendo. Os parâmetros de mérito são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de mérito para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em biodiesel e diesel por ETV-ICP-MS, calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno.

Isótopo	Inclinação ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R	LD (ng g^{-1})	RSD (n=3) (%)	calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
^{59}Co	0,0521	0,9990	0,5	2 - 9	0,5 - 20
^{63}Cu	0,0231	0,9994	1,5	2 - 16	0,5 - 20
^{57}Fe	0,0014	0,9990	3	3 - 20	5 - 200
^{55}Mn	0,0855	0,9993	0,3	5 - 20	0,5 - 20
^{60}Ni	0,0089	0,9992	0,5	4 - 17	0,5 - 20
^{51}V	0,0387	0,9993	1	2 - 15	0,5 - 20

O método proposto apresentou uma boa correlação linear ($R > 0,999$) e LD na ordem de ng g^{-1} , parâmetros estes que podem ser considerados adequados para as

determinações. A precisão foi expressa na forma de desvio padrão relativo (RSD), apresentando de forma geral um longo intervalo de variação (2 -20%). Entretanto, este intervalo é considerado satisfatória para a amostragem sob a forma de emulsão e determinação por ETV-ICP-MS.

4.2.7. Exatidão do método

A verificação da exatidão do método proposto foi efetuada através da análise do material de referência de óleo combustível residual (NIST 1634c), e pela comparação dos resultados obtidos para os elementos não certificados, Cu, Fe e Mn, com os resultados obtidos pela técnica de GF AAS. Além disso, foram realizados testes de adição e recuperação nas amostras analisadas. Os resultados obtidos na análise da amostra certificada estão apresentados na Tabela 10. Os resultados demonstram boa concordância com os valores apresentados no certificado, considerando o teste *t* pareado com um nível de confiança de 95%.

Tabela 10. Valores determinados e certificados para Ni, V e Co para a amostra de óleo combustível residual (NIST-1634c), calibração com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno por ETV-ICP-MS.

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Co	$0,151 \pm 0,005$	$0,16 \pm 0,06$
Ni	$17,54 \pm 0,21$	$16,6 \pm 2,5$
V	$28,19 \pm 0,40$	$26,2 \pm 6,3$

Média \pm intervalo de confiança (95%).

Os elementos Cu, Fe e Mn, sem valores de referência certificados, tiveram os resultados obtidos por ETV-ICP-MS com amostragem sob forma de emulsão comparados com os valores obtidos em determinações por GF AAS. Esses elementos foram determinados em três amostras, sendo uma de diesel aditivado (DA1) e outra

comum (DC1) e também uma amostra de biodiesel (B100-M). Os resultados obtidos para as determinações por ETV-ICP-MS e por GF AAS estão apresentados na Tabela 11. Comparando-se os resultados obtidos com as duas técnicas, observa-se que os valores obtidos são estatisticamente concordantes, considerando o teste *t* pareado e um nível de confiança de 95%, garantindo a boa exatidão do método proposto.

Tabela 11. Valores determinados (ng g^{-1}) para Cu, Fe e Mn por ETV-ICP-MS e GF AAS.

	DA1		DC1		B100-M	
	ETV-ICP-MS	GF AAS	ETV-ICP-MS	GF AAS	ETV-ICP-MS	GF AAS
Cu	260 ± 24	270 ± 4,0	134 ± 15	133 ± 8,0	19,8 ± 3,0	14,0 ± 7,0
Fe	422 ± 10	402 ± 24	398 ± 50	381 ± 13	359 ± 37	342 ± 6
Mn	5,9 ± 1,4	6,2 ± 0,8	6,2 ± 2,0	6,1 ± 0,1	36,6 ± 3,2	36,4 ± 1,9

Média ± intervalo de confiança (95%).

4.2.8. Aplicação analítica

A determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V por ETV-ICP-MS foi realizada em dez amostras, sendo que cinco destas amostras são de biodiesel (B100), e cinco amostras de diesel, destas, duas amostras aditivadas, duas comuns e uma amostra de diesel adicionado de 2% de biodiesel (B2). Os testes de adição e recuperação foram realizados pela adição de 50 ng g^{-1} dos elementos Co, Cu, Mn, Ni e V e 500 ng g^{-1} de Fe em cada amostra. Os resultados obtidos para as amostras de biodiesel são apresentados nas Tabelas 12, e para diesel na Tabela 13.

Os resultados demonstram que as amostras de biodiesel apresentam concentrações abaixo do LQ (3,3 vezes o LD) para Co e V, ao passo que os valores determinados de Ni foram, de forma geral, inferiores aos encontrados para o diesel. Esse fato está diretamente relacionado com a origem dos combustíveis avaliados, uma vez que elementos com Ni e V ocorrem naturalmente no petróleo e, por isso, aparecem

em seus derivados, como o diesel. O biodiesel é obtido de fontes vegetais, nas quais a concentrações de Co, Ni e V são geralmente muito baixas; entretanto, estes também podem ser incorporados ao biodiesel durante o processo de produção e/ou armazenamento.

De modo geral as concentrações determinadas para as amostras de biodiesel situaram-se na faixa de 13,8 a 142 ng g⁻¹ para Cu; 120 a 375 ng g⁻¹ para Fe; 4,9 a 76 ng g⁻¹ para Mn e < 2,0 a 14,1 ng g⁻¹ para o Ni. A recuperação obtida para os analitos foi de 80 a 120%, sendo esta adequada para o método proposto.

Tabela 12. Resultados (ng g⁻¹) obtidos para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em biodiesel por ETV-ICP-MS, calibração com padrões aquosos e Rh (10 µg L⁻¹) como padrão interno e porcentagens de recuperação.

	B100-F	B100-S	B100-B	B100-A	B100-M	Recuperação (%)
Co	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	95-115 *
Cu	51,7 ± 3,5	27,6 ± 3,0	142 ± 24	13,8 ± 0,3	19,8 ± 3,0	83-120 *
Fe	375 ± 49	210 ± 31	144 ± 30	120 ± 36	359 ± 37	85-105 **
Mn	76 ± 10	5,6 ± 1,4	4,9 ± 1,4	5,4 ± 1,6	36,6 ± 3,2	96-120 *
Ni	6,5 ± 0,3	< 2,0	10,4 ± 0,6	8,2 ± 0,2	14,1 ± 2,7	80-120 *
V	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	89-112 *

Media ± intervalo de confiança (95%), * Adição de 50 ng g⁻¹, ** Adição de 500 ng g⁻¹.

Os resultados das determinações para as amostras de diesel, demonstram, de forma geral, uma maior concentração dos elementos metálicos em relação as demais amostras. Esse comportamento já era esperado para elementos como Co, Ni e V, porém os elementos Cu e Fe apresentaram concentrações relativamente superiores às amostras de biodiesel. Sendo que a concentração de Fe na amostra B2 (1676 ± 282 ng L⁻¹) foi consideravelmente superior às demais amostras. Já o Mn apresentou concentrações semelhantes tanto para o diesel quanto para o biodiesel, com exceção

da amostra B100-F, que apresentou a maior concentração de Mn, com valor de $76 \pm 10 \text{ ng g}^{-1}$.

Tabela 13. Resultados (ng g^{-1}) obtidos para a determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em diesel por ETV-ICP-MS calibração externa com padrões aquosos e Rh ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno e porcentagens de recuperação.

	DA1	DA2	DC1	DC2	B2	Recuperação (%)
Co	< 2,0	< 2,0	< 2,0	$2,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	87-98 *
Cu	260 ± 24	161 ± 26	134 ± 15	116 ± 6	160 ± 26	83-93 *
Fe	422 ± 10	310 ± 16	398 ± 50	228 ± 11	1676 ± 282	85-120**
Mn	$5,9 \pm 1,4$	$5,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 2,0$	$4,0 \pm 0,2$	$13,0 \pm 0,3$	90-98 *
Ni	$16,8 \pm 2,0$	$14,7 \pm 1,0$	$16,2 \pm 2,0$	$16,0 \pm 2,2$	$29,2 \pm 2,7$	80-96 *
V	$12,4 \pm 1,0$	$12,7 \pm 2,0$	$3,6 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,7$	$11,2 \pm 0,2$	89-112 *

Media \pm intervalo de confiança (95%), * Adição de 50 ng g^{-1} , ** Adição de 500 ng g^{-1} .

Para as amostras de diesel, as concentrações encontradas foram entre: < 2,0 a $2,5 \text{ ng g}^{-1}$ para o Co; 116 a 260 ng g^{-1} para o Cu; 228 a 1676 ng g^{-1} para o Fe; 4,0 a 13 ng g^{-1} para o Mn; 16 a $29,2 \text{ ng g}^{-1}$ para o Ni e 3,6 a $12,7 \text{ ng g}^{-1}$ para o V. A porcentagem de recuperação obtida para os analitos foi de 80 -120%, satisfatória para a metodologia proposta.

5. CONCLUSÕES

A metodologia para determinação de Na e K com amostragem sob forma de microemulsões por F AES mostrou ser simples, prática e sensível para as determinações em biodiesel. Com relação à sensibilidade a comparação direta entre os dois sistemas de introdução de amostras avaliados não foi possível, já que os sistemas de aquisição dos dados para aspiração contínua (AC) e aspiração discreta (AD) são diferentes. A otimização do volume de amostragem para o sistema por AD, indicou que 100 μL é o volume ideal para as determinações de Na e K com este sistema em microemulsões de biodiesel. A microemulsão proporcionou a estabilização dos analitos durante o tempo requerido para análise. A calibração realizada através de microemulsões com óleo base mineral e padrões inorgânicos, mostrou ser eficiente para as determinações e para eliminar interferência não espectral de transporte. A comparação dos resultados obtidos por ICP OES e os testes de recuperação comprovaram a exatidão da metodologia.

A técnica de ETV-ICP-MS, utilizada para determinação de Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V em amostras diesel e biodiesel através da emulsão, apresentou além da vantagem da análise seqüencial rápida, uma alta sensibilidade. A otimização do programa de temperaturas possibilitou a eliminação eficiente da matriz orgânica com pirólise de 800°C e a vaporização quantitativa dos analitos com uma temperatura de 2500°C. A introdução de 1,0 μg de Pd em solução permitiu a atuação deste como carreador. A utilização da calibração aquosa e Rh (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno, mostrou ser simples e eficiente para as determinações em emulsões de diesel e biodiesel. Os resultados foram concordantes com os valores certificados para Co, Ni e V na amostra de óleo combustível residual (NIST 1634c) e com os valores obtidos para Cu, Fe e Mn através da análise por GF AAS. A metodologia apresentou boa precisão, exatidão e alta sensibilidade. As determinações nas amostras de diesel apresentaram de forma geral maiores concentrações dos elementos analisados, esse comportamento já era esperado para Co, Ni e V, presentes em altas concentrações no petróleo, porém o Cu e o Fe apresentaram concentrações relativamente superiores às amostras de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS

1. M. G. A. Korn, D. S. S. dos Santos, B. Welz, M. G. R. Vale, A. P. Teixeira, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, ***Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review***, *Talanta*, 2007, 73, 1-11.
2. S. Braum, L. G. Appel, M. Schumal, ***A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – A questão dos particulados. Estratégias atuais para redução e controle das emissões e tendências futuras***, *Química Nova*, 2003, 27, 472-482.
3. T. D. Saint’Pierre, L. F. Dias, S. M. Maia, A. J. Curtius, ***Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques***, *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, 59, 551-558.
4. D. S. S. dos Santos, A. P. Teixeira, M. G. A. Korn, L. S. G. Teixeira, ***Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry***, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61, 592-595.
5. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, B. Welz. ***Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction***, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000, 15, 1389-1393.
6. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, ***Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils***, *Analyst*, 2000, 125, 1673-1679.

7. Ya-Fen Wang, Kuo-Lin Huang, Chun-Teh Li, Hsiao-Hsuan Mi, Jih-Haur Luo, Perng-Jy Tsai, ***Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. Atmosph. Environment***, 2003, 37, 4637-4643.
8. Roseli Martins de Souza, ***Determinação de elementos refratário em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após a emulsificação da amostra***, Dissertação de mestrado, Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
9. R. Geris, N. A. C. dos Santos, B. A. Amaral, I. S. Maia, V. D. Castro, J. R. M. Carvalho, ***Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica***, Química Nova, 2007, 30, 1369-1373.
10. A. K. Agarwal, ***Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines***, Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33, 233-271.
11. A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, ***Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review***, Renewable Energy 29 (2004) 727-742.
12. Wenlei Xie, Xiaoming Huang, ***Syntesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF / ZnO catalyst***, Catalysis Letters, 2006, 107, 53-59.
13. P. Felizardo, M. J. N. Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier, J. M. Bordado, ***Production of biodiesel from waste frying oils***, Waste Management, 2006, 26, 487-494.
14. A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. de P. Pereira, J. B. de Andrade, ***Biodiesel: An Overview***, J. Braz. Chem. Soc., 2005,16, 1313-1330.

15. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis, Resolução ANP Nº 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Ret. DOU 19.4.2005.
16. A. De Jesus, M. M. Silva, M. G. R. Vale, ***The use de microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry***, Talanta, 2007, 74, 1378-1384.
17. S. J. Huang, S. J. Jiang, ***Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry***. J. Anal. Atom. Spectrom, 2001, 16, 664-668.
18. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, ***Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification***, J. Anal. Atom. Spectrom, 2002, 17, 242-247.
19. T. D. Saint’Pierre, L. F. Dias, D. Pozebon, R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, B. Welz, ***Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample Introduction***, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 1991-2001.
20. Ivana de Almeida Silva, ***Estabilização de cobre e chumbo em combustíveis de aviação utilizando sistemas multicomponente visando a determinação por espectrometria de absorção atômica***, Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1996.
21. Y. Özdemir, A. E. Karagözler, S. Güçer, ***Interferences in the determination of lithium by flame atomic emission spectrometry with platinum-loop atomizer***. J. Anal. Atom. Spectrom, 1994, 9, 797-800.

22. F. Okumura, E. T. G. Cavalheiro, J. A. Nóbrega, ***Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica***, Química Nova, 2004, 27, 832-836.
23. R. Nowka, GTI Labor-Fachzeitschrift, 2003, 47, 518. em M. G. A. Korn, D. S. S. dos Santos, B. Welz, M. G. R. Vale, A. P. Teixeira, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, ***Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review***, Talanta, 2007, 73, 1-11.
24. Bin Du, Qin Wei, Shuren Wang, Weile Yu, ***Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy***. Talanta, 1997, 44, 1803-1806.
25. J.R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel, ***Speciation of inorganic lead and trialkyllead compounds by flame atomic absorption spectroscopy following continuous selective preconcentration from aqueous solutions***, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 1869-1879.
26. Universal Oil Products Company (UOP), UOP Method 391-91 em M. G. A. Korn, D. S. S. dos Santos, B. Welz, M. G. R. Vale, A. P. Teixeira, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, ***Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review***, Talanta, 2007, 73, 1-11.
27. N. N. Meeravali, S. J. Kumar, ***The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuels oils and naphtha by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer***, J. Anal. Atom. Spectrom, 2001, 16, 527-532.
28. M. N. M. Reyes, R. C. Campos, ***Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb and gasoline samples stabilized as***

microemulsion using conventional and permanent modifiers, Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60, 615-624.

29. M. G. R. Vale, I. C. F. Damin, A. Klassen, M. M. Silva, B. Welz, A. F. Silva, F. G. Lepri, D. L. G. Borges, U. Heitmann. **Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry**, Microchem. J., 2004, 77, 131-140.

30. E. J. dos Santos, A. B. Herrmann, E. S. Chaves, W. W. D. Vechiatto, A. C. Schoemberger, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, **Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimisation**, J. Anal. Atom. Spectrom., 2007, 22, 1300-1303.

31. R. M. de Souza, A. L. S. Meliande, C. L. P. da Silveira, R. Q. Aucélio, **Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions**, Microchem. J., 2006, 82, 137-141.

32. R. M. de Souza, B. M. Mathias, I. S. Scarminio, C. L. P. da Silva, R. Q. Aucélio, **Comparison between two samples emulsification procedures for determination of Mo, Cr, V and Ti in diesel and fuel oil by ICP-OES along with factorial design**, Microchem. Acta, 2006, 153, 219-225.

33. M. Murillo, Z. Benzo, E. Marcano, C. Gomez, A. Garaboto, C. Marin, **Determination for copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES**, J. Anal. Atom. Spectrom., 1999, 14, 815-820.

34. G. D. Woods, F. I. Fryer, **Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma-mass spectroscopy**, Anal. Bioanal. Chem., 2007, 389, 753-761.

35. A. J. Curtius. ***Espectrometria de Absorção Atômica. Parte IV: Aspectos Práticos e Perspectivas***. Revista de Química Industrial, Brasil, 1991, 59, 20-22.
36. B. Welz, M. Sperling, ***Atomic Absorption Spectrometry***, 3rd ed. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.
37. D. L. G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, ***Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua***, Revista Analytica, 2005, 58-67.
38. M. Ghisi, A. S. Ribeiro, M. A. Vieira, A. J. Curtius, ***Avaliação de diferentes formas de introdução de amostra biológica tratada com hidróxido de tetrametilamônio em espectrometria de absorção atômica com chama***, Revista Analytica, 2007, 58-65.
39. L. R. Taylor, R. B. Papp, B. D. Pollard, ***Instrumental Methods For Determining Elements, Selection and Application***, VCH publishers, Nova York , USA, 1994.
40. H. Günzler, A. Williams, ***Handbook of Analytical Techniques***, Volume II, WILEY-VCH, Weinheim, Alemanha, 2001.
41. C. Hardaway, J. Sneddon, J. N. Beck, ***Determination of metal in crude oil by atomic spectroscopy***, Analytical Letters, 2004, 37, 2881-2899.
42. Éder José dos Santos, ***Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado***, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

43. R. S. Houk, K. E. Jarvis, A. L. Gray, ***Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*** 1^a Ed, by Chapman and Hall, Blackie & Son Ltd. USA, 1992.
44. Tatiana D. Saint’Pierre, ***Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado***, Tese de doutorado em química analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
45. S. M. Simons, ***Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*** 1^a Ed, by Blackwell Publishing Ltd. USA, 2005.
46. Software Guide – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
47. E. H. Evans, J. J. Giglio. ***Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry***, A review, *J. Anal. At. Spectrom*, 1993, 8, 1-18.
48. S. M. Maia, M. G. R. Vale, B. Welz, A. J. Curtius, ***Feasibility of isotope dilution of thallium in sediments using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry***, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56, 1263-1275.
49. L. F. Dias, G. R. Miranda, T. D. Saint’Pierre, S. M. Maia, V. L. A. Frescura, A.J. Curtius, ***Method development for determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration***, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, 60, 117-124.

50. V. Majidi, N. J. Miller-Ihli, ***Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry***, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, 53, 965-980.
51. Sandra Maria Maia, ***Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica***, Tese de doutorado em química analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
52. M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, ***Evaluation of the multi-element capabilities of the electrothermal vaporization quadrupole-based ICP mass spectrometry***, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 1018-1027
53. M. B. O. Giacomelli, M. C. Lima, L. F. Dias, B. Welz, A. J. Curtius, ***Fractionation of Cd and Pb in BCR No. 601 sediment reference material following the BCR protocol for sediment extraction and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers***, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 1339-1343
54. D. C. Gregoire, ***Electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma mass spectrometry***, Geological survey of Canadá ano 18-28.
55. C. Sartoros, E. D. Salin, ***Automatic selection of internal standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry***, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, 54, 1557-1571.
56. L. Ebdon, M. Poulkes, K. Sutton, ***Slurry nebulization in plasmas***, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 213 -229.

57. E. D. Salin, M. Anther, G. Bort, ***Evaluation of the simultaneous use of standard additions and internal standards calibration techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry***, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 1498-1500.
58. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, ***Diluição isotópica em espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado***, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 1998, 47, 145 – 153.
59. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, ***Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification***, *J. Anal. At. Spectrom.* 2002, 17, 242-247.
60. M. Todorovic, S. Vidovic, Z. Ilic, ***Effect of aqueous-organic solvents on the determination of trace-elements by flame atomic-absorption spectrometry and inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry***, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1993, 8, 1113-1116.
61. T. Kántor, S. Maestre, M.T.C. de Loos-Vollebregt, ***Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample introduction applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry***, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, 60, 1323-1333.
62. L. A. Allen, J. J. Leach, R. S. Houk, ***Spatial location of the space charge effect in individual ion clouds using monodisperse dried microparticulate injection with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer***, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 2384-2391.
63. F. G. Lepri, B. Welz, D. L. G. Borges, A. F. Silva, M. G. R. Vale, U. Heitmann, ***Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian***

crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, Anal. Chem. Acta, 2006, 558,195-200.

64. I. C. F. Damin, M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, F. G. Lepri, W. N. L. dos Santos, S. L. C. Ferreira, ***Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry***, J. Anal. Atom. Spectrom., 2005, 12, 1332-1336.

65. Daniel L. G. Borges, ***Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica***, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina 2005.

66. L. Yu, S. R. Koirtiyohann, M. L. Ruppel, A. K. Skipor, ***Simultaneous determination of aluminium, titanium and vanadium in serum by electrothermal vaporization-inductively plasma mass spectroscopy***. J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, 12, 69-74.

Observação:

Uma nova resolução, publicada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, após a realização deste trabalho, estabelece novas especificações para o biodiesel. Esta é a RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

Artigos Publicados

Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation

Eduardo Sidinei Chaves, Tatiana Dillenburg Saint'Pierre, Eder José dos Santos, Luciano Tormen, Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan and Adilson José Curtius
J. Braz. Chem. Soc. **2008**, *19*, 856.

Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS

Eduardo S. Chaves, Fábio G. Lepri, Jessee S. A. Silva, Daiane P. C. de Quadros, Tatiana D. Saint'Pierre and Adilson J. Curtius
J. Environ. Monit., **2008**, DOI: **10.1039/b809501a**