

**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**

Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

**Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius
Co-orientadora: Vera L. A. Frescura Bascuñan**

Florianópolis, outubro de 2004

*Dedico este trabalho ao Antonio,
como representante das gerações futuras,
para que nunca percam a esperança de tornar o mundo melhor
para todos os seres vivos, sempre com respeito à natureza.*

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo Adilson José Curtius, pelos valiosos ensinamentos, profissionalismo, ética e amizade.

À orientadora, amiga e vizinha Vera, pela orientação muitas vezes informal, disponibilidade, carinho e amizade.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos professores da banca, pelas valiosas contribuições.

Aos colegas de laboratório, pessoas com alto nível de conhecimento, que, com suas idéias brilhantes, deram várias contribuições a este trabalho e pela amizade, proporcionando um ambiente descontraído e alegre no laboratório.

Ao Jairo Bez Fontana, colega e técnico em química do laboratório, presença fundamental para o bom funcionamento dos equipamentos e do laboratório, de forma geral.

Aos secretários da pós graduação da UFSC, Graça e Jadir, pelo auxílio, prestatividade e bom-humor, sempre.

À minha família, pelo apoio emocional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIÇÕES.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Presença de metais em combustíveis.....	1
Álcool combustível.....	1
Gasolina.....	3
1.2. Amostragem por emulsão.....	6
1.3. Técnicas de análise e avaliação da exatidão de métodos analíticos.....	8
1.3.1. AAS.....	9
ET	
AAS.....	11
Modificador químico.....	13
1.3.2. ICP-MS.....	15
Interferências em ICP-MS.....	18
Calibração por Diluição Isotópica.....	21
Análise de amostras orgânicas por ICP-MS.....	24
ETV-ICP-MS.....	25
Modificadores - carreadores.....	27
2. PROPOSTA DE TRABALHO.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Instrumentação.....	30
3.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	30
3.1.2. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Introdução da Amostra por Vaporização Eletrotérmica.....	32
3.2. Materiais e Reagentes.....	35
3.3. Amostras.....	36
3.3.1. Amostras de álcool combustível.....	36

3.3.2. Amostras de gasolina.....	37
Preparação das emulsões.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. ET AAS.....	39
4.1.1. Determinação de Cu, Fe e Pb em álcool combustível por ET AAS.....	39
4.1.2. Determinação de As e Pb em gasolina por ET AAS.....	44
4.2. ETV-ICP-MS.....	49
4.2.1. Análise de álcool combustível por ETV-ICP-MS.....	49
4.2.1.1. Determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração externa.....	49
4.2.1.2. Determinação de Ag, Cd, Cu, Pb e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração por diluição isotópica.....	61
4.2.2. Análise de gasolina por ETV-ICP-MS.....	67
4.2.2.1. Determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina por ETV-ICP-MS.....	67
4.2.2.2. Determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl em gasolina por ETV-ICP-MS com calibração por adição e por diluição isotópica.....	76
4.3. Comparação de resultados.....	87
5. CONCLUSÕES.....	89
6. REFERÊNCIAS.....	91
7. PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA.....	107

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.....16
- Figura 2.** Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.....26
- Figura 3.** Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, 0,4 ng de Fe e 0,6 ng de Pb, em etanol acidificado com HNO₃ 4M (10% v/v): (—■—) sem modificador, (—▲—) com Mg em solução, (—◆—) com Pd + Mg(NO₃)₂ em solução, (—●—) com PO₄ em solução, (—▲—) com Ru permanente e (—▼—) com Ir + Rh permanente. Temperatura de atomização: 2200 °C.....40
- Figura 4:** Curvas de pirólise para 0,5 ng As em solução aquosa e em emulsão de gasolina purificada, (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução e (—▲—) com 500 µg Ru, como modificador permanente. Temperatura de atomização: 2300 °C.....46
- Figura 5:** Curvas de pirólise para 0,6 ng Pb em solução aquosa e em emulsão de gasolina purificada, (—■—) sem modificador, (—●—) com 0,2 mg PO₄, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂ e (—▲—) com 500 µg Ru como modificador permanente. Temperatura de atomização: 1800 °C.....47
- Figura 6:** Curvas de pirólise para os analitos menos voláteis em: (—■—) amostra sem modificador, (—■—) amostra com Pd; 20 µg de cada analito em: (—●—) solução aquosa sem modificador, (—●—) solução aquosa com Pd, (—▲—) etanol sem modificador e (—▲—) etanol com Pd. Temperatura de vaporização: 2400 °C.....51
- Figura 7:** Curvas de pirólise para os analitos mais voláteis em: (—■—) amostra sem modificador, (—■—) amostra com Pd; 20 µg de cada analito em: (—●—) solução aquosa sem modificador, (—●—) solução aquosa com Pd, (—▲—) etanol sem modificador e (—▲—) etanol com Pd. Temperatura de vaporização: 2300 °C.....53
- Figura 8:** Gráficos de correlação entre as concentrações dos analitos medidas por calibração externa (CE) e por diluição isotópica (ID).....66

- Figura 9:** Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, Mn, Ni e Sn em solução aquosa: (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução, (—▲—) com 500 µg Ru ou (—▼—) com 500 µg Ir + Rh, como modificadores permanentes. Temperatura de vaporização 2300 °C.....68
- Figura 10:** Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, Mn, Ni e Sn em emulsão de gasolina purificada: (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução e (—▲—) com 500 µg Ru, com modificador permanente. Temperatura de vaporização 2300 °C.....69
- Figura 11:** Curvas de vaporização para 0,2 ng de (—▲—) Cu, (—●—) Mn, (—◆—) Ni e (—■—) Sn em solução aquosa e emulsão de gasolina purificada, sem modificador. Temperatura de pirólise 1000 °C.....72
- Figura 12:** Curvas de pirólise para os analitos em uma emulsão de gasolina, (—▲—) sem modificador, (—▲—) com 10 µg Pd, (—▲—) com Ru permanente e para 20 µg Cd, Cu, Pb, Tl e 200 µg Fe em uma solução aquosa, (—●—) sem modificador, (—●—) com 10 µg Pd. Temperatura de vaporização: 2300 °C.....77
- Figura 13:** Variação das intensidades de sinal dos analitos em uma emulsão de gasolina em função da vazão do gás interno do ETV, sem modificador, a 400 °C de temperatura de pirólise e 1900 °C de temperatura de vaporização.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros operacionais do equipamento de ET AAS.....	30
Tabela 2: Programa de temperatura para determinação de metais em álcool combustível ou em gasolina por ET AAS.....	31
Tabela 3: Temperaturas de pirólise e atomização utilizadas para as determinações de Cu, Fe e Pb em álcool combustível e As e Pb em gasolina, ambas por ET AAS.....	31
Tabela 4: Programa de temperatura para recobrimento do modificador permanente na plataforma de L'vov.....	32
Tabela 5: Parâmetros operacionais do ICP-MS.....	33
Tabela 6: Programa de temperatura para determinação de metais em álcool combustível e gasolina por ETV-ICP-MS.....	34
Tabela 7: Valores médios medidos de brancos e massas características para Cu, Fe e Pb em solução alcoólica, com diferentes modificadores.(n=3).....	42
Tabela 8: Parâmetros analíticos de mérito obtidos para a determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de álcool combustível por ET AAS.....	43
Tabela 9: Concentrações e recuperações de Cu e Fe medidas em amostras de álcool combustível por ET AAS.(n=3).....	43
Tabela 10: Concentrações e recuperações de Pb medidas em amostras de álcool combustível por ET AAS, com PO ₄ como modificador em solução e com Ru como modificador permanente.(n=3).....	44
Tabela 11: Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de As e Pb em emulsões de gasolina por ET AAS.....	48
Tabela 12: Concentrações e recuperações, medidas nas emulsões, para adição de 50 µg L ⁻¹ As e 10 µg L ⁻¹ Pb às emulsões preparadas com as amostras de gasolina, por ET AAS.....	48
Tabela 13: Parâmetros de mérito.....	55
Tabela 14: Concentrações, em µg L ⁻¹ , dos analitos menos voláteis em amostras de álcool combustível, determinado por ETV-ICP-MS com soluções de calibração em meio de etanol, sem modificador, a 1000 °C de temperatura de pirólise e 2500 °C de temperatura de vaporização (n=3). Para Cu e Fe também são mostrados os valores obtidos por ET AAS.....	56

Tabela 15: Intervalos de recuperação obtidos com duas adições de, respectivamente, 1,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.....	57
Tabela 16: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos mais voláteis em amostras de álcool combustível, determinado por ETV-ICP-MS com soluções de calibração em meio de etanol, sem modificador, a 400 °C de temperatura de pirólise e 2300 °C de temperatura de vaporização ou com Pd como modificador a 800 °C de temperatura de pirólise e 2400 de temperatura de vaporização. (n=3).....	58
Tabela 17: Intervalos de recuperação obtidos com duas adições de, respectivamente, 1,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.....	60
Tabela 18: Parâmetros de mérito para determinações por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID).....	63
Tabela 19: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos menos voláteis em amostras de álcool combustível, medidas por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID) (n=3).....	64
Tabela 20: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos mais voláteis em amostras de álcool combustível, medidas por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID).....	65
Tabela 21: Coeficientes de correlação (r^2) e limites de detecção (LOD) obtidos para a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em emulsões de gasolina por ETV-ICP-MS.....	73
Tabela 22: Concentrações medidas, concentrações adicionadas e recuperações obtidas de Cu, Mn, Ni e Sn em emulsões de gasolinas por ETV-ICP-MS. Concentração média \pm um desvio padrão (n=3).....	75
Tabela 23: Intervalo de concentração de Cu, Mn, Ni e Sn encontrados em seis amostras de gasolina comercial.....	76
Tabela 24: Intervalos de recuperação obtidos para os analitos em emulsões de gasolina, determinados por calibração externa com soluções aquosas, após a adição de, respectivamente, 0,2; 1; 5; 0,3 e 0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl.....	81
Tabela 25: Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com soluções aquosas (EC) e por adição do analito (AA) para análise de gasolina na forma de emulsão.....	82

Tabela 26: Limites de detecção dos analitos em gasolina, medidos com calibração por adição do analito (AA) e diluição isotópica (ID) com 10 µg Pd. Temperatura de pirólise: 800 °C e Temperatura de vaporização: 2100 °C....84

Tabela 27: Concentração, em µg L⁻¹, dos analitos em amostras de gasolina (n=3) por calibração por adição (AA) e por diluição isotópica (ID) ETV-ICP-MS e também Cu e Fe por ET AAS.....85

Tabela 28: Limites de detecção, em µg L⁻¹, obtidos para Cu, Fe e Pb pelas diferentes metodologias desenvolvidas, com diferentes modificadores.....87

Tabela 29: Resumo das metodologias desenvolvidas.....88

LISTA DE ABREVIACES

TEL: tetraetil chumbo (tetraethyl lead).

TML: tetrametil chumbo (tetramethyl lead).

ANP: Agência Nacional de Petróleo.

o/w: leo em água (oil in water).

AAS: espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry).

ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass spectrometry).

GDMS: espectrometria de massa com descarga luminescente (glow discharge mass spectrometry).

ICP OES: espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma optical emission spectrometry).

VOC: compostos orgânicos voláteis (volatile organic compounds).

HCL: lâmpada de cátodo oco (hallow cathode lamps).

EDL: lâmpada de descarga sem eletrodos (electrodeless discharge lamp).

FAAS: espectrometria de absorção atômica de chama (flame atomic absorption spectrometry).

ET AAS: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (electrothermal atomic absorption spectrometry).

GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry).

STPF: condições STPF (stabilized temperature platform furnace).

HR-CS AAS: espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

DEMON: monocromador *double-echelle* (*double-echelle* monochromator)

ID: diluição isotópica (isotope dilution)

ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry)

ETV: vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization)

ICP: plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma)

USN-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por nebulização ultrassônica (ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry).

FIAS: sistema de análise por injeção em fluxo (flow injection analysis system).

LOD: limite de detecção (limit of detection).

RSD: desvio padrão relativo (relative standard deviation).

m/z: razão massa carga.

r^2 : coeficiente de correlação linear.

Conc.: concentração.

Rec.: recuperação.

Ad.: concentração adicionada.

RESUMO

A presença de elementos químicos em combustíveis pode ser originária da matéria prima ou por contato com equipamentos durante transporte ou beneficiamento ou introduzidos como aditivos. A presença de alguns elementos pode ser prejudicial ao desempenho do motor, bem como representar uma potencial fonte de lançamento de elementos tóxicos na atmosfera pela combustão do combustível. Entre as técnicas disponíveis para determinação de elementos químicos, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é bastante difundida, fornecendo boa sensibilidade e especificidade. Além desta, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) permite análises multielementares com ótima sensibilidade. Neste trabalho, estas duas técnicas foram empregadas no desenvolvimento de métodos de análise de álcool combustível e gasolina. Para as análises por ICP-MS, as amostras foram introduzidas no plasma por vaporização eletrotérmica (ETV). As amostras de álcool combustível foram simplesmente acidificadas com ácido nítrico para uma concentração final de 0,3% v/v, a fim de converter os elementos para forma inorgânica e estabilizá-los. As amostras de gasolina foram também acidificadas e preparadas na forma de emulsão óleo em água com concentração final em gasolina de 10% v/v, por meio de um agente surfactante. Os parâmetros operacionais dos métodos foram otimizados e a validação dos métodos propostos foi confirmada por testes de recuperação e pela comparação entre os resultados obtidos. Foram desenvolvidos métodos de determinação de Cu, Fe e Pb em álcool combustível e As e Pb em gasolina por GF AAS. Os metais Cu e Fe não necessitaram de modificador, As e Pb foram determinados com Ru como modificador permanente e Pb também com fosfato em solução, que é o modificador recomendado pelo fabricante do equipamento. As análises foram realizadas por calibração externa com soluções aquosas para álcool combustível e com soluções de calibração preparadas na forma de emulsão com uma gasolina purificada para as amostras de gasolina. Os limites de detecção foram da ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, Fe e Pb em álcool e $7 \mu\text{g L}^{-1}$ para As e Pb em gasolina, com recuperações entre 80% e 116% obtidas por estes métodos. Foram também

desenvolvidos métodos para análise de álcool combustível e gasolina por ETV-ICP-MS. Foram determinados 11 elementos (Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl) em álcool combustível por calibração externa com soluções de calibração preparadas em etanol e 5 destes (Ag, Cd, Cu, Pb e Tl) por diluição isotópica. As recuperações situaram-se entre 80% e 124%. Os resultados de concentração obtidos pelos dois métodos foram concordantes, bem como os resultados de Cu e Fe, determinados nas mesmas amostras de álcool combustível, por GF AAS. Os limites de detecção obtidos foram da mesma ordem de grandeza por calibração externa e por diluição isotópica, e menores do que $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os analitos, com precisão melhor do que 13% em todas as situações, exceto para Cd por calibração externa. Para gasolina, foram determinados, por ETV-ICP-MS, Cu, Mn, Ni e Sn por calibração externa com emulsões feitas com uma gasolina purificada e as recuperações situaram-se entre 80% e 120% para a maioria das amostras. Também foram desenvolvidos métodos para determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl em gasolina, com calibração por adição do analito e por diluição isotópica. A curva de calibração por adição do analito foi realizada para uma única amostra, sendo as outras analisadas com esta curva, pois as amostras têm matriz semelhante. Os resultados obtidos por adição do analito e por diluição isotópica foram concordantes e também concordantes com as concentrações de Cu e Fe medidas por GF AAS com calibração por adição do analito. Os limites de detecção obtidos para gasolina foram, de forma geral, maiores do que para álcool combustível devido à diluição obtida com o preparo das emulsões. Os métodos propostos mostraram-se eficazes para a análise de amostras de combustíveis e, de forma geral, as análises por diluição isotópica foram vantajosas, no caso de se ter um pequeno número de amostras a analisar, em relação às calibrações externa ou por adição do analito.

ABSTRACT

Chemical elements in fuels are either from the raw material or from the contact of the fuel with equipments during transport or processing, or even introduced as additives. Some elements in fuels can decrease the performance of the motor and the combustion of the fuel can be a potential source of toxic elements release to the atmosphere. Among the available techniques for the determination of chemical elements, graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) is widely used, providing good sensitivity and specificity. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) allows multielemental analysis with high sensitivity. In this work, these two techniques were employed for the development of methods of analysis of fuel ethanol and gasoline. For the ICP-MS analysis, the samples were introduced into the plasma by means of electrothermal vaporization (ETV). Fuel ethanol samples were simply acidified with nitric acid to final concentration of 0.3% v/v, in order to convert the analytes to their inorganic form and to stabilize them. Gasoline samples were also acidified and prepared as an o/w emulsion 10% v/v concentrated, by the addition of a surfactant agent. The operational conditions were optimized and the methods validated through recovery tests and by comparison of the obtained results. Methods were developed for the determination of Cu, Fe and Pb in fuel ethanol and of As and Pb in gasoline by GF AAS. The determination of Cu and Fe did not require a modifier, As and Pb were determined with Ru as permanent modifier and Pb was also determined with phosphate, which was the modifier recommended by the manufacturer of the equipment. The analysis of fuel ethanol was carried out by external calibration with aqueous solutions, and for gasoline, the calibration was carried out with emulsions prepared with a purified gasoline sample. The limits of detection (LOD) were of the order of $1 \mu\text{g L}^{-1}$ for the analytes in fuel ethanol and about $7 \mu\text{g L}^{-1}$ for As and Pb in gasoline. Methods for the analysis of fuel ethanol and gasoline by ETV-ICP-MS were also developed. Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn and Tl were determined in fuel ethanol by external calibration with ethanolic solutions and Ag, Cd, Cu, Pb and Tl by isotope dilution. The recoveries were between 80% and 124%. The concentrations obtained by both calibration

methods were in agreement, as well as with the concentrations of Cu and Fe in the same samples determined by GF AAS. The LODs were of the same order of magnitude for both methods and better than $1 \mu\text{g L}^{-1}$ for all analytes, with a precision better than 13%, except for Cd by external calibration. For gasoline by ETV-ICP-MS, Cu, Mn, Ni and Sn were determined by external calibration with emulsions prepared with a purified gasoline sample and the recoveries were from 80% to 120% for most samples. Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline were also determined by ETV-ICP-MS with analyte addition calibration and with isotope dilution. The calibration curve for the analyte addition was made for only one sample and the other samples were analysed against this curve, since the samples have similar matrix. The concentrations measured with both calibration techniques were in agreement and also with the concentrations of Cu and Fe measured by GF AAS. In general, the LODs obtained for gasoline were higher than those for fuel ethanol since the gasoline samples were 10-fold diluted during the emulsion preparation. The proposed methods shown to be efficient for the analysis of fuels and the isotope dilution was advantageous for a small quantity of samples to be analyzed when compared to the external calibration or to the analyte addition, mostly for the speed of analysis.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Presença de metais em combustíveis

Álcool combustível

Cada vez mais, tem-se procurado fontes renováveis de combustível alternativas ao petróleo, não só pela questão ambiental,¹ mas com o objetivo de diminuir a dependência do petróleo, que tende a esgotar-se. Com essa perspectiva, o álcool combustível surgiu, há algumas décadas, como um possível substituto da gasolina, tendo posteriormente ganhado ênfase como aditivo oxigenado para a gasolina.^{2,3} Mais recentemente, pesquisas têm sido feitas no sentido de usar o etanol combustível como aditivo também para óleo diesel, a fim de reduzir emissões atmosféricas.⁴⁻⁶ Porém o uso de misturas de etanol com combustíveis fósseis apresenta a desvantagem de aumentar a solubilidade em água de alguns compostos orgânicos, representando um risco maior de contaminações ambientais em caso de acidentes, principalmente no caso de vazamentos atingindo lençóis freáticos.⁷ No Brasil, o etanol tem sido empregado ainda na produção de biodiesel, que é um combustível biodegradável, menos poluente e menos tóxico, através de reações de transesterificação de óleos vegetais.^{8,9}

O etanol é um combustível líquido, o que representa uma vantagem em relação à infra-estrutura já existente para produtos de petróleo, além disso, possui alto desempenho e baixa toxicidade, tanto em relação ao evaporado, como aos gases provenientes da sua queima, especialmente quando comparado aos gases resultantes da queima de combustíveis fósseis.¹⁰ De uma forma geral, a combustão do etanol produz menos CO do que a gasolina, e menor ou equivalente emissão de NO_x,^{11,12} mas a geração de acetaldeído e, conseqüentemente, de compostos orgânicos voláteis (VOCs) é maior.³ Além disso, pesquisas têm sido feitas no sentido de otimizar a produção de etanol, a fim de reduzir a produção de resíduos, pela utilização do bagaço de cana-de-açúcar como combustível em usinas termoelétricas¹³ ou no próprio processo de produção do álcool combustível, em substituição ao óleo diesel comumente utilizado. Isso representa não só uma redução de custos, mas, principalmente, redução na emissão de CO₂ e, com isso, diminuição na taxa de crescimento do aquecimento global.^{3,11,12}

O etanol usado como combustível no Brasil é classificado como anidro ou hidratado, dependendo do seu uso. O etanol anidro é aquele misturado à gasolina numa proporção aproximada de 20% a 25% v/v, ou mesmo maior, e o hidratado é utilizado diretamente como combustível. Para metais, a legislação brasileira, regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo¹⁴, especifica apenas limites de concentração de Cu, Fe e Na no etanol combustível, diferentes para etanol anidro ou hidratado. A presença de cobre no etanol é proveniente, principalmente, do uso de equipamentos de destilação feitos de ligas de cobre, embora estes estejam em desuso, sendo substituídos por equipamentos feitos em aço inox ou vidro. Esse metal é especialmente prejudicial no etanol anidro, que é aquele misturado à gasolina, pois, promove reações oxidativas via radicais livres, deteriorando a gasolina pela formação de goma e, assim, diminuindo sua eficiência como combustível.¹⁵ Por esse motivo, a concentração de Cu é limitada no etanol anidro em $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$. Por sua vez, a concentração de ferro é controlada no etanol hidratado (máximo de 5 mg kg^{-1}), pois atribui-se a seus compostos um aumento no desgaste e também a formação de depósitos nos componentes dos motores.¹⁵ A legislação não especifica limites de concentração para elementos de interesse ambiental, como Pb, Cd e As.

O desenvolvimento de métodos de análise de álcool combustível é de interesse, principalmente no Brasil, onde este combustível é amplamente utilizado. Como produto destilado, o álcool combustível, de forma geral, apresenta estes elementos em concentrações muito baixas, a não ser em caso de contaminações,¹⁶ exigindo, também, técnicas sensíveis para sua determinação ou etapas de pré-concentração da amostra. Poucos trabalhos¹⁷⁻²⁰ relatam a determinação de metais em álcool combustível por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e nestes trabalhos os metais são separados da matriz, coletados em meio aquoso e posteriormente detectados, já que a técnica não é muito sensível. Entretanto, a determinação de metais em meio alcoólico pode ser realizada diretamente por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), pois essa é uma técnica que, além de possuir alta sensibilidade, permite a remoção parcial da matriz antes da etapa da atomização.^{21,22} Além disso, a análise de amostras de álcool combustível tem como vantagem a

possibilidade de se utilizar padrões aquosos diluídos em etanol para a preparação das soluções de calibração.

Gasolina

O petróleo, e conseqüentemente seus derivados, possui na sua composição vários metais em concentrações variáveis, proveniente do tipo de rocha sedimentar de procedência do óleo. Íons metálicos podem também ser introduzidos nos combustíveis durante a extração, o beneficiamento, através do contato e conseqüente corrosão dos equipamentos de refino e destilação, durante o transporte ou, ainda, na forma de aditivos.^{23,24}

O controle das concentrações de metais em combustíveis e óleos lubrificantes é de fundamental importância, uma vez que a presença de íons metálicos é geralmente indesejável, a não ser quando na forma de aditivos, pois as características e o desempenho de produtos derivados de petróleo podem ser afetados pela presença de certos metais. O controle de metais tóxicos é também importante porque o lançamento desses metais no meio ambiente devido ao refino e utilização das frações de petróleo representa uma expressiva fonte de poluição, podendo causar sérios danos ambientais e à saúde humana.^{25,26}

Alguns metais catalisam reações de oxidação e provocam a diminuição da eficiência de alguns combustíveis em virtude da diminuição da estabilidade térmica dos mesmos.^{27,28} Ou seja, o aumento da temperatura devido ao funcionamento do motor pode prejudicar o desempenho do combustível ou lubrificante. A presença de alguns metais nos produtos de petróleo também pode promover maior desgaste e corrosão de componentes de motores que os utilizam, assim como a formação de depósitos.^{29,30} Característica essa que também é agravada com o aumento da temperatura. Neste sentido, o NaCl proveniente da água do mar, introduzido no petróleo extraído de bacias marinhas, é motivo de grande preocupação, por ser um composto diretamente associado à corrosão.^{31,32} Este problema é bastante importante no Brasil, onde a quase totalidade do petróleo é extraído do solo marinho.

Por outro lado, alguns metais usados na forma de aditivos organometálicos melhoram a eficiência de combustíveis e lubrificantes.²³ Entretanto, existe uma concentração ideal desses aditivos, pois um excesso poderia aumentar o desgaste do motor ou provocar danos ambientais e também aumento excessivo de preço do produto final já que, na sua maioria, os aditivos têm preço elevado.

Por exemplo, a propriedade anti-detonante de compostos de Pb, como tetraetil chumbo (TEL) e tetrametil chumbo (TML), foi descoberta na década de 1920 e, por muitos anos, estes compostos foram usados como aditivos para aumentar a octanagem da gasolina.^{15,33} Por motivos ambientais, foi proibida a adição de compostos de Pb à gasolina desde 1990, a fim de reduzir o lançamento de Pb na atmosfera, e vários outros agentes anti-detonantes surgiram para substituí-los. Com a introdução de catalisadores à base de metais como Pt e Pd nos motores dos automóveis, a presença de Pb na gasolina tornou-se ainda mais indesejável, pois este envenena esse tipo de catalisador. Apesar disto, estes compostos a base de Pb ainda continuam sendo adicionados à gasolina de aviação, pois ainda não foi encontrado um substituto suficientemente eficaz, nesse caso. Além da proibição, o surgimento de aditivos de custo bem mais baixo e menos poluentes, como compostos de Mn,^{15,34} faz com que estes compostos de Pb praticamente não sejam mais utilizados como aditivos para gasolina automotiva. Apesar disso, ainda se faz o controle do teor de Pb na gasolina, e a concentração máxima permitida, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP)³⁵ é de 5 mg L^{-1} (o que equivale a aproximadamente $8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Esse valor é concordante com o aprovado em 1998 pelo Parlamento Europeu, disposto no European Directive³⁶ 98 / 70. Já nos Estados Unidos, o valor máximo é de $36 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, para a gasolina comum e $18 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, para gasolina isenta de chumbo, que não pode receber nenhuma adição intencional deste elemento, sendo que este limite considera contaminações incidentais durante o transporte e estocagem.³⁷

Por sua vez, As tem sido associado ao envenenamento de catalisadores durante o processo de craqueamento de nafta e gasolina.³⁸ Também pela questão ambiental, é importante monitorar sua concentração na gasolina e no álcool combustível, a fim de evitar seu lançamento na atmosfera durante a

combustão destes materiais, pois este é um elemento potencialmente tóxico.^{26,39,40}

A presença de Ni e V na gasolina pode ser usada como uma “impressão digital”, pois estes elementos estão ligados na forma de porfirinas, sendo a relação entre suas concentrações mantidas no processo de beneficiamento do petróleo, podendo então fornecer informações sobre a origem geológica do mesmo.⁴¹ Entretanto, ambos afetam catalisadores utilizados no processo de produção da gasolina⁴²⁻⁴⁶ e compostos de Ni têm sido reportados como carcinogênicos e mutagênicos.²⁵ Outros metais, como Cu, produzem radicais livres, agindo como catalisadores da deterioração oxidativa de olefinas presentes na gasolina, levando à formação de goma.¹⁵

Assim, a avaliação das quantidades de metais em petróleo e seus derivados representa o ponto de partida para o desenvolvimento de técnicas visando melhorar as características desses produtos, como desempenho, baixa abrasividade e baixo impacto ambiental. Estes elementos, de forma geral, estão presentes em concentrações muito baixas nos combustíveis, a não ser em caso de contaminação, requerendo, portanto, técnicas sensíveis para sua determinação. Além disso, esse tipo de amostra apresenta algumas dificuldades, como alta volatilidade, baixa viscosidade e alto poder de corrosão, bem como as dificuldades de se trabalhar com padrões orgânicos e a falta de material certificado. Algumas dessas características, muitas vezes, impedem o uso de acessórios, como amostradores automáticos, dificultando a determinação direta dos elementos.²⁸

Vários trabalhos relatam a determinação de metais em amostras de produtos de petróleo. O desenvolvimento de métodos para análise dessas amostras tem sido proposto há algumas décadas e, inicialmente, muitos pesquisadores propuseram a espectrometria de absorção atômica (AAS)^{25,27,28,33,34,44,47-57} para esse fim. A preocupação com o assunto já surgiu em trabalhos bastante antigos, como o de Bratzel e Chakrabarti⁴⁷ em 1972, que estudaram maneiras de determinação de Pb em produtos de petróleo por ET AAS com um bastão de grafite como atomizador. Mais recentemente, pesquisadores brasileiros têm empregado a técnica de AAS com forno de grafite (GF AAS) para análise de amostras de produtos de petróleo preparadas na forma de emulsões ou microemulsões, como por exemplo,

Aucélio *et al.*^{48-50,58} e Vale *et al.*,⁵⁹ este último tendo usado um equipamento de AAS de alta resolução com fonte contínua (HR CS AAS). Também por GF AAS, um método desenvolvido por Rebouças *et al.*⁶⁰ propõe a determinação de As em nafta, após diluição da amostra com solventes orgânicos. E ainda, não menos importante, um estudo desenvolvido por Cassela *et al.*⁶¹ para determinação de As, também por GF AAS, em águas residuais de refinarias, que é uma amostra que contém grande quantidade de compostos orgânicos.

A técnica de ICP-MS, por sua vez, começou a ser empregada para análise de produtos de petróleo na década de 1990. Entre estes, uma série de trabalhos publicados por Al-Swaidan⁶²⁻⁶⁵ propõe a introdução em sistema em fluxo de amostras preparadas na forma de emulsão. Uma revisão de métodos de preparo de amostra de produtos de petróleo foi publicada no início da década de 1990 por Hausler e Carlson⁶⁶ e vários outros pesquisadores publicaram trabalhos isolados, alguns deles com a preparação da amostra como emulsão²⁶ ou microemulsão,^{67,68} por diluição em solvente orgânico,^{39,69} por mineralização ácida,⁷⁰ ou por extração para fase aquosa.³⁷ Mais recentemente, no sentido de contornar as muitas desvantagens da introdução de amostras orgânicas no plasma, sistemas de introdução de amostra têm sido explorados, como ETV,⁷¹⁻⁷³ ablação a laser⁷⁴ e micronebulizadores de injeção direta,^{75,76} e também usando-se um nebulizador ultrassônico com sistema dessolvador para análise de amostras diluídas em tolueno.⁷⁷ Outras técnicas têm sido menos empregadas para análise de combustíveis e produtos de petróleo, como a espectrometria de massa com descarga luminescente (GDMS)⁷⁸ ou espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).^{24,45,79-83}

1.2. Amostragem por emulsão

Dependendo da técnica analítica empregada, a análise direta de amostras orgânicas nem sempre é possível. Alguns procedimentos podem ser aplicados às amostras orgânicas, a fim de tornar possível a análise, como por exemplo, extração dos analitos da matriz orgânica para uma fase aquosa, queima da amostra seguida de dissolução ácida das cinzas ou digestão ácida da amostra. Esses procedimentos normalmente consomem tempo e são

suscetíveis a contaminações e perdas de analito. Outro procedimento possível é a diluição da amostra com um solvente orgânico apropriado, porém esse procedimento requer o uso de padrões orgânicos, que são instáveis e, quando se trabalha com concentrações muito baixas, diluições da amostra podem impossibilitar a determinação.⁴⁹

Uma técnica alternativa para análise de amostras de derivados de petróleo é o uso de emulsões em água.^{27,46,67,81,84} Uma emulsão é um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, uma das quais é dispersa na outra fase na forma de micro gotículas. Tais sistemas são formados a partir dos seus componentes líquidos por meio mecânico, como agitação, e possuem estabilidade mínima, uma vez que os componentes têm muito pouca ou nenhuma solubilidade entre si. A estabilidade do sistema pode ser aumentada por aditivos que atuam na superfície de contato entre os líquidos,⁸⁵⁻⁸⁷ como agentes surfactantes. Emulsões óleo em água (o/w) consistem de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa contínua, com um agente surfactante na interface, estando sua parte hidrofílica direcionada para a fase aquosa. Já microemulsões são sistemas também formados por dois líquidos imiscíveis, porém com maior dispersão, resultando em menor tamanho de gota. O mesmo sistema que forma uma emulsão pode formar uma microemulsão pela adição de um agente surfactante ou um co-solvente apropriado. Ou seja, emulsões diferem de microemulsões pelo tamanho de gota e pelas características físico-químicas, uma vez que as microemulsões são sistemas opticamente transparentes e termodinamicamente estáveis enquanto que as emulsões são opacas e tendem a se separar em fases depois de um certo tempo.^{88,89}

Entre as principais vantagens do uso de emulsões ou microemulsões estão a não necessidade de destruir a matéria orgânica da amostra nem a necessidade do uso de solventes orgânicos como diluentes. Outra vantagem é o comportamento das emulsões e microemulsões similar a soluções aquosas, freqüentemente permitindo o uso de soluções de calibração aquosas.^{34,48,49,83,90} As soluções de calibração são preparadas formando uma emulsão de um solvente orgânico apropriado em água e adicionando-se determinadas quantidades de uma solução padrão aquosa que contém o elemento a ser determinado.³⁴ Assim, obtendo-se uma fina dispersão de

gotículas do solvente orgânico em água pelo uso de um agente emulsificante, resulta em uma distribuição homogênea do analito na solução final.

1.3. Técnicas de análise e avaliação da exatidão de métodos analíticos

A avaliação da exatidão dos resultados de análises de amostras de combustíveis não pode ser feita através de análise de material de referência certificado, pois esse tipo de material, tanto de gasolina como de álcool combustível, não está disponível comercialmente, uma vez que suas características físico-químicas tornam inviável, até o momento, a produção de amostras certificadas. Portanto, a exatidão dos métodos de análise pode ser avaliada comparando-se os resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas ou pela aplicação de testes de recuperação.⁹¹

O teste de recuperação consiste em adicionar à amostra uma determinada quantidade do analito. Ou seja, faz-se uma determinação aproximada da concentração do analito na amostra e adiciona-se à mesma uma quantidade de solução de calibração tal que a concentração adicionada de analito seja próxima à medida. Mede-se novamente a concentração, agora na amostra à qual foi adicionado o analito. A concentração final deve ser igual à soma da concentração medida do analito na amostra e da concentração adicionada. Assim, diminuindo-se o valor de concentração final medido do valor de concentração medido na amostra sem adição, tem-se o valor recuperado de analito que foi adicionado. O valor recuperado é representado na forma de percentual do valor adicionado. Existem algumas definições para valores limites de recuperação aceitáveis, e neste trabalho será definida como aceitável a faixa de valores encontrados entre 80% e 120%, o que corresponde a uma diferença de 20% em relação ao valor de concentração adicionado.

Para análise de amostras orgânicas, a presença de diferentes formas químicas do analito pode ocasionar erros no resultado do teste de recuperação. Assim, é importante que o analito seja adicionado na mesma forma química que é encontrado na amostra. Alternativamente, o analito presente na amostra pode ser convertido à forma química que este será adicionado.

Técnicas analíticas sensíveis são requeridas para a determinação de elementos metálicos em combustíveis, por causa das suas baixas concentrações. Entre as técnicas existentes, pode-se citar a espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), que serão utilizadas neste trabalho.

1.3.1. AAS

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica baseada na capacidade de absorção de radiação por átomos de elementos químicos. O fornecimento de energia específica a átomos no estado gasoso provoca uma excitação nestes átomos por absorção da energia. Um determinado átomo absorve radiação somente em comprimentos de onda específicos, que fornecem energia compatível com a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, característico de cada elemento e dado pela equação de Planck:

$$\varepsilon = hc/\lambda \quad \text{eq. 1}$$

Onde: ε é a energia responsável pela transição eletrônica do átomo do estado fundamental para o estado excitado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda.

Assim, como cada elemento químico possui uma configuração eletrônica específica, somente algumas transições eletrônicas são possíveis. E estas definem o espectro de linhas de emissão / absorção de cada elemento.

Por outro lado, a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é uma função da temperatura e é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$N_i/N_0 \propto e^{(-E/kT)} \quad \text{eq. 2}$$

Onde: N_i é o número de átomos no estado excitado e N_0 é o número de átomos no estado fundamental, E é a energia específica da excitação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.⁹²

Com base nestes princípios, chega-se à lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância (A) com concentração (C):

$$A = EbC \quad \text{eq. 3}$$

Onde: E é a absortividade e b é o comprimento do caminho óptico.

A AAS é uma técnica que apresenta alta seletividade e poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos de cada elemento. Nesta técnica, são empregadas fontes de radiação específicas produzidas com o próprio elemento a ser determinado. As fontes de radiação comumente empregadas são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL). Os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam uma chama como atomizador (F AAS), e ainda hoje são fabricados e bastante difundidos aparelhos nos quais a amostra é introduzida em uma chama, após nebulização, a matriz da amostra é queimada e os analitos são atomizados. No estado atômico, o analito absorve radiação proveniente da fonte, em comprimentos de onda específicos, característicos de cada elemento, que passa através da chama. A quantificação da atenuação dessa radiação (absorvância) emitida pela fonte permite determinar a concentração do analito na amostra, por comparação com as atenuações produzidas por soluções de calibração.⁹³

Recentemente, um novo conceito tem surgido com o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS), a partir do espectrômetro desenvolvido por Heitmann *et al.*⁹⁴ Esta técnica utiliza o conceito da AAS, porém utiliza uma única lâmpada de xenônio emitindo radiação de alta intensidade na região do UV-visível, um monocromador *double-echelle* de alta resolução e um detector de carga acoplada bidimensional. Com isto, são obtidas diversas vantagens, entre elas a melhora na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte, a possibilidade de se usar linhas secundárias, que normalmente são pouco

intensas quando se utiliza lâmpadas monoelementares (HCL e EDL) e a possibilidade de se determinar elementos para os quais não existem lâmpadas monoelementares. 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.

ET AAS

O acoplamento de um forno de grafite ao espectrômetro de absorção atômica deu origem à chamada espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, quando um tubo de grafite é usado como atomizador. Nesta técnica, a amostra é introduzida em um tubo de grafite através de um orifício no tubo, por meio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. A amostra pode ser dispensada diretamente no fundo do tubo ou sobre uma plataforma de L'vov colocada no seu interior. Essa plataforma pode ser feita de grafite pirolítico, pouco poroso, ou de grafite eletrolítico recoberto com grafite pirolítico, e tem como finalidade retardar o aquecimento da amostra. Isto é importante, pois, sem a plataforma existe um gradiente de temperatura entre a superfície do tubo e a atmosfera no interior do mesmo. Quando a superfície do tubo atinge a temperatura de atomização, o analito é atomizado e atinge uma atmosfera mais fria, onde sofrerá condensação e recombinação. Com o uso da plataforma, que tem contato mínimo com a superfície do tubo, o aquecimento da mesma se dá por contato com a atmosfera no interior do tubo e o analito é atomizado em uma atmosfera isotérmica, evitando perda na sensibilidade por condensação.

Uma vez dentro do tubo de grafite, a amostra é submetida a um programa de temperatura. Geralmente o programa inclui três passos básicos: secagem da amostra, decomposição térmica da matriz (pirólise) e produção de átomos livres no estado vapor (atomização), e dois passos complementares: limpeza do forno e resfriamento. Na etapa de secagem, o solvente é evaporado lentamente da amostra de maneira controlada, para evitar respingos e perda do analito. A etapa de pirólise tem como objetivo

remover a matriz tanto quanto possível antes da atomização, diminuindo a possibilidade de interferência e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Essa etapa é particularmente crítica na determinação de elementos voláteis, como Hg, As, Se, Cd e Pb, que podem ser parcial ou totalmente volatilizados junto com a matriz. O tempo e a temperatura de pirólise devem ser controlados de tal forma que se elimine o máximo dos componentes da matriz sem perdas do analito, ou seja, são determinados pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz. O tempo de pirólise deve ser suficientemente longo para permitir que o sinal de fundo retorne à linha base antes da atomização. Na etapa de atomização são formados átomos livres no estado vapor. A temperatura de atomização deve ser alta suficiente para garantir a completa e rápida volatilização do analito. Uma velocidade de aquecimento rápida e uma baixa temperatura de atomização são desejáveis a fim de prolongar o tempo de vida útil do tubo. A limpeza é feita elevando a temperatura do atomizador até um valor máximo por um curto período de tempo, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. O resfriamento é feito para garantir que a plataforma esteja à temperatura ambiente antes da introdução de uma nova amostra. Em cada etapa, é utilizada uma rampa de aquecimento e um tempo de permanência. A rampa é a elevação gradual e controlada de temperatura entre duas etapas em um programa de aquecimento do forno e a permanência é o tempo em que o forno mantém determinada temperatura.

Uma atmosfera inerte durante todo o programa de temperatura é obtida por dois fluxos independentes de um gás inerte, geralmente argônio. O fluxo externo passa ao redor do tubo de grafite, protegendo-o da degradação a altas temperaturas por contato com o oxigênio da atmosfera, enquanto que o fluxo interno elimina o ar e carrega vapores da matriz da amostra durante todo o programa, exceto na etapa de atomização. Durante a atomização, o fluxo interno de gás é interrompido e o tubo de grafite é aquecido rapidamente até uma temperatura suficientemente elevada para que o analito seja atomizado. Os átomos vaporizados absorvem a radiação que passa por dentro do tubo e a intensidade da radiação transmitida é medida.^{92,93,95}

Esse acoplamento proporciona sensibilidade muito maior do que quando se emprega a chama, pois a maior parte do analito que é introduzida

no tubo de grafite é atomizada dentro do caminho óptico, enquanto que na chama, que é um sistema dinâmico, a maior parte da amostra aspirada ($\approx 95\%$) é descartada pelo dreno do nebulizador, e o tempo de permanência dos átomos do caminho óptico é muito menor. Pelo mesmo motivo, uma outra vantagem da ET AAS, quando comparada à F AAS, é a pequena quantidade de amostra que é requerida, da ordem de poucos microlitros, enquanto que em F AAS trabalha-se com um volume de solução de amostra de alguns mililitros. Além disso, a técnica permite a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica e sólidos dissolvidos, até suspensões e amostras sólidas, uma vez que a matriz da amostra pode ser separada e eliminada, pelo menos parcialmente, do tubo de grafite antes da atomização do analito.⁴⁸

Obviamente, para se obter o máximo de desempenho da técnica, todos os parâmetros instrumentais devem ser otimizados, trabalhando-se, preferencialmente, com condições definidas como conceito “STPF” (Stabilized Temperature Platform Furnace).^{92,93,95,96} Estas condições STPF consistem no uso de tubos de grafite com aquecimento transversal, recobertos piroliticamente e com plataforma, uso de modificador químico, aquecimento e eletrônica rápidos, aquisição do sinal analítico em absorvância integrada e correção de fundo eficiente.

Modificador químico

A determinação de elementos por ET AAS, principalmente os mais voláteis, está comumente ligada ao uso de modificadores químicos, que têm como objetivo criar um ambiente químico favorável à detecção dos analitos pela melhor separação deste da matriz durante a etapa de pirólise.⁹⁷ O modificador é uma substância adicionada no tubo de grafite, previamente, juntamente ou posteriormente à introdução da amostra. O modificador atua diminuindo a estabilidade térmica dos concomitantes ou convertendo analitos voláteis em espécies mais estáveis termicamente, permitindo temperaturas de pirólise mais altas, favorecendo a remoção da matriz antes da atomização.⁹⁸

Alguns modificadores já são bem conhecidos e recomendados pelos fabricantes dos instrumentos, e vários outros têm sido propostos mais recentemente. Uma mistura de nitratos de Pd e Mg foi considerada como modificador universal por Welz *et al.*⁹⁷ por ser adequada a vários elementos e não apresentar problemas relacionados à formação de sinal de fundo e contaminações. A escolha de um modificador deve considerar aquele que promova um aumento na temperatura de pirólise, mas que não eleve consideravelmente o sinal do branco nem gere sinais de fundo de difícil correção.⁹⁶ Além disso, como os modificadores são usados em concentrações relativamente elevadas, não devem conter elementos que são freqüentemente determinados no mesmo laboratório, para evitar possíveis contaminações.

O mecanismo de ação dos modificadores, seja na forma líquida ou como um recobrimento no tubo de grafite, ainda não é totalmente conhecido, mas várias propostas têm sido feitas no sentido de tentar esclarecer este assunto. Yang *et al.*⁹⁹ sugeriu que o modificador forma uma solução sólida intermetálica com o analito, estabilizando-o durante a etapa de pirólise. Em mais recente trabalho, Ortner *et al.*¹⁰⁰ demonstrou que o modificador e o analito penetram no carbono do tubo de grafite, formando compostos de intercalação com fortes ligações covalentes entre modificador, analito e carbono, levando a estabilização térmica de analitos voláteis. Também em um recente trabalho, Volynsky e Wennrich¹⁰¹ argumentam que, embora nenhuma hipótese que tente explicar mecanismos de modificadores seja totalmente elucidativa, também nenhuma é totalmente errônea, mesmo que algumas tenham falhas. Estes autores propõem que interações químicas efetivamente contribuem para o processo de estabilização, pois caso contrário, poderia se fazer uma correlação simples e direta entre propriedades físicas de analitos ou modificadores e as temperaturas de pirólise e atomização, o que nem sempre é possível.

Atualmente, os chamados modificadores permanentes têm ganhado destaque, pois apresentam algumas vantagens quando comparados aos modificadores em solução. O modificador permanente é obtido pela deposição de um revestimento metálico sobre as paredes do tubo ou sobre a plataforma, seja termicamente ou por eletrodeposição. O recobrimento pode

ser utilizado para um determinado número de análises, eliminando a etapa de adição do modificador em cada ciclo de atomização, reduzindo, assim, o tempo de análise, bem como riscos de contaminação. Além disso, não apresentam problemas de incompatibilidade com a solução da amostra, no caso de amostras imiscíveis com água, são purificados *in situ*, pela aplicação de um programa de temperatura, reduzindo os sinais para os brancos e, conseqüentemente, os limites de detecção, também podem permitir menores temperaturas de atomização e, ainda, prolongar a vida analítica do tubo e/ou da plataforma de grafite. Normalmente, são utilizados elementos formadores de carbetos, tais como W, Zr, Nb e Ta, ou metais do grupo da platina pré-reduzidos, como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir, ou ainda, uma mistura de um metal formador de carbeto com um do grupo da platina.^{48,98,102-106}

Obviamente, modificadores permanentes também podem apresentar algumas desvantagens, como a demasiada estabilização e conseqüente perda de sensibilidade de alguns analitos e, também, limitação da máxima temperatura aplicada ao tubo de grafite, a fim de evitar perda dos mesmos.^{102,104}

1.3.2. ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma técnica relativamente nova (os primeiros equipamentos começaram a ser comercializados na década de 1980), e tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar aliada à alta sensibilidade, o que faz dela uma técnica que permite análises em menor tempo.¹⁰⁷ A técnica consiste, basicamente, em um espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma, que serve como gerador de íons, como mostra a Figura 1.

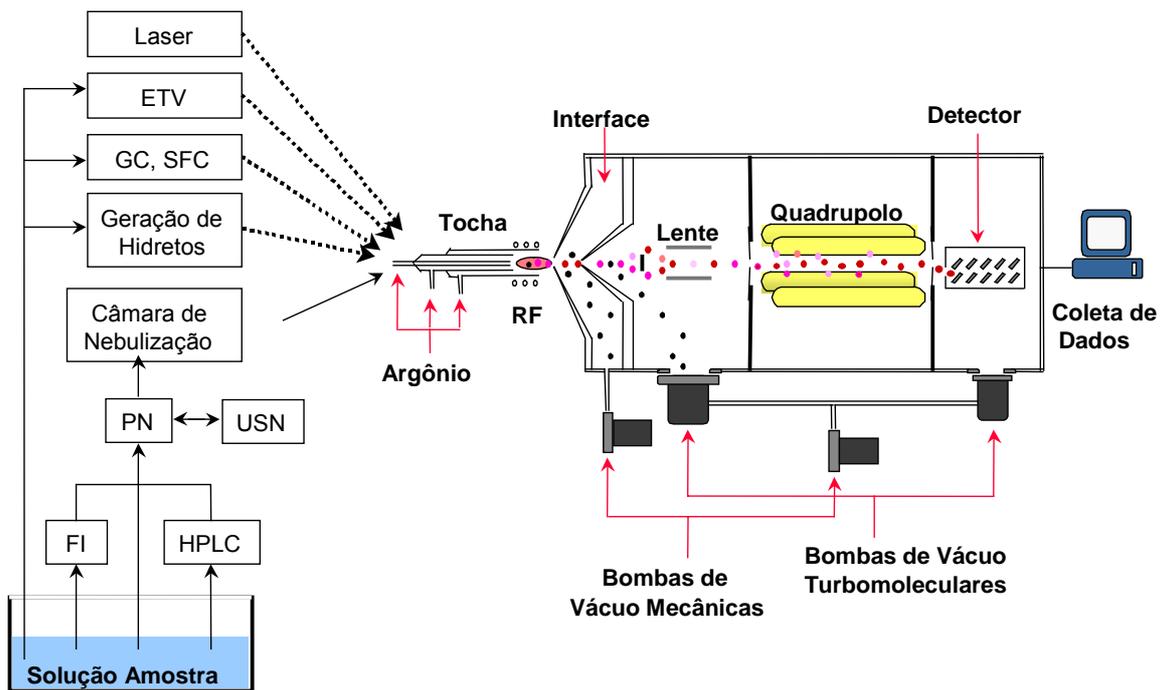


Figura 1: Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.

A amostra é introduzida em uma tocha, à pressão atmosférica, juntamente com um fluxo de gás (usualmente argônio), onde é formado o plasma. O plasma é um ambiente formado por átomos do gás e elétrons livres, gerados por uma descarga elétrica e mantidos por um campo eletromagnético produzido por uma bobina de radiofrequência. A amostra a ser analisada, normalmente como solução líquida, é injetada na forma de aerossol. Submetida às altas temperaturas do plasma, a amostra é vaporizada, decomposta e atomizada, e os átomos do analito (A), em contato com átomos excitados de argônio e elétrons livres, a temperaturas extremamente altas, são excitados e ionizados, predominantemente na forma monovalente (A^+).

Os íons produzidos dessa forma são, a seguir, extraídos e transportados para o espectrômetro de massa através de uma interface. A

interface está em uma região de vácuo, da ordem de 10^{-3} atm, e o transporte dos íons se dá pela diferença de pressão, uma vez que o plasma se encontra à pressão 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 retirados do sistema pela bomba de vácuo. Os íons positivos passarão para a região de alto vácuo do quadrupolo (10^{-6} atm), através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde serão colimados por uma lente iônica e direcionados para o quadrupolo. Na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, é colocado um bloqueador de fótons (*foton stop*), que é uma barreira física de pequena dimensão com o objetivo de impedir a entrada de fótons no detector.

O quadrupolo é formado por quatro cilindros metálicos aos quais são aplicados campos eletromagnéticos. No quadrupolo, a trajetória percorrida pelos íons é determinada em função da razão massa/carga (m/z), dependendo das voltagens elétrica e magnética aplicadas a cada par de cilindros. Ou seja, 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 atraídos para o detector e sua intensidade, em contagens por segundo, registrada.

Naturalmente, existe uma série de parâmetros que devem ser ajustados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles, estão a vazão do gás nebulizador (argônio), a potência da fonte de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético aplicado à tocha e a posição no plasma onde é feita a amostragem. Essas variáveis definem, no plasma, uma distribuição espacial de temperatura e, conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, que são interferentes, tais como íons bivalentes (A^{++}) e íons óxido (AO^+).¹⁰⁸⁻¹¹⁰

Interferências em ICP-MS

A forma convencional de introdução da amostra no plasma é através de nebulização pneumática. A amostra é impulsionada por uma bomba peristáltica e entra em um nebulizador pneumático onde é nebulizada em uma fina névoa que é aspirada para a tocha por um fluxo de argônio. Nesse sistema, a maior parte da solução da amostra, ou seja, mais de 98% da solução aspirada, acaba sendo drenada para o descarte. Na tocha, a amostra atinge o plasma e é dessolvada, vaporizada, decomposta em átomos e ionizada. Elementos que têm potencial de ionização menor do que o do argônio (16 eV), que está em excesso, são eficientemente ionizados nas condições do plasma. Naturalmente, os íons formados podem se recombinar entre si ou com íons provenientes da atmosfera e mesmo com o próprio argônio, com isso gerando interferências, que serão descritas a seguir. Qualquer substância presente na amostra e que cause um erro sistemático na medida do sinal analítico é chamado interferente. As interferências em ICP-MS são classificadas em espectrais e não-espectrais:¹¹¹⁻¹¹³

- Interferências espectrais:

Esse tipo de interferência ocorre quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de alguma espécie iônica com o analito. Ou seja, qualquer partícula iônica que apresente razão massa/carga próxima a do analito e que não possa ser separada desta, caracteriza uma interferência. Esse tipo de interferência pode ser devida a:

- a) sobreposição isobárica, quando outro elemento possui um isótopo de mesma massa nominal que o analito e que não podem ser separados pelo analisador de massas, no caso o quadrupolo;
- b) íons poliatômicos, quando íons formados pela combinação de espécies presentes no plasma possuem razão m/z que se sobrepõe ao analito. São comuns íons formados com Ar, que é o principal componente do plasma, H, O, N, Cl, P, S, que são elementos comuns de solventes e matrizes de amostras, e mesmo da água e da atmosfera. Conseqüentemente, os principais problemas relacionados com esse tipo de interferência ocorrem na faixa de razão m/z menor do que 80;^{114,115}

- c) íons de óxidos refratários, que podem ser formados pela incompleta dissociação da matriz ou por recombinação no plasma;
- d) íons de carga dupla, que ocorre quando a razão m/z de determinado elemento (sendo $z = 2$), coincide com a razão m/z do analito. A formação de íons de carga dupla no plasma é reduzida, já que somente elementos com segundo potencial de ionização inferior ao primeiro potencial de ionização do Ar poderão ser duplamente ionizados em uma extensão significativa.

As interferências isobáricas e por íons poliatômicos já são bem conhecidas, são informadas pelo *software* do equipamento, e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo ou por equações de correção, ou ainda por formas alternativas de introdução da amostra, enquanto que as interferências devidas a óxidos e íons de dupla carga são normalmente controladas pela otimização das condições operacionais, como potência da radiofrequência do plasma e vazão do gás nebulizador, que definem a temperatura e a posição de amostragem no plasma.¹¹⁶⁻¹¹⁸

- Interferências não-espectrais:

Esse tipo de interferência ocorre quando o sinal do analito é afetado por substâncias concomitantes na amostra, sem a ocorrência de sobreposição espectral. Neste caso, a interferência pode ocorrer em qualquer etapa do processo, desde a introdução da amostra até a chegada dos analitos no detector. São geralmente divididas em:

- a) efeitos físicos, ocasionados pela presença de sólidos dissolvidos ou totais na solução da amostra, que podem formar depósitos sobre componentes do equipamento, prejudicando a focalização dos íons para o quadrupolo. São mais críticos quanto menor a concentração dos analitos. Recomenda-se que, utilizando-se nebulização pneumática, a quantidade de sólidos dissolvidos seja no máximo 0,2% na solução da amostra, ou que se utilize uma forma alternativa de introdução de amostra;
- b) efeitos de transporte, ocasionados pelas diferentes propriedades físicas das soluções de calibração e das soluções da amostra;
- c) interferências multiplicativas. Elementos facilmente ionizáveis em concentração relativamente alta na solução da amostra podem causar

supressão do sinal do analito, devido a uma possível redução na ionização do analito. Elementos de alta razão m/z podem repelir elementos mais leves, desviando sua trajetória no quadrupolo e suprimindo seu sinal, sendo que a tal efeito é dado o nome de efeito espaço-carga. Menos comum, alguns elementos presentes em excesso na matriz da amostra podem causar aumento no sinal de determinados analitos.^{96,108}

- d) efeito do carbono. Existem relatos sobre o aumento de sensibilidade de analitos de altos potenciais de ionização produzidos pela presença de carbono, quando empregada nebulização pneumática.^{119,120} Este aumento na sensibilidade pode gerar uma interferência na análise de amostras contendo matéria orgânica, usando-se soluções de calibração aquosas.

A fim de minimizar interferências não-espectrais, pode-se fazer uma diluição da amostra, o que nem sempre é satisfatório, uma vez que resulta em diluição também do analito. Outra forma é utilizar um padrão interno, que também nem sempre corrige algumas interferências. Também pode-se fazer uma simulação da matriz, ou matrização (matrix matching) da amostra, ou seja, adicionar ao branco e soluções de calibração quantidades semelhantes dos componentes majoritários da amostra, mas essa alternativa tem o inconveniente de poder introduzir contaminantes. Além disso, pode-se ainda fazer a separação do analito da matriz, o que pode levar a erros por perda de analito ou mesmo contaminação. A aplicação de técnicas de calibração apropriadas também pode corrigir interferências, como as calibrações por adição do analito ou por diluição isotópica, que são bastante eficientes, porém no caso da adição do analito a análise torna-se demorada. Isto é, o procedimento de calibração pode compensar as interferências não-espectrais, mas não as espectrais. Por outro lado, alguns acessórios de introdução de amostra permitem a remoção da matriz da amostra antes da introdução dos analitos no plasma, eliminando alguns tipos de interferências.^{118,121,122}

Calibração por Diluição Isotópica

A técnica de ICP-MS, como a maioria das técnicas analíticas é uma técnica comparativa, ou seja, se faz necessário o uso de um procedimento de calibração a fim de determinar a concentração dos analitos nas amostras. Entre as técnicas de calibração mais empregadas atualmente, pode-se citar a calibração externa com soluções de calibração aquosas ou com soluções que simulam a matriz da amostra (*matrix matching*), a calibração externa com padrão interno e a adição do analito, que não serão descritas neste trabalho, pois são técnicas já bastante conhecidas e difundidas.

Como já foi visto, componentes da amostra podem gerar interferências no sinal do analito, diferentemente do sinal obtido para a mesma concentração de analito em uma solução de calibração, produzindo resultados errôneos. Interferências não-espectrais podem ser compensadas pela aplicação de uma técnica de calibração adequada. Como a técnica de ICP-MS permite a medida dos diferentes isótopos de um mesmo elemento, torna-se possível o uso da calibração por diluição isotópica (ID), que também é uma forma de contornar interferências não-espectrais e que apresenta várias vantagens em relação a outras técnicas de calibração.¹²³

A calibração por diluição isotópica consiste em alterar a razão isotópica do analito na amostra e determinar sua concentração através da medição da razão isotópica alterada. Isto é feito adicionando-se à amostra uma determinada quantidade de um material que contém um isótopo enriquecido do elemento a ser determinado. As abundâncias isotópicas do analito na amostra sem adição do material enriquecido são conhecidas e chamadas abundâncias naturais. Também são conhecidas as abundâncias isotópicas do analito no material enriquecido.

Preferencialmente, porém não obrigatório, o material enriquecido deve ser adicionado à amostra antes da sua preparação, assim o material enriquecido é submetido a todos os procedimentos de abertura, dissolução, diluição, etc, aos quais a amostra é submetida. Diferentemente de outras técnicas de calibração, uma grande vantagem da ID é que qualquer possibilidade de perda parcial de analito é sofrida tanto pela amostra como pelo material enriquecido, desde que se tenha atingido a equilíbrio entre o isótopo adicionado e o isótopo na amostra. Dessa maneira, ocasionais perda

de analito são compensadas, pois o parâmetro importante nessa técnica de calibração é a medição da razão isotópica alterada. Pelo mesmo motivo, outras interferências são compensadas, como as interferências não-espectrais, instabilidade e flutuações instrumentais, e interferências provocadas pela formação de óxidos envolvendo o analito, com resultante razão m/z diferente do próprio analito. Por sua capacidade de corrigir essas interferências, a diluição isotópica é considerada como o padrão interno ideal, pois um dos isótopos do próprio elemento a ser determinado atua como padrão interno. As interferências espectrais não podem ser compensadas por essa calibração, que é o caso de sobreposição isobárica ou por óxidos ou íons poliatômicos afetando em diferentes extensões os isótopos de interesse.¹²⁴

Uma determinação por diluição isotópica compreende os seguintes passos:

- a) Preparo da solução da amostra sem o material enriquecido. Com essa solução se faz uma determinação prévia da concentração do analito na amostra para calcular a quantidade de material enriquecido a ser adicionada. Como normalmente o material enriquecido tem maior abundância de um isótopo que, naturalmente, é menos abundante, calcula-se a quantidade a ser adicionada de tal forma que a razão isotópica na mistura final seja próxima de 1. Dessa forma, minimiza-se erros estatísticos envolvendo as contagens de íons que chegam ao detector e, com isso, tem-se uma melhor precisão dos resultados. Quando o material enriquecido tiver maior abundância do isótopo que já é naturalmente mais abundante, não é matematicamente possível obter razão isotópica final igual a 1, então, utiliza-se um valor de razão final maior do que 1, tal que a quantidade de material enriquecido a ser adicionado seja positiva. Além disso, mede-se na amostra sem enriquecimento as concentrações individuais de cada isótopo para calcular as abundâncias e compará-las com as abundâncias naturais tabeladas. A partir desses dados, se os valores medidos diferem significativamente dos valores tabelados, pode-se estimar a ocorrência de interferência espectral sobre algum isótopo.

- b) Preparo de uma solução do material enriquecido. Os materiais enriquecidos são disponíveis comercialmente na forma de metal, óxido ou sal do elemento de referência, a partir do qual prepara-se uma solução estoque. Esse tipo de material normalmente é enriquecido com um dos isótopos do elemento de interesse naturalmente menos abundante, através de tecnologia específica, geralmente têm custo bastante elevado e a abundância do isótopo enriquecido informada. A partir da solução do material enriquecido, determina-se as abundâncias exatas dos isótopos nesse material.
- c) Adição do material enriquecido à amostra e preparo da amostra, a fim de que todos os procedimentos sejam aplicados à mistura.
- d) E finalmente, a determinação da razão isotópica alterada nessa mistura. O próprio *software* do equipamento calcula a concentração do analito na amostra, com base nos valores de massa da amostra, quantidade de material enriquecido adicionado, volume final de solução da amostra, abundâncias naturais medidas na amostra sem enriquecimento e abundâncias exatas dos isótopos do material enriquecido, que devem ser medidas por diluição isotópica reversa, usando-se um padrão isotópico enriquecido ou simplesmente determinando quantitativamente pela medição de todos os isótopos do analito no material enriquecido.

O cálculo da concentração do analito na amostra é realizado a partir da seguinte equação:

$$C_x = KC_S W_S (A_S - B_S R) / W_x (B_x R - A_x) \quad \text{eq. 4}$$

Onde: C_x é a concentração do analito na amostra, em $\mu\text{g g}^{-1}$; K é a razão entre o peso atômico natural do elemento e seu peso atômico no material enriquecido; C_S é a concentração do elemento no material enriquecido, em $\mu\text{g L}^{-1}$; W_S é o volume do material enriquecido adicionado à amostra, em L; A_S e A_x são as abundâncias do isótopo enriquecido no material enriquecido e na amostra, respectivamente; B_S e B_x são as abundâncias do isótopo de referência no material enriquecido e na amostra;

R é a razão isotópica obtida experimentalmente e W_x é a massa ou volume da amostra, em g ou L.

Naturalmente, a ID é uma técnica de calibração que também apresenta algumas desvantagens, como não ser aplicável a elementos monoisotópicos, a necessidade de os analitos terem pelo menos dois isótopos livres de interferências espectrais, ou que possam ser adequadamente corrigidas e a necessidade de se ter material enriquecido do elemento que se deseja determinar, nem sempre disponível.¹²⁵⁻¹²⁷

Um tópico importante que tem sido bastante salientado em trabalhos recentes é a incerteza nas medidas por ID provocadas pela discriminação de massa em diferente extensão sofrida pelos isótopos enriquecido e de referência, podendo levar a determinações errôneas. Uma forma de corrigir esta incerteza é aplicar a ID reversa ao material isotópico, através de um padrão isotópico enriquecido certificado de um outro elemento.¹²⁸⁻¹³¹ Assim, a discriminação de massa é estimada em uma razão m/z diferente do analito, o que também pode gerar uma incerteza. Uma estimativa da discriminação de massa pode ser feita também pelas medidas das razões isotópicas do analito na própria amostra e comparação com as razões isotópicas naturais. Obviamente, este procedimento não é válido para analitos que têm suas razões isotópicas naturais variáveis devido a decaimento radioativo.

Atualmente, vários trabalhos têm sido desenvolvidos empregando a diluição isotópica como técnica de calibração em ICP-MS,^{122,132,133} porém poucos aplicados à análise de combustíveis.¹³⁰ A aplicação da calibração por diluição isotópica tem sido possível inclusive para análise direta de sólidos ou suspensão de amostras com matriz complexa, quando introduzidas no plasma através do uso de um vaporizador eletrotérmico.¹³²⁻¹⁴⁰

Análise de amostras orgânicas por ICP-MS

As amostras orgânicas possuem uma série de particularidades que exigem procedimentos específicos na sua preparação e ajuste dos parâmetros do aparelho. Os solventes orgânicos desestabilizam o plasma por consumir alta energia na dissociação das moléculas, podendo até extinguir o mesmo em alguns casos. Além disso, o carbono não queimado pode causar depósitos sólidos sobre componentes do aparelho, como os cones, podendo

alterar o diâmetro ou até obstruir os orifícios dos mesmos, e o conjunto da lente iônica, alterando a calibração do potencial aplicado. Com isso, a presença de compostos orgânicos, seja no solvente ou na matriz da amostra, pode resultar em uma diminuição progressiva na sensibilidade da análise.^{26,67,84,110,141-147} Técnicas de preparação da amostra que permitam a separação dos analitos da matriz orgânica podem ser empregadas para evitar estes problemas, como extração para fase aquosa, mineralização ácida ou queima da amostra seguida da dissolução das cinzas. Porém, essas técnicas, além de trabalhosas, costumam promover perda ou contaminação dos analitos. Estes problemas relacionados com a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica no plasma podem ser melhor contornados por alguns artifícios. Por exemplo, a introdução de um gás auxiliar, como O₂, promove a oxidação do carbono a CO e CO₂, evitando a formação de depósitos de carbono sobre componentes do equipamento. Esta adição de O₂ deve ser bastante cuidadosa, pois um excesso de O₂ pode causar a deterioração dos cones por oxidação. O uso de uma câmara de nebulização resfriada promove a condensação de solventes orgânicos e compostos voláteis da matriz antes da sua introdução no plasma, mas não é adequada para compostos orgânicos mais pesados. E também, o uso de acessórios de introdução da amostra alternativos à nebulização pneumática, como nebulizador ultrassônico equipado com sistema dessolvador, redução na quantidade de amostra introduzida através de sistemas por injeção em fluxo (FIA) ou por nebulizadores de injeção direta.

ETV-ICP-MS

Uma outra alternativa bastante simples e interessante que permite a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica ou de sólidos dissolvidos é o acoplamento de um sistema de introdução de amostra no plasma por vaporização eletrotérmica (ETV).^{72,122,148} O vaporizador eletrotérmico, mostrado na Figura 2, é um forno de grafite adaptado para o uso em ICP-MS, e que, como em ET AAS, permite a prévia volatilização dos componentes da matriz por meio de um apropriado programa de temperatura, antes do transporte dos analitos para o plasma. Dessa forma, minimiza-se a introdução de espécies que possam produzir a formação de depósitos nos

componentes do equipamento, principalmente cones e conjunto da lente iônica, e elimina-se algumas interferências devidas a espécies poliatômicas formadas com constituintes do solvente e da matriz da amostra. O ETV também é uma atraente alternativa quando se deseja analisar amostras difíceis de dissolver, como carvão, solo e sedimento,^{134,149,150} pois estas podem ser introduzidas na forma de suspensão, sem maiores problemas, uma vez que a grande parte da matriz da amostra pode ser eliminada com o uso de um adequado programa de temperatura. Com pequenas modificações no equipamento, pode-se inclusive fazer análise direta de sólidos.¹⁵¹ Outra importante vantagem do ETV é o aumento na sensibilidade, comparada ao nebulizador pneumático, proporcionado pela melhor eficiência de transporte dos analitos para o plasma, permitindo, assim, a introdução de pequenas quantidades de amostra.^{122,152,153}

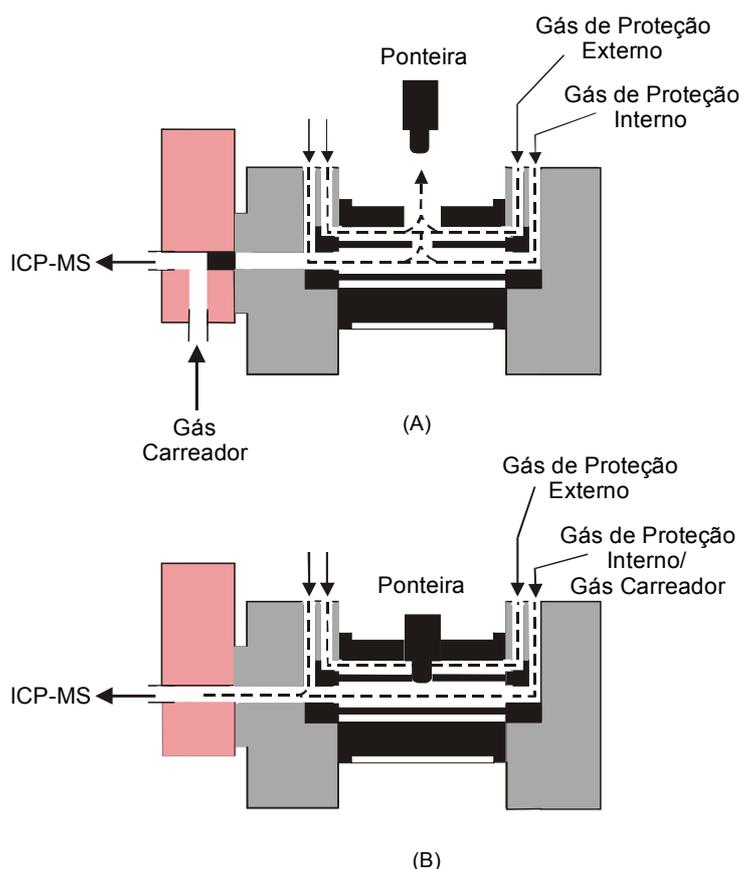


Figura 2: Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.

Poucos microlitros de amostra (de 10 a 50 μL) são introduzidos no tubo de grafite, através de um pipetador automático ou manualmente com uma micropipeta. A seguir, a amostra é submetida a um programa de temperatura, da mesma forma que em ET AAS, a fim de eliminar solventes, ácidos e componentes voláteis da matriz da amostra, antes da análise propriamente dita. No caso de ETV-ICP-MS, durante as etapas de secagem e pirólise o orifício de introdução da amostra permanece aberto, os fluxos de argônio entram pelas extremidades do tubo, purgando os vapores indesejáveis para fora 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, que permite que uma ponteira de grafite feche o tubo de grafite, sem sofrer variação brusca de temperatura, e 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.

De acordo com Carey *et al.*,¹⁵³ a principal desvantagem do sistema ETV-ICP-MS é o sinal transiente gerado, que reduz a sensibilidade, limitando o número de elementos determinados simultaneamente em cinco ou seis. No entanto, para amostras concentradas, esse número pode ser aumentado. Outro problema é a pior reprodutibilidade obtida com ETV, quando comparado com o nebulizador pneumático, pois novos processos ocorrem na técnica, como o transporte dos analitos do tubo de grafite para o plasma.

Modificadores - carreadores

O uso de modificadores químicos para se obter melhores condições de análise, bem como a otimização do programa de temperatura do forno, desenvolvidos para ET AAS, têm sido também aplicados em ETV-ICP-MS. Nesse caso, o modificador, além de estabilizar termicamente analitos voláteis, permitindo temperaturas de pirólise mais altas a fim de eliminar mais eficientemente a matriz da amostra durante a etapa de pirólise, minimizando riscos de perda de analito, também age como carreador físico, melhorando o transporte dos analitos do vaporizador para o plasma. O transporte dos

analitos é um ponto importante do sistema ETV-ICP-MS, pois está sujeito a perdas de analito, relatadas como perdas por transporte e definidas como a fração vaporizada de analito no ETV que não atinge o ICP.¹⁴⁸

Segundo Kántor,¹⁵⁴ o transporte dos analitos para o plasma ocorre por um processo de auto nucleação, ou seja, o vapor da amostra se condensa em núcleos, sobre os quais os analitos se condensam. Esses núcleos são transportados para o plasma, minimizando a condensação dos analitos nas partes frias do forno e na linha de transporte. Na etapa de vaporização, a maior parte da amostra já foi pirolisada e eliminada do tubo de grafite. A adição de um modificador, em excesso, promove a formação de núcleos de condensação de átomos do modificador mais facilmente do que a auto nucleação dos analitos. Assim, a condensação dos analitos se dá preferencialmente sobre essas partículas e o transporte dos analitos é, então, favorecido. Esse efeito é chamado efeito carreador. Obviamente, a situação ideal é aquela na qual as partículas formadas são suficientemente grandes para melhorar o transporte, porém não demasiadamente grandes para não provocarem coagulação e deposição na linha de transporte.¹⁴⁸

Estudos realizados por Gregóire e Sturgeon¹⁵⁵ mostraram que a eficiência de transporte do ETV para o plasma é de apenas 10%, quando nenhum carreador é empregado, sendo que aproximadamente 70% dos analitos vaporizados é perdido por condensação nos componentes do ETV e 20% na linha de transporte. Por outro lado, o uso de carreadores aumenta a eficiência de transporte para até 25%.

Substâncias empregadas como modificadores químicos em ET AAS têm sido usadas 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 essa distinção entre modificador químico e carreador físico nem sempre é muito clara. Já outras substâncias agem exclusivamente como carreadores, como é o caso do NaCl e o próprio carbono do tubo de grafite.¹⁵⁶

Em amostras com alto conteúdo de sais ou sólidos dissolvidos, componentes da própria amostra podem agir como carreadores para os analitos, assim, se faz necessária a adição de um carreador em excesso tanto às soluções de calibração como às amostras, a fim de se equalizar o transporte de ambas.¹⁵⁷

2. PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo desse trabalho é propor métodos de determinação de elementos traço em álcool combustível e em gasolina, empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A fim de atingir este objetivo, pretende-se:

- Avaliar a forma de preparação das amostras: amostras de álcool combustível serão acidificadas e amostras de gasolina serão preparadas na forma de emulsão usando como agente emulsificante Triton X-100;

- Avaliar as técnicas de calibração para a análise das amostras, ou seja, calibração externa com soluções de calibração em meio aquoso, calibração externa com simulação da matriz, calibração por adição de analito, calibração por adição (analisando as amostras com base em uma curva de adição do analito feita com uma única amostra) e calibração por diluição isotópica;

- Validar os métodos por meio de testes de recuperação e comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas de análise e por diferentes técnicas de calibração.

- Mais especificamente, serão propostas metodologias para:

- a) determinação de Cu, Fe e Pb em álcool combustível por ET AAS;
- b) determinação de As e Pb em gasolina por ET AAS;
- c) determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração externa;
- d) determinação de Ag, Cd, Cu, Pb e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração por diluição isotópica;
- e) determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina por ETV-ICP-MS com calibração por matrização com emulsões preparadas com uma gasolina purificada;
- f) determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl em gasolina por ETV-ICP-MS com calibração por adição e por diluição isotópica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

O espectrômetro de absorção atômica usado nesse trabalho foi um AAnalyst 100, equipado com corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério, atomizador de forno de grafite HGA-800 e amostrador automático AS-72, todos da Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA). Argônio 99,996% (White Martins, São Paulo, SP, Brasil) foi utilizado como gás de purga. As medidas foram feitas em absorvância integrada. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco Perkin-Elmer, para As, Cu e Pb, e Hitachi (Mitorika, Ibaraki, Japan) para Fe. Foram empregadas as condições operacionais recomendadas pelo fabricante do equipamento, tais como comprimento de onda, corrente de lâmpada e largura da banda espectral de passagem, conforme apresentado na Tabela 1. Foram utilizados tubos de grafite eletrolítico revestidos piroliticamente (Part No. B0109 322) e com plataformas de L'vov (Part No. B0109 324), todos da Perkin Elmer. O programa de temperatura aplicado ao forno de grafite foi otimizado e está mostrado na Tabela 2. As temperaturas de pirólise e atomização otimizadas e empregadas para determinação de cada analito em amostras de álcool combustível ou gasolina estão apresentadas na Tabela 3. Os volumes injetados no tubo de grafite foram 20 μ L de solução de calibração e amostra e 10 μ L de modificador químico, quando adicionado na forma de solução.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do equipamento de ET AAS.

Analito	As	Cu	Fe	Pb
Comprimento de onda (nm)	193,7	324,8	248,3	283,3
Banda espectral de passagem (nm)	0,7	0,7	0,2	0,7
Corrente de lâmpada (mA)	18	15	15	10

Tabela 2: Programa de temperatura para determinação de metais em álcool combustível ou em gasolina por ET AAS.

Etapa	T (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	80	10	30	250
Secagem	120	10	20	250
Pirólise	T _p	10	30	250
Resfriamento	20	1	10	250
Atomização ^a	T _a	0	7	0
Limpeza	2600 ^b	1	5	250
Resfriamento	20	1	5	250

^a leitura
^b 2350 °C, quando usado modificador permanente

T_p: temperatura de pirólise
T_a: temperatura de atomização

Tabela 3: Temperaturas de pirólise (T_p) e atomização (T_a) utilizadas para as determinações de Cu, Fe e Pb em álcool combustível e As e Pb em gasolina, ambas por ET AAS.

Amostra	Álcool combustível					Gasolina	
	Cu	Fe	Pb			As	Pb
Modificador	s/ mod.	s/ mod.	PO ₄	Ru	Ir + Rh	Ru	Ru
T _p (°C)	1200	1200	900	1200	1200	1500	1300
T _a (°C)	2300	2400	1900	2000	2000	2300	2000

Recobrimento do tubo de grafite:

Nos tubos com modificador permanente, a plataforma foi recoberta pela injeção de 40 µL de solução (500 µg mL⁻¹ de Ru, para o recobrimento de Ru ou 250 µg mL⁻¹ de Ir e 250 µg mL⁻¹ de Rh, para o recobrimento de Ir + Rh) sobre a plataforma e submetendo o tubo ao programa de temperatura dado na Tabela 4. Esse procedimento foi repetido 25 vezes, de forma a se obter um recobrimento de 500 µg de Ru ou 250 µg de Ir + 250 µg de Rh, sobre a plataforma de L'vov.¹⁰⁴

Tabela 4: Programa de temperatura para recobrimento do modificador permanente na plataforma de L'vov.

Etapa	T (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	90	5	15	250
Secagem	120	15	10	250
Secagem	140	25	15	250
Pirólise	1000	10	10	0
Atomização	2000	0	5	250
Resfriamento	20	1	10	250

3.1.2. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Introdução da Amostra por Vaporização Eletrotérmica

Neste trabalho, foi usado um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado da Perkin-Elmer Sciex modelo Elan 6000 (Thornhill, Toronto, Canada), equipado com um vaporizador eletrotérmico, para introdução da amostra, modelo HGA 600 MS, e um amostrador automático modelo AS 60, ambos da Perkin-Elmer. A conexão do vaporizador eletrotérmico com o ICP-MS foi feita usando um tubo de politetrafluoretileno de 100 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno. O argônio utilizado foi de 99,996% de pureza (White Martins). Tubos de grafite eletrolíticos recobertos piroliticamente (Part No. B009-1504) e ponteiros de grafite eletrolítico (Part No. B050-8371), também da Perkin Elmer, foram usados. O instrumento foi otimizado a cada dia de trabalho (*daily performance*) para máxima sensibilidade para íons M⁺, e mínimos sinais para M²⁺, MO⁺ e sinal de fundo (*background*) em m/z = 220, usando nebulização pneumática convencional. As condições operacionais para o ICP-MS são mostradas na Tabela 5. O programa de temperatura aplicado ao vaporizador eletrotérmico foi otimizado e é apresentado na Tabela 6. Quando utilizado o ETV, uma vazão adicional de Ar, chamado gás interno ou gás do ETV, é empregada,

passando pelo interior do forno de grafite com o objetivo de evitar o contato com os gases da atmosfera e proteger o forno da oxidação. Além dessa função, durante a etapa de vaporização, o gás interno soma-se ao gás carreador, auxiliando o transporte dos analitos do ETV para o plasma. Na Tabela 5, está representada somente a vazão do gás carreador, que soma-se ao gás interno, mostrado na Tabela 6, durante a etapa de vaporização. Quando utilizado modificador permanente, o recobrimento no tubo de grafite foi feito conforme já descrito.

Tabela 5: Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Potência da radiofrequência	1000 W
Vazão dos gases:	
Principal	15 L min ⁻¹
Intermediário	1,2 L min ⁻¹
Carreador	1,0 L min ⁻¹
Cones: amostrador e <i>skimmer</i>	Pt
Unidade de medida	Área de pico
Resolução	0,7 u (10% altura do pico)
Varreduras por leitura	1
<i>Dwell time</i>	25 ms
Leituras por replicata	100
<i>Auto lens</i>	<i>On</i>

u: unidade de massa atômica

Tabela 6: Programa de temperatura para determinação de metais em álcool combustível e gasolina por ETV-ICP-MS.

Etapa	T (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	70	10	10	300
Secagem	90	10	10	300
Pirólise	T _p	10	30	300
Resfriamento	20	5	10	300
Vaporização ^a	T _v	1	10	300 ^c
Limpeza	2650 ^b	2	5	300
Resfriamento	20	2	15	300

^a leitura

^b 2350 °C, quando usado modificador permanente

^c gás interno, que é somado ao gás carreador nesta etapa

T_p: temperatura de pirólise

T_v: temperatura de vaporização

Escolha dos isótopos

Para as determinações por ETV-ICP-MS, os isótopos monitorados dos analitos foram escolhidos de acordo com as abundâncias e a possibilidade de interferências. Foram selecionados os seguintes isótopos:

¹⁰⁷Ag: é o isótopo mais abundante (51,84%);

⁷⁵As: monoisotópico. Sofre interferência por ArCl⁺, porém se ocorrer Cl em amostras de combustível, este deve ser eliminado pelo programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico;

¹¹¹Cd: Cd possui 8 isótopos com abundâncias bem distribuídas, muitos deles, como o mais abundante (¹¹⁴Cd, 28,73%), sofrem interferência isobárica por isótopos de Sn. O isótopo ¹¹¹Cd sofre interferência apenas por MoO⁺, que não deve ser significativa, pois o teor de óxidos já foi limitado com a *daily performance*.

⁶³Cu: é o mais abundante (69,2%) e sofre interferências por TiO⁺ e PO₂⁺, não significativas nesse caso, pois o nível de óxidos é limitado em 3% na otimização diária do equipamento. Além disso, em ETV, grande parte do

- oxigênio proveniente dos solventes e matriz da amostra são eliminados antes da introdução no plasma;
- ^{59}Co : é monoisotópico. Sofre interferência por CaO^+ , que não deve ser significativa.
- ^{57}Fe : possui 4 isótopos. ^{57}Fe é o terceiro isótopo em abundância (2,2%). O isótopo mais abundante (^{56}Fe 91,72%) sofre interferência por ArO^+ e o segundo (^{54}Fe 5,8%) sofre interferência também por ArO^+ , por ArN^+ e por Cr. O isótopo 57 também sofre interferência por poliatômicos do Ar devido à grande quantidade deste no plasma, mas em menor extensão, que é minimizada pelo uso do vaporizador eletrotérmico que reduz as quantidades de N e O, provenientes de solvente e matriz da amostra;
- ^{55}Mn : monoisotópico, sofre interferências por parte do ArN^+ , ClO^+ e HClO^+ , que, espera-se, sejam eliminadas pelo uso do ETV e compensadas pela consideração do branco;
- ^{60}Ni : é o segundo isótopo em abundância (26,2%), sofre menos interferências (somente por CaO^+) do que o isótopo ^{58}Ni (68,1%), que sofre interferências por Fe, CaO^+ e ArO^+ ;
- ^{208}Pb : não são relatadas interferências sobre os isótopos de Pb, é escolhido o mais abundante (52,4%);
- ^{120}Sn : é o isótopo mais abundante (32,6%) e sofre interferência apenas pelo Te. Também pode ser usado o ^{118}Sn (24,23%), que sofre interferência por MoO^+ e U^{++} ;
- ^{205}Tl : é o isótopo mais abundante (70,26%).

Para simplificar, deste ponto em diante, os analitos serão representados apenas pelo símbolo, sendo especificado o isótopo somente quando necessário.

3.2. Materiais e Reagentes

Toda a vidraria utilizada nesse trabalho foi deixada em ácido nítrico 25%, por pelo menos 48 h e lavada abundantemente com água deionizada.

A água utilizada foi purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), resultando numa água com resistividade de 18 M Ω cm. Ácido

nítrico (408015) e etanol (414629), ambos de grau analítico (Carlo Erba, Milão, Itália) foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*) usando um destilador de quartzo, (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha).

Foram utilizadas soluções estoque de cobre (9987) e ferro (1.09972) (1000 mg L⁻¹), solução de estoque multielementar ICP IV (1.11355.0100), solução de modificador Pd(NO₃)₂ (1% m/v) (1.07289.0050), Mg(NO₃)₂ (1% m/v) (B593213 431), hidrogenofosfato de amônio ((NH₄)₂HPO₄) (1.01207) e Triton X-100 (11869.1000) da Merck (Darmstadt, Alemanha); soluções padrão para espectrometria de absorção atômica de rutênio (R 84033), irídio (I 1140) e ródio (R 8134) (1000 mg L⁻¹) da Fluka (Buchs, Suíça); soluções estoque de arsênio (PLK10-As), chumbo (PLK10-Pb), estanho (PLK10-Sn), manganês (PLK10-Mn) e níquel (PLK10-Ni) (1000 mg L⁻¹) da Spex (Edison, NJ, USA).

Com o objetivo de simplificar, quando for usado o modificador fosfato (0,2 mg de PO₄³⁻ injetado no tubo), será representado apenas como PO₄. Quando Pd em solução for usado como modificador (0,01% em Pd, na forma de Pd(NO₃)₂, correspondente a adição de 10 µg de Pd no tubo de grafite), será representado apenas como Pd. Quando a mistura de nitratos de Pd e Mg (0,015 mg Pd na forma de Pd(NO₃)₂ + 0,01 mg Mg(NO₃)₂) for empregada, será representado como Pd + Mg(NO₃)₂, pois as concentrações são dadas em função do Pd e do nitrato de Mg. Pelo mesmo motivo, a solução de nitrato de Mg usada como modificador será representada como Mg(NO₃)₂.

Os seguintes materiais isotópicos enriquecidos foram utilizados: ¹⁰⁹Ag (99,2%, como metal), ¹¹²Cd (97,55%, como óxido), ⁶³Cu (99,89%, como metal), ²⁰⁶Pb (99,8%, como carbonato) e ²⁰³Tl (96,27%, como óxido) do Cambridge Isotope Laboratories, INC. (Andover, MA, USA), preparados por dissolução em 2% v/v HNO₃.

3.3. Amostras

3.3.1. Amostras de álcool combustível

Neste trabalho, foram utilizadas 8 amostras de álcool combustível hidratado (AEHC) obtidas em postos de combustível locais e 1 amostra de

álcool combustível anidro (AEAC), fornecida pela Petrobrás (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Das amostras de álcool combustível hidratado, 7 foram de álcool combustível comum (C1 – C7) e 1 de álcool combustível aditivado (A1). Nesse caso, aditivos, como detergentes, são incorporados ao combustível com a finalidade de limpar partes do motor do veículo.

As amostras foram preparadas adicionando-se 10% v/v de uma solução de HNO_3 4 mol L^{-1} , a fim de converter possíveis compostos organometálicos em espécies inorgânicas e estabilizá-las. Isso resulta em uma concentração ácida final de aproximadamente 0,3% v/v. Para o teste de recuperação, foram adicionados às amostras apropriadas quantidades das soluções estoque dos analitos de interesse.

Os brancos foram preparados com etanol destilado, por adição de ácido nítrico, da mesma maneira e concentração que às amostras.

3.3.2. Amostras de gasolina

A gasolina comercializada no Brasil é encontrada como comum ou aditivada. A gasolina aditivada é definida como uma gasolina comum, à qual são adicionados agentes dispersantes e detergentes. Ambas contêm aproximadamente de 20% a 25% v/v de etanol anidro e a mesma qualidade em relação à octanagem.¹⁵⁸ Neste trabalho foram analisadas 4 amostras de gasolina comum (C1 – C4), 3 amostras de gasolina aditivada (A1 – A3) e 1 amostra de gasolina tipo A (isenta de álcool combustível) (AC). As amostras de gasolina comum e gasolina aditivada foram obtidas em diferentes postos de gasolina locais e a amostra tipo A foi cedida pela Petrobrás.

Foram usadas diferentes amostras nos estudos de desenvolvimento de métodos por ET AAS e por ETV-ICP-MS.

Preparação das emulsões

As emulsões foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL, misturando uma alíquota de 1 mL de gasolina com 0,5 mL de HNO_3 concentrado e deixando essa mistura em banho ultrassônico por 5 min. Um volume de 100 μL do agente surfactante (Triton X-100) foi adicionado e o volume completado com água, sob leve agitação. O frasco foi agitado

manualmente por 2 min e colocado em banho ultrassônico por mais 10 min. As emulsões preparadas desta forma são estáveis por alguns minutos e depois começam a se separar em duas fases, porém são facilmente reconstituídas por agitação manual. Assim, antes de colocar a emulsão no copo do amostrador, a mesma deve ser agitada manualmente para garantir sua homogeneidade no momento da análise.

Uma amostra de gasolina, purificada por percolação através de uma coluna de bauxita foi utilizada para o branco e na preparação das soluções de calibração, por adição de adequadas quantidades de soluções estoque aquosas dos elementos a serem determinados, antes de completar o volume. Para tanto, foi utilizada uma coluna de vidro completa com bauxita com altura igual a 15 cm e diâmetro de 3,5 cm, tal que a vazão de percolação foi ajustada para $0,7 \text{ mL min}^{-1}$.

Da mesma forma, para o teste de recuperação, foram adicionados às amostras quantidades determinadas das soluções estoque dos analitos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados de acordo com a técnica empregada.

4.1. ET AAS

4.1.1. Determinação de Cu, Fe e Pb em álcool combustível por ET AAS

Otimização das condições experimentais

O comportamento térmico dos analitos em etanol foi estudado através das respectivas curvas de pirólise, com diferentes modificadores. Esse estudo foi feito fixando-se um programa de temperatura aplicado ao tubo de grafite (Tabela 2) e variando-se a temperatura de pirólise. A temperatura de pirólise ideal de trabalho é a máxima temperatura, na qual não se tem perda significativa no sinal do analito. Assim, considera-se que nesta temperatura ocorre a máxima eliminação da matriz da amostra, sem perda apreciável de analito.

A Figura 3 mostra as curvas de pirólise para Cu, Fe e Pb em soluções alcoólicas acidificadas com HNO_3 0,3%, contendo 10, 20 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ do analito, respectivamente, nas seguintes condições: sem modificador, com 0,05 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, em solução, 0,2 mg PO_4 , em solução, Ru como modificador permanente, Ir + Rh como modificador permanente, e 0,015 mg Pd + 0,01 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, em solução. A temperatura de atomização foi fixada em 2200 °C. Não foram feitos estudos de temperatura de pirólise para os analitos em solução aquosa ácida, uma vez que estas temperaturas são tabeladas e informadas no manual do equipamento.¹⁵⁹ Escolhidas as condições ótimas de pirólise, foram otimizadas as temperaturas de atomização para cada analito nas mesmas soluções. As curvas de atomização não serão mostradas, porque seguem aproximadamente o comportamento para soluções aquosas.

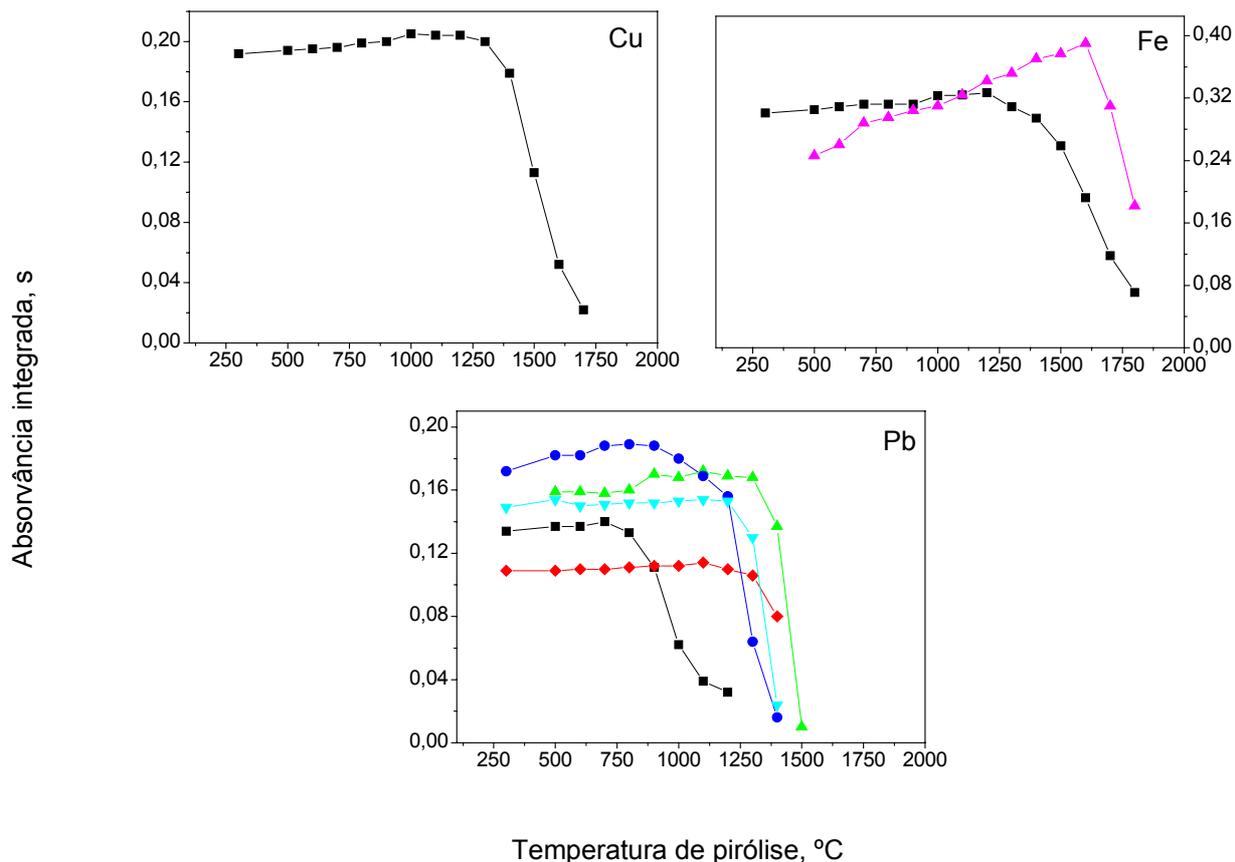


Figura 3: Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, 0,4 ng de Fe e 0,6 ng de Pb, em etanol acidificado com HNO₃ 4 mol L⁻¹ (10% v/v): (—■—) sem modificador, (—▲—) com Mg em solução, (—◆—) com Pd + Mg(NO₃)₂ em solução, (—●—) com PO₄ em solução, (—▲—) com Ru permanente e (—▼—) com Ir + Rh permanente. Temperatura de atomização: 2200 °C.

Para Cu em solução alcoólica não foi usado modificador, já que este analito é termicamente bastante estável. As temperaturas de pirólise e atomização escolhidas foram, respectivamente, 1200 e 2300 °C. A massa característica, m_0 , definida como a massa do analito que produz um sinal de absorvância integrada com área de 0,0044 s, foi 4,3 pg, enquanto que o valor de referência fornecido pelo manual do aparelho é de 4,0 pg, para Cu em solução aquosa acidificada.

Para Fe, foi testada uma solução contendo 0,05 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador e a temperatura máxima de pirólise foi de 1600 °C, porém observou-se um comportamento crescente do sinal do ferro com o número de determinações, indicando um provável efeito de memória. Além disso, o sinal do fundo foi alto, bem como o sinal de ferro no branco, o que indica uma provável contaminação de ferro no modificador. Sem modificador, as temperaturas de pirólise e atomização escolhidas foram respectivamente 1200 e 2400 °C e o sinal do branco foi bem menor e constante (Tabela 7). Assim, optou-se por trabalhar sem modificador, pois a matriz alcoólica não requer condições drásticas de pirólise. As massas características obtidas são mostradas também na Tabela 7. A m_0 de referência de Fe (dada pelo manual do equipamento) é de 5,0 pg para 0,0044 s.

Para chumbo, foi testado o modificador recomendado para solução aquosa (0,2 mg de PO_4),¹⁵⁹ e as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram um pouco mais altas do que sem modificador, respectivamente 900 e 1900 °C, contra 700 e 1800 °C sem modificador. Foi testada também uma mistura de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ que, segundo Welz *et al.*,⁹⁷ é um modificador adequado para uma série de elementos, inclusive Pb, e a temperatura máxima de pirólise obtida foi de 1100 °C, porém o sinal do branco foi alto, conforme mostra a Tabela 7. Além disso, a sensibilidade para a mesma mistura foi menor do que quando não se utilizou modificador, como pode ser visto na Figura 3 e pelas massas características obtidas ($m_0 = 15,4$ pg para Pb com Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e 12,6 pg sem modificador). Já com modificador permanente, a temperatura máxima de pirólise e temperatura ótima de atomização foram 1200 e 2000 °C, respectivamente, para Ir + Rh e 1300 e 2000 °C para Ru, e os sinais de branco e do fundo foram próximos de zero. As massas características obtidas, mostradas na Tabela 7, foram próximas do valor dado pelo manual do aparelho para solução aquosa (10 pg). Com base nesses dados, a determinação de Pb foi realizada com os modificadores PO_4 , em solução e Ru, como modificador permanente.

Tabela 7: Valores médios medidos de brancos e massas características para Cu, Fe e Pb em solução alcoólica, com diferentes modificadores. (n=3)

Analito	Modificador	Branco ^a (s)	m _o ^b
Cu	s/ modif.	0,004	4,3
Fe	s/ modif.	0,017	5,4
	c/ Mg(NO ₃) ₂	0,070	4,5
Pb	s/ modif.	0,007	12,6
	c/ PO ₄	0,000	9,4
	c/ Pd + Mg(NO ₃) ₂	0,032	15,4
	c/ Ru	-0,003	10,2
	c/ Ir + Rh	0,001	11,4

^a Absorvância integrada

^b m_o = massa característica, dada por massa (pg)/0,0044 s

Aplicação analítica

Em relação aos parâmetros de mérito, limites de detecção (LOD) da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e precisão (desvio padrão relativo, RSD, n=5) menor do que 10% foram obtidos (Tabela 8). Os LODs foram calculados como a razão entre três vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas da solução do branco e a inclinação da curva de calibração.

As concentrações de Cu, Fe e Pb em oito amostras, sendo sete amostras de álcool combustível comum e uma amostra de álcool combustível aditivado, foram determinadas por calibração externa com soluções de calibração aquosas, e os valores obtidos são mostrados nas Tabelas 9 e 10.

A fim de avaliar a validade do método para a determinação destes metais nas amostras, foram realizados testes de recuperação. Para tanto, foram feitas duas adições de cada metal a cada amostra, em concentração próxima da medida, por adição de quantidades adequadas das soluções estoque dos analitos. Como as concentrações de Pb medidas nas oito amostras foram baixas, não podendo ser quantificadas, foram feitas três adições, de 1, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada uma. Os resultados são mostrados também nas Tabelas 9 e 10.

Para Cu e Fe, mais de 80% das amostras tiveram recuperação entre 90% e 110%. Para Pb, o fosfato em solução mostrou-se o modificador mais adequado para sua determinação em amostras de álcool combustível, com relação às recuperações, tendo sido obtido 87% das medidas com recuperações entre 90% e 110%. Com o recobrimento de Ru, 87% das recuperações situaram-se entre 85% e 115%, mostrando que esse modificador também pode ser utilizado na determinação de Pb nesse tipo de amostra.

Tabela 8: Parâmetros analíticos de mérito obtidos para a determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de álcool combustível por ET AAS.

Analito	Modificador	Inclinação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD* (%)
Cu	s/ modif.	0,0162	0,9946	0,6	1,2
Fe	s/ modif.	0,0125	0,9962	1,4	2
Pb	c/ PO ₄	0,0062	0,9954	0,7	5
Pb	c/ Ru	0,0046	0,9944	0,7	2,7

* RSD calculado para amostra C3 (n=5)

Tabela 9: Concentrações e recuperações de Cu e Fe medidas em amostras de álcool combustível por ET AAS(n=3).

Amostra	Cu			Fe		
	Conc ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R (+10),%	R (+15),%	Conc ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R (+25),%	R (+50),%
C1	10,7 ± 0,0	92	100	29,4 ± 0,7	100	95
C2	13,8 ± 0,1	92	101	28,8 ± 0,9	96	98
C3	3,7 ± 0,2	104 *	102	25,9 ± 1,4	99	98
C4	2,2 ± 0,3	113 *	110	26,2 ± 0,4	90	100
C5	4,7 ± 0,3	98 *	87	29,0 ± 1,0	93	100
C6	2,7 ± 0,2	91 *	93	15,8 ± 1,4	110 **	116 ***
C7	4,0 ± 0,4	100 *	94	26,0 ± 1,0	105	98
A1	13,9 ± 0,1	96	89	6,9 ± 0,9	92 *	112 **

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado

R = recuperação (concentração adicionada, $\mu\text{g L}^{-1}$), %

* +5 ** +15 *** +30 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 10: Concentrações e recuperações de Pb medidas em amostras de álcool combustível por ET AAS, com PO₄ como modificador em solução e com Ru como modificador permanente. (n=3)

Amostra	Pb c/ PO ₄				Pb c/ Ru			
	Conc (µg L ⁻¹)	R (+1)%	R (+5)%	R (+10)%	Conc (µg L ⁻¹)	R (+1)%	R (+5)%	R (+10)%
C1	< LOD	106	103	106	< LOD	105	93	102
C2	1,3 ± 0,2	81	97	100	< LOD	110	96	96
C3	1,1 ± 0,2	91	105	104	< LOD	93	85	88
C4	< LOD	97	100	103	< LOD	111	75	84
C5	0,9 ± 0,1	84	110	100	< LOD	108	86	84
C6	1,1 ± 0,2	97	103	106	< LOD	89	88	87
C7	< LOD	113	100	103	< LOD	98	91	93
A1	0,9 ± 0,4	113	103	108	< LOD	115	96	92

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado
R = recuperação (concentração adicionada, µg L⁻¹), %

4.1.2. Determinação de As e Pb em gasolina por ET AAS

Otimização das condições experimentais

Foi feito um estudo comparativo do comportamento térmico dos analitos em soluções aquosas e emulsões enriquecidas preparadas com uma amostra de gasolina purificada, contendo 25 µg L⁻¹ As e 20 µg L⁻¹ Pb, através das curvas de pirólise e atomização, com diferentes modificadores. As condições experimentais e o programa de temperatura do forno de grafite foram os mesmos aplicados para a determinação de metais em álcool combustível e estão mostrados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. A preparação da emulsão foi descrita no item 3.3.2. Amostras de gasolina. Foi observada formação de espuma e, às vezes, até algum transbordamento da emulsão durante a etapa de secagem, independente da temperatura empregada. Este efeito poderia causar perdas de analito e prejuízo na precisão do método. A fim de reduzir a formação de espuma, foram pipetados 5 µL de etanol juntamente com 20 µL da emulsão antes da etapa de secagem.

Foram testados: 0,2 mg PO_4 (somente para Pb); 0,015 mg Pd + 0,01 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, em solução e Ru como modificador permanente. As curvas de pirólise para As e Pb (realizadas com temperatura de atomização fixada em 2300 °C para As e 1800 °C para Pb) estão mostradas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Para simplificar, as curvas de atomização não foram mostradas nas figuras, já que mostraram comportamentos esperados, com aumento da sensibilidade até um máximo, seguido de estabilização ou diminuição do sinal.

Pelas curvas (Figura 4), verificou-se que a sensibilidade de sinal de As sem modificador é baixa, indicando a necessidade do uso de modificador. Já com Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou com Ru, As apresentou um comportamento semelhante tanto em solução aquosa como em emulsão, com aumento da sensibilidade e estabilidade térmica até aproximadamente 1600 °C.

Os sinais de Pb em solução aquosa também foram baixos sem modificador, apresentando maior estabilidade térmica com Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou com Ru, embora a sensibilidade do sinal de Pb na emulsão, usando Ru como modificador, tenha sido menor. Com PO_4 , o comportamento foi diferente em solução aquosa e emulsão, semelhante ao da emulsão sem modificador, o que pode indicar a formação de diferentes espécies de Pb no tubo de grafite ou a presença de alguma substância concomitante na emulsão que tenha efeito de modificador para o Pb.

Assim, embora o comportamento dos dois analitos com Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou com Ru tenham sido semelhantes, optou-se por trabalhar com o modificador permanente, por causa das vantagens que este oferece em relação ao modificador em solução. As temperaturas de pirólise e atomização escolhidas foram, respectivamente, 1500 °C e 2300 °C para As e 1300 °C e 2000 °C para Pb.

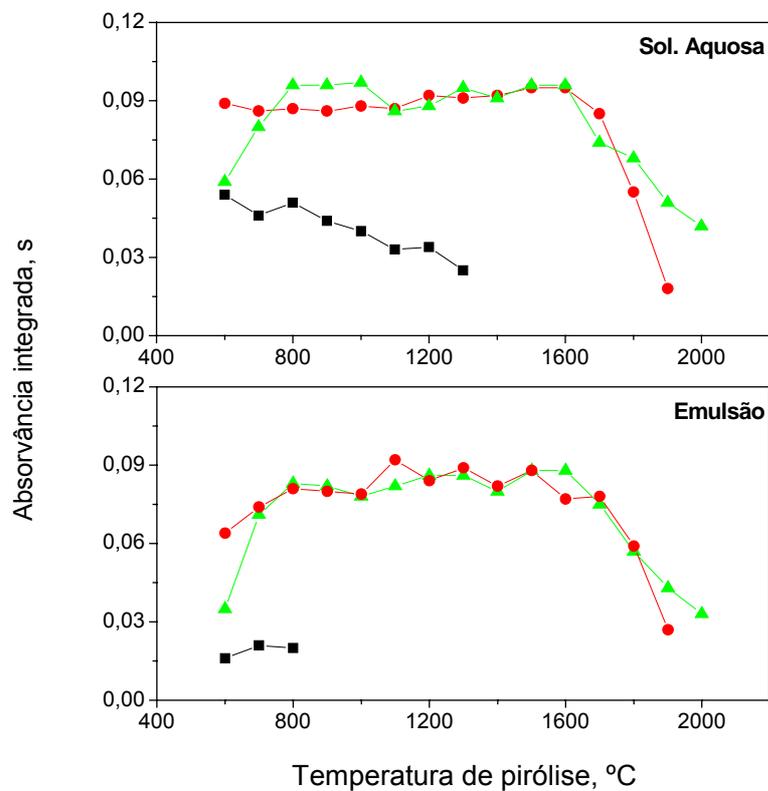


Figura 4: Curvas de pirólise para 0,5 ng As em solução aquosa e em emulsão de gasolina purificada e enriquecida, (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução e (—▲—) com 500 µg Ru, como modificador permanente. Temperatura de atomização: 2300 °C.

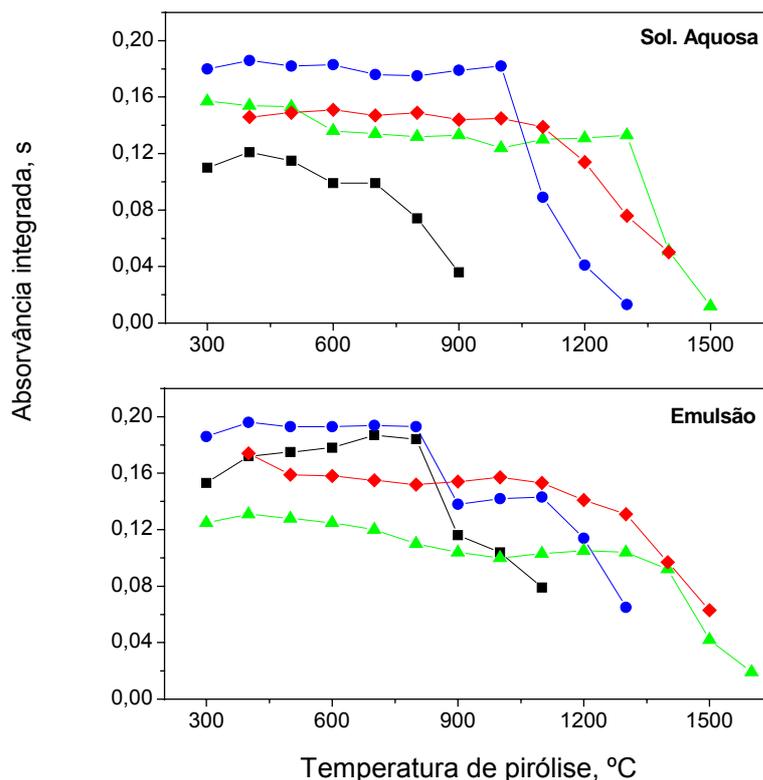


Figura 5: Curvas de pirólise para 0,4 ng Pb em solução aquosa e em emulsão de gasolina purificada e enriquecida, (—■—) sem modificador, (—●—) com 0,2 mg PO₄, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂ e (—▲—) com 500 µg Ru como modificador permanente. Temperatura de atomização: 1800 °C.

Aplicação analítica

As concentrações de As e Pb foram determinadas em 6 amostras de diferentes postos de combustível, 3 amostras de gasolina comum e 3 amostras de gasolina aditivada, descritas em Materiais e Métodos. Soluções de calibração aquosas, sem ajuste de matriz, levaram a resultados inexatos, demonstrando efeitos de matriz. Por esse motivo, foram utilizadas emulsões de calibração preparadas com uma amostra de gasolina purificada em coluna de bauxita, às quais foram adicionadas quantidades crescentes de uma solução estoque aquosa do analito.

Os LODs e RSDs, para 5 replicatas de uma amostra, estão apresentados na Tabela 11. Os LODs são expressos para a gasolina. As concentrações medidas em todas as amostras foram menores do que $2 \mu\text{g L}^{-1}$, tanto para As como para Pb. Para o teste de recuperação, as emulsões das amostras foram enriquecidas com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ As e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, por adição de volumes adequados das soluções estoque aquosas, e as recuperações obtidas, bem como as concentrações medidas são mostradas na Tabela 12.

Tabela 11: Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de As e Pb em gasolina, por ET AAS.

Analito	Inclinação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	RSD** (%) (n=5)
As	0,0018	0,9981	7	7
Pb	0,0047	0,9970	7	3,5

* LOD expresso para amostra de gasolina, equivalente a $10 \times$ LOD para emulsão

** RSD medido para conc. As = $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e conc. Pb = $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 12: Concentrações e recuperações, medidas nas emulsões, para adição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ As e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb às emulsões preparadas com as amostras de gasolina, por ET AAS.

Analito	As		Pb	
	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec. (%)	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec. (%)
Amostra				
C1	$46,1 \pm 2,8$	92	$11,4 \pm 0,8$	111
C2	$44,8 \pm 3,2$	90	$9,7 \pm 0,0$	111
C3	$52,0 \pm 4,2$	104	$10,5 \pm 0,8$	116
A1	$51,4 \pm 3,9$	103	$11,4 \pm 2,1$	105
A2	$44,8 \pm 2,8$	90	$11,8 \pm 1,4$	103
A3	$49,8 \pm 3,8$	100	$10,1 \pm 0,4$	103

C = amostra de gasolina comum

A = amostra de gasolina aditivada

4.2. ETV-ICP-MS

4.2.1. Análise de álcool combustível por ETV-ICP-MS

4.2.1.1. Determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração externa

Otimização das condições experimentais

O programa de temperatura do ETV foi otimizado através das temperaturas de pirólise e vaporização e vazão do gás interno, a fim de serem selecionadas as condições ótimas de compromisso. Isso significa que, como estão sendo determinados vários analitos simultaneamente, nem sempre é possível selecionar a temperatura ideal para todos os elementos, então procura-se as melhores condições compromisso de trabalho, geralmente dando-se preferência aos analitos menos sensíveis. Os analitos estudados possuem diferentes volatilidades, portanto são esperados diferentes comportamentos térmicos quando submetidos ao programa de temperatura. Por esse motivo, os analitos foram divididos em 2 grupos e determinados de acordo com suas volatilidades.

Temperatura de pirólise:

As curvas de pirólise foram realizadas para os analitos em solução aquosa, em solução preparada em etanol (ambas contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito) e em uma das amostras (C7). As curvas de pirólise para os analitos menos voláteis (Co, Cu, Fe, Mn e Ni) estão mostradas na Figura 6 e para os analitos mais voláteis (Ag, As, Cd, Pb, Sn e Tl) na Figura 7.

1. Analitos menos voláteis: Co, Cu, Fe, Mn e Ni.

Este grupo de analitos apresenta estabilidade térmica até pelo menos $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de pirólise, tanto em meio aquoso quanto em etanol ou na amostra. Por outro lado, foi observada maior intensidade de sinal para todos estes analitos em etanol do que na solução aquosa, embora estivessem na mesma concentração. Este comportamento pode ser atribuído

às diferentes propriedades físicas dos dois solventes, que provocam diferente permeação dos elementos na superfície interna do tubo de grafite. Devido à tensão superficial, a solução aquosa, quando pipetada dentro do tubo de grafite, forma uma gota, enquanto que a solução em etanol espalha-se pela superfície interna do tubo, formando uma fina camada. Além disso, o meio alcoólico tem maior viscosidade do que o meio aquoso, o que pode influenciar na profundidade de permeação dos analitos no grafite. Já diferentes efeitos de transporte não são esperados, uma vez que as temperaturas de pirólise aplicadas são altas o suficiente para eliminar os solventes ou concomitantes voláteis. Também foi observado que o comportamento térmico dos analitos na amostra foi semelhante ao das soluções de calibração, porém apresentando menores intensidades de sinal. Esta menor intensidade de sinal é devida, simplesmente, às menores concentrações destes analitos na amostra do que nas soluções de calibração, ambas contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

A adição de $10 \mu\text{L}$ de uma solução de Pd 0,1% m/v juntamente com a solução de calibração não produziu efeito significativo na estabilidade térmica dos analitos, da mesma forma que não equalizou as intensidades dos mesmos nas duas soluções. Assim, em posteriores experimentos, não foi empregado modificador e uma temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ foi usada para esse grupo de analitos.

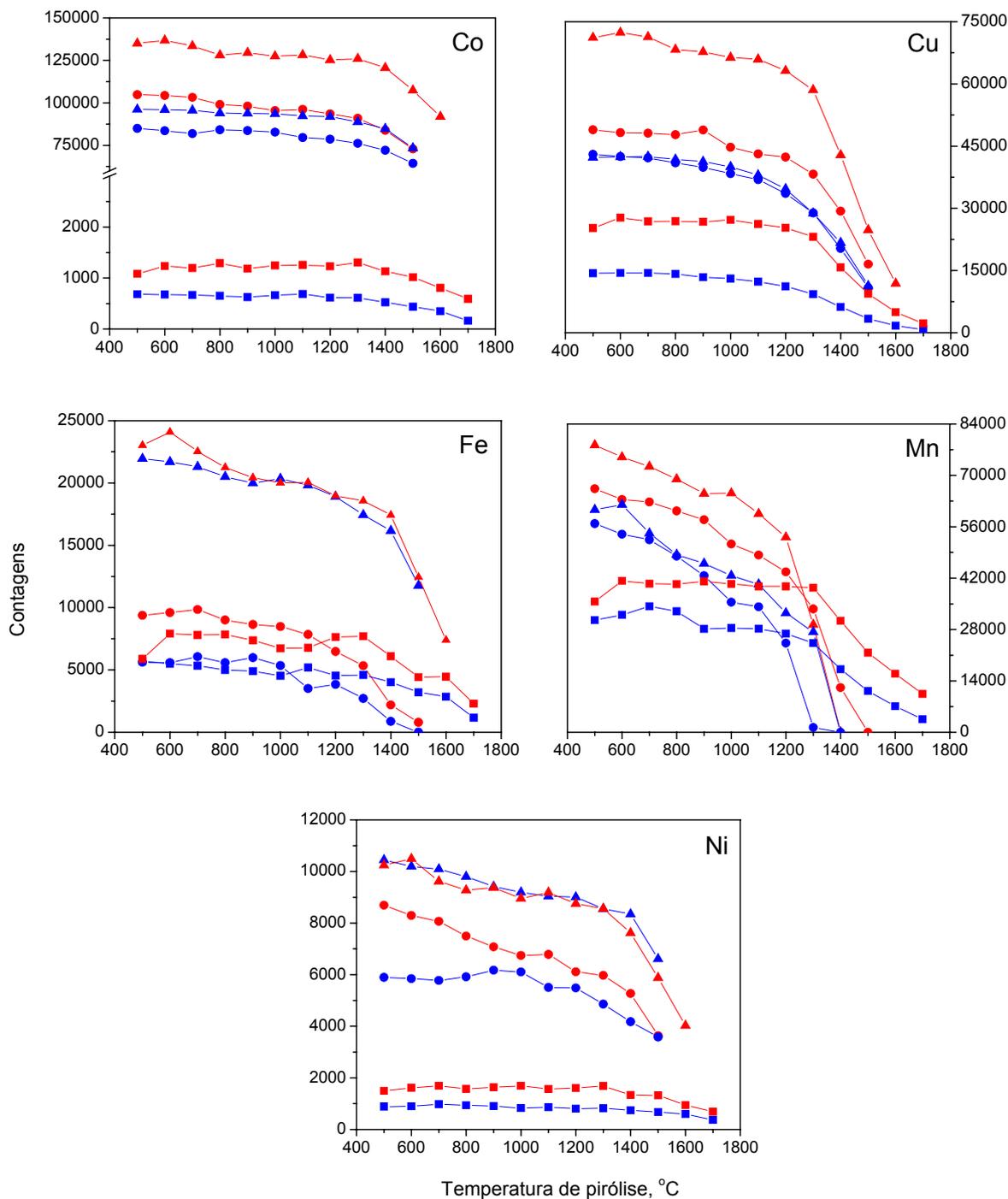


Figura 6: Curvas de pirólise para os analitos menos voláteis em: (—■—) amostra sem modificador, (—■—) amostra com Pd; 20 μg de cada analito em: (—●—) solução aquosa sem modificador, (—●—) solução aquosa com Pd, (—▲—) etanol sem modificador e (—▲—) etanol com Pd. Temperatura de vaporização: 2400 °C.

2. Analitos mais voláteis: Ag, As, Cd, Pb, Sn e Tl.

Para este grupo de analitos mais voláteis, é esperada a necessidade do uso de modificador, a fim de aumentar a estabilidade térmica. Assim, as curvas de pirólise, mostradas na Figura 7, foram realizadas sem modificador e com 10 µg de Pd em solução, pipetado junto com a solução de calibração.

Observa-se, neste caso, um comportamento semelhante ao do grupo menos volátil no que diz respeito às sensibilidades em meio aquoso e etanólico. Novamente, os analitos apresentaram maiores intensidades de sinal em etanol do que em água e o modificador não foi capaz de equalizar as sensibilidades nos dois meios. Além disso, o uso de Pd não proporcionou maior estabilidade térmica, exceto para Cd, que é um elemento bastante volátil mesmo a baixas temperaturas, e que pôde suportar temperaturas de pirólise de até 900 °C com o modificador. Por outro lado, as sensibilidades aumentaram significativamente quando Pd foi empregado.

É interessante observar também que, para Ag e Pb, a presença de Pd provocou uma inversão nas sensibilidades nos meios aquoso e etanólico. Ou seja, com Pd estes elementos apresentaram maior sensibilidade em meio aquoso do que em meio etanólico. No caso da Ag, esse efeito foi atribuído a uma possível interferência devida ao excesso de Pd. Embora Ag e Pd não tenham razões massa/carga coincidentes, Ag tem dois isótopos (^{107}Ag e ^{109}Ag) e Pd tem seis (^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd e ^{110}Pd), o modificador é adicionado em grande excesso, de forma que pode ocorrer sobreposição em alguma extensão sobre ambos isótopos da Ag. De qualquer maneira, tanto no caso da Ag como do Pb, este comportamento pode ser atribuído a um efeito mais intenso do Pd em meio aquoso do que em etanol para a permeação do analito na superfície do carbono. Suspeita-se de uma possível interferência espectral por íons Pd_2^+ sobre Pb, embora pouco provável, pois Pd costuma ser usado como modificador para Pb em ETV-ICP-MS.

As intensidades dos analitos foram muito baixas na amostra por causa das baixas concentrações. Em escala apropriada, observa-se que os comportamentos dos analitos na amostra e em etanol são semelhantes e, de uma forma geral, Pd proporcionou maior estabilidade térmica, exceto para Sn. A baixas temperaturas, as intensidades de sinal de Sn com Pd foram

menores do que sem modificador, mas aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise até 800 °C e, então diminuíram rapidamente.

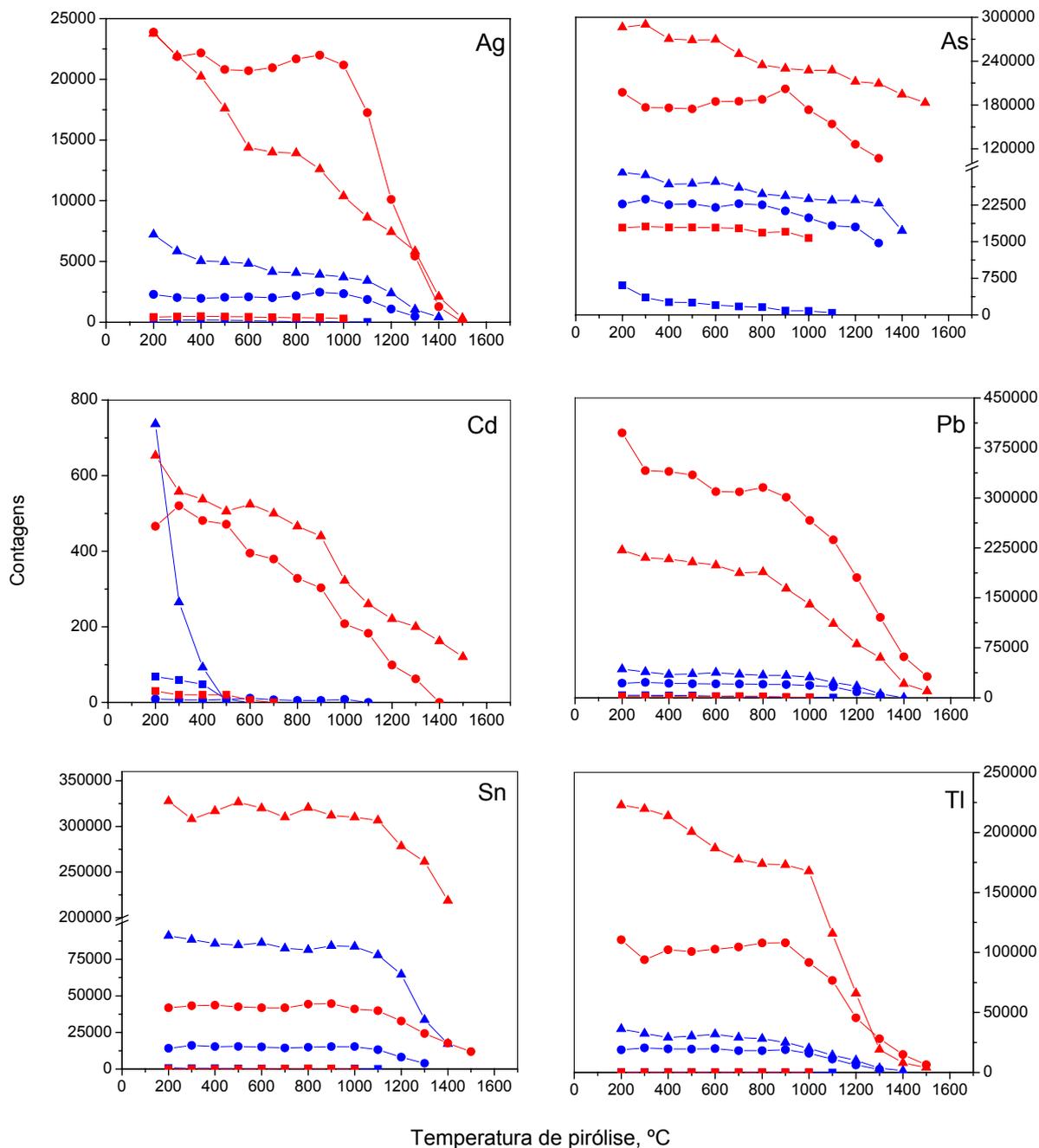


Figura 7: Curvas de pirólise para os analitos mais voláteis em: (—■—) amostra sem modificador, (—■—) amostra com Pd; 20 μg de cada analito em: (—●—) solução aquosa sem modificador, (—●—) solução aquosa com Pd, (—▲—) etanol sem modificador e (—▲—) etanol com Pd. Temperatura de vaporização: 2300 °C.

Com base nesses dados, tem-se então duas situações de compromisso:

1. O uso de Pd foi importante para todos os elementos, exceto Ag, que sofre interferência espectral.
2. A sensibilidade de Cd é muito baixa sem modificador, de forma que temperaturas de pirólise muito baixas são requeridas.

A partir deste ponto, definiu-se que as soluções de calibração devem ser preparadas em meio de etanol e duas condições foram adotadas, ou seja, sem modificador à temperatura de pirólise de 400 °C e com Pd à 800 °C.

Temperatura de vaporização: A temperatura de vaporização foi otimizada para os dois grupos de analitos em solução de calibração preparada em etanol. Para os analitos menos voláteis, Co, Cu, Fe, Mn e Ni, as sensibilidades aumentaram com o aumento da temperatura de vaporização dentro da faixa de temperaturas estudada, de 1800 °C a 2600 °C, tanto sem modificador como com Pd. Para esse grupo, a temperatura de vaporização foi fixada em 2500 °C. Para o grupo mais volátil sem modificador, as sensibilidades aumentaram até um máximo em torno de 2300 °C e depois estabilizaram. Com Pd, os comportamentos foram semelhantes e uma temperatura de vaporização de 2400 °C foi adotada.

Vazão do gás interno: A vazão do gás interno do ETV também foi otimizada, variando-se de 0 a 300 mL min⁻¹, e as sensibilidades de todos os analitos aumentaram nessa faixa, sendo esse aumento mais pronunciado para o grupo mais volátil, como esperado. Assim, a vazão do gás interno foi fixada em 300 mL min⁻¹, que é a vazão máxima permitida pelo equipamento. Deste modo, a vazão total do gás carreador durante a vaporização foi de 1,3 L min⁻¹, sendo a soma do gás carreador, 1,0 L min⁻¹, mais a vazão do gás interno, de 0,3 L min⁻¹.

Parâmetros de mérito

O branco foi preparado pela adição de 0,3% v/v de ácido nítrico bidestilado em etanol. As concentrações dos analitos no branco foram bastante baixas e com boa precisão, proporcionando baixos LODs. Os parâmetros de mérito, bem como as condições em que foram determinados, estão na Tabela 13. A precisão foi calculada como o desvio padrão relativo (RSD, %) de 5 medidas de concentração da amostra C7.

Tabela 13: Parâmetros de mérito.

Analito	sem modificador			com Pd em solução		
	R ²	LOD, µg L ⁻¹	RSD, %	R ²	LOD, µg L ⁻¹	RSD, %
Ag	0,9959	0,015	9,1	0,9985	0,013	13
As	0,9710	0,04	7,7	0,9994	0,02	2,9
Cd	0,9726	0,13	28	0,9666	0,07	25
Co	0,9972	0,002	10	-	-	-
Cu	0,9998	0,2	6,6	-	-	-
Fe	0,9996	0,7	4,3	-	-	-
Mn	0,9981	0,025	12	-	-	-
Ni	0,9979	0,026	9,3	-	-	-
Pb	0,9941	0,03	4,9	0,9987	0,02	3,1
Sn	0,9989	0,007	3,9	0,9999	0,010	6,0
Tl	0,9994	0,0009	10	1,0	0,0008	2,5

RSD (n=5) para a amostra C7

- não analisados com modificador

Aplicação analítica

Como as sensibilidades das determinações realizadas por ETV-ICP-MS são reduzidas pelo número de analitos medidos por causa da natureza transiente do sinal gerado e como os analitos estudados têm volatilidades diferentes, foram separados em dois grupos para se fazer a sua determinação.

1. Analitos menos voláteis: Co, Cu, Fe, Mn e Ni.

A determinação foi realizada por calibração externa contra soluções de calibração preparadas em meio de etanol, sem modificador, a temperaturas de 1000 °C de pirólise e 2500 °C de vaporização. As concentrações obtidas, representadas como a média ± limite de confiança de 3 medidas, em um nível de confiança de 95%, estão mostradas na Tabela 14.

Tabela 14: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos menos voláteis em amostras de álcool combustível, determinado por ETV-ICP-MS com soluções de calibração em meio de etanol, sem modificador, a 1000 °C de temperatura de pirólise e 2500 °C de temperatura de vaporização (n=3). Para Cu e Fe também são mostrados os valores obtidos por ET AAS.

Amostra	Co	Cu		Fe		Mn	Ni
		ET AAS	ETV-ICP-MS	ET AAS	ETV-ICP-MS		
C1	0,021 ± 0,002	10,7 ± 0,0	11,3 ± 0,8	29,4 ± 0,7	28,8 ± 1,8	1,01 ± 0,04	0,15 ± 0,01
C2	0,011 ± 0,005	13,8 ± 0,1	13,5 ± 1,1	28,8 ± 0,9	29,3 ± 1,7	0,88 ± 0,06	0,10 ± 0,02
C3	0,064 ± 0,002	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	25,9 ± 1,4	22,1 ± 1,2	1,22 ± 0,03	0,19 ± 0,04
C4	0,052 ± 0,014	2,2 ± 0,3	1,8 ± 0,3	26,2 ± 0,4	26,3 ± 0,8	1,01 ± 0,12	0,13 ± 0,03
C5	0,056 ± 0,005	4,7 ± 0,3	4,5 ± 0,3	29,0 ± 1,0	30,6 ± 0,9	1,16 ± 0,08	0,19 ± 0,03
C6	0,094 ± 0,012	4,0 ± 0,4	4,2 ± 1,0	15,8 ± 1,4	43,0 ± 1,9	1,14 ± 0,14	0,81 ± 0,06
C7	0,047 ± 0,012	2,7 ± 0,2	2,5 ± 0,4	26,03 ± 1,0	26,5 ± 1,0	0,91 ± 0,04	0,10 ± 0,03
A1	0,047 ± 0,010	13,9 ± 0,1	15,0 ± 0,8	6,9 ± 0,9	6,6 ± 0,7	1,31 ± 0,08	0,48 ± 0,03
AEAC	0,012 ± 0,005	ND	3,7 ± 0,6	ND	22,6 ± 0,2	ND	0,42 ± 0,02

C1 a C7: álcool combustível comum

A1: álcool combustível aditivado

AEAC: álcool combustível anidro

ND: não determinado

Para verificar a exatidão do método, foram aplicados testes de recuperação, adicionando-se duas alíquotas para concentrações adicionadas de cada analito de, respectivamente, 1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações resultantes situaram-se entre 78% e 121%, demonstrando a validade do método, conforme mostrado na Tabela 15.

Tabela 15: Intervalos de recuperação obtidos com duas adições de, respectivamente, 1,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

Analito	Intervalo de recuperação, %
Co	78 – 118
Cu	81 – 121
Fe	84 – 120
Mn	83 – 109
Ni	78 – 117

As concentrações de Cu e Fe são concordantes com as determinadas por ET AAS, conforme dados apresentados no item 4.1.1 e Tabelas 9 e 14. De acordo com o teste *t* pareado, as concentrações obtidas pelos dois métodos são concordantes em um nível de confiança de 95%, exceto para Fe na amostra C6, cujo valor obtido por ETV-ICP-MS ($42,99 \pm 1,85 \mu\text{g L}^{-1}$) foi muito maior do que o obtido por ET AAS ($15,77 \pm 1,37 \mu\text{g L}^{-1}$), provavelmente devido a alguma contaminação. É importante lembrar que as análises pelos dois métodos foram realizadas nas mesmas amostras em um intervalo de aproximadamente 8 meses, indicando boa estabilidade destes elementos nas amostras de álcool combustível, mesmo sem nenhum procedimento para preservação das mesmas. Estes dados reforçam a exatidão dos métodos desenvolvidos.

2. Analitos mais voláteis: Ag, As, Cd, Pb, Sn e Tl.

As determinações foram realizadas por calibração externa com soluções de calibração preparadas em etanol acidificado, empregando-se duas condições distintas. Os valores de concentração medidos, bem como as condições experimentais empregadas, estão na Tabela 16.

Tabela 16: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos mais voláteis em amostras de álcool combustível, determinado por ETV-ICP-MS com soluções de calibração em meio de etanol, sem modificador, a 400 °C de temperatura de pirólise e 2300 °C de temperatura de vaporização ou com Pd como modificador a 800 °C de temperatura de pirólise e 2400 de temperatura de vaporização. (n=3)

Amostra	Ag		As		Cd	
	Sem modificador	com Pd	sem modificador	com Pd	sem modificador	com Pd
C1	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	< LOD	0,36 ± 0,11
C2	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,22 ± 0,08	0,54 ± 0,17
C3	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,02	1,9 ± 0,3	2,5 ± 0,3	< LOD	0,08 ± 0,05
C4	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,02	1,7 ± 0,1	2,7 ± 0,2	< LOD	< LOD
C5	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	2,0 ± 0,3	2,5 ± 0,4	< LOD	< LOD
C6	0,07 ± 0,02	0,10 ± 0,01	1,4 ± 0,1	2,7 ± 0,7	< LOD	0,09 ± 0,02
C7	< LOD	0,08 ± 0,03	1,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2	< LOD	0,24 ± 0,11
A1	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,2 ± 0,1	0,6 ± 0,1	< LOD	0,09 ± 0,00
AEAC	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,00	< LOD	0,2 ± 0,1	1,05 ± 0,29	1,15 ± 0,30

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado AEAC: álcool combustível anidro

Tabela 16: continuação.

Amostra	Pb		Sn		Tl	
	Sem modificador	com Pd	sem modificador	com Pd	sem modificador	com Pd
C1	0,57 ± 0,02	0,51 ± 0,17	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001
C2	0,84 ± 0,17	0,93 ± 0,10	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,002 ± 0,001	0,003 ± 0,001
C3	0,58 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,01 ± 0,01	< LOD	0,003 ± 0,002	0,003 ± 0,002
C4	0,40 ± 0,05	0,39 ± 0,02	0,01 ± 0,00	< LOD	0,004 ± 0,002	0,003 ± 0,001
C5	0,83 ± 0,07	0,92 ± 0,07	0,03 ± 0,01	< LOD	0,004 ± 0,002	0,005 ± 0,001
C6	1,50 ± 0,40	1,51 ± 0,27	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,005 ± 0,001	0,004 ± 0,001
C7	0,63 ± 0,00	0,58 ± 0,05	< LOD	< LOD	0,004 ± 0,001	0,004 ± 0,002
A1	0,58 ± 0,05	0,52 ± 0,08	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,001 ± 0,000	0,001 ± 0,001
AEAC	1,03 ± 0,10	1,21 ± 0,12	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	< LOD	< LOD

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado AEAC: álcool combustível anidro

Da mesma maneira que para o grupo menos volátil, os testes de recuperação foram aplicados pela adição de alíquotas para concentrações adicionadas de cada analito de 1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações resultantes estão na Tabela 17.

Tabela 17: Intervalos de recuperação obtidos com duas adições de, respectivamente, 1,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

Analito	Intervalo de recuperação, %	
	sem modificador	com Pd
Ag	83 – 118	62 – 144
As	91 – 114	82 – 114
Cd	86 – 124	85 – 123
Pb	85 – 124	88 – 108
Sn	86 – 122	80 – 106
Tl	84 – 119	88 – 123

Com o uso de Pd como modificador, as concentrações de Ag foram levemente maiores do que sem modificador para a maioria das amostras, embora os resultados estejam em concordância para um nível de 95% de confiança pelo teste *t* pareado. Além disso, as recuperações obtidas para Ag na presença de Pd situaram-se entre 62% e 144%. Este intervalo de recuperação está fora do estabelecido nesse trabalho, que foi de 80% a 120%. Por outro lado, sem modificador, as recuperações obtidas para Ag situaram-se entre 83% e 118%. Esses dados reforçam a hipótese de que o excesso de Pd pode interferir na determinação de Ag. Possivelmente, como as contagens de branco para Ag, medidas na razão *m/z* 107, são bastante altas comparadas às contagens medidas para a solução de calibração de Ag, devido a sobreposição parcial do sinal de Pd, acredita-se que a imprecisão das medidas seja responsável pelo elevado intervalo obtido de recuperações.

Para os outros elementos voláteis estudados, as concentrações medidas usando Pd foram, em geral, da mesma ordem de magnitude dos valores obtidos sem modificador. As concentrações de As e Cd obtidas sem

modificador foram mais baixas do que com Pd. Para As, os valores obtidos pelos dois métodos foram concordantes apenas para metade das amostras, enquanto que a concentração de Cd não pode ser determinada sem modificador para a maioria das amostras, situando-se abaixo do LOD. Assim, pode-se dizer que estes dois analitos requerem o uso de modificador para serem determinados em amostras de álcool combustível.

Por sua vez, Pb e Tl puderam ser determinados com boa concordância tanto sem modificador como com Pd, enquanto que Sn não pôde ser determinado com Pd, pois o LOD obtido com esse modificador foi mais alto do que sem modificador e do que as concentrações obtidas sem modificador.

As recuperações obtidas para estes analitos (As, Cd, Pb, Sn e Tl) foram aceitáveis, entre 84% e 124% sem modificador e entre 80% e 123% com Pd em todas as amostras analisadas. A comparação com resultados obtidos por ET AAS não pode ser realizada, pois as concentrações desses analitos nessas amostras estão abaixo dos LODs da técnica de ET AAS e não puderam ser determinados.

4.2.1.2. Determinação de Ag, Cd, Cu, Pb e Tl em álcool combustível por ETV-ICP-MS com calibração por diluição isotópica

Como já foi mencionado, a sensibilidade das medidas obtidas por ETV-ICP-MS é reduzida pela necessidade de integração do sinal analítico transiente, limitando o número de analitos, principalmente em casos de baixas concentrações. Com isso, para realizar análises por ID o número de analitos deve ser ainda menor, uma vez que é necessário medir dois isótopos de cada analito. Assim, os elementos de interesse foram divididos em dois grupos, de acordo com suas volatilidades, conforme já descrito no item 4.2.1.1, e de acordo com as condições experimentais otimizadas.

Por esse motivo, Ag e Cu formaram um grupo e Cd, Pb e Tl formaram outro. As mesmas condições otimizadas anteriormente foram empregadas, ou seja, Ag e Cu foram determinados sem modificador, à temperatura de pirólise de 900 °C e Cd, Pb e Tl foram determinados com Pd em solução, à

temperatura de pirólise de 800 °C. A temperatura de vaporização e a vazão do gás interno empregadas foram as mesmas para todos os analitos, respectivamente, 2400 °C e 300 mL min⁻¹.

Os isótopos enriquecidos e de referência medidos foram, respectivamente, ¹⁰⁹Ag e ¹⁰⁷Ag, ¹¹²Cd e ¹¹¹Cd, ⁶³Cu e ⁶⁵Cu, ²⁰⁶Pb e ²⁰⁸Pb e ²⁰³Tl e ²⁰⁵Tl.

Limites de detecção e precisão

Para cálculo do LOD, definido como 3 vezes o desvio padrão de 10 medidas da concentração no branco, sendo estas feitas através da medida das razões isotópicas alteradas no branco, após adição do material enriquecido ao mesmo. As quantidades de material enriquecido adicionadas ao branco foram as mesmas calculadas para adição às amostras. Como as concentrações dos analitos nas amostras são geralmente muito baixas, a quantidade de material enriquecido a ser adicionada é muito pequena, na ordem de poucos ng, para uma razão isotópica alterada em torno de 1. Razão isotópica igual a 1 significa que a quantidade de material enriquecido deve ser tal que, na solução final, após a equilibrção, as concentrações dos isótopos de referência e enriquecido sejam as mesmas. Assim, optou-se por adicionar quantidades maiores de material enriquecido, usando razões isotópicas maiores do que 1, até 10, a fim de evitar excessivas diluições da solução contendo o material enriquecido e melhorar a precisão das medidas. A precisão do método foi definida como o desvio padrão relativo de 5 medidas da concentração de uma determinada amostra. Para tanto, foi utilizada a amostra C7.

Os valores medidos de LOD e precisão estão mostrados na Tabela 18. Para fins de comparação, na mesma tabela estão também os valores obtidos por calibração externa com soluções preparadas em etanol acidificado e empregando as mesmas condições. De forma geral, observa-se que os LODs obtidos pelos dois métodos foram da mesma ordem de grandeza, porém melhor precisão foi obtida com o método da ID, exceto para Tl, cuja concentração é muito baixa.

Tabela 18: Parâmetros de mérito para determinações por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID).

Analito	EC		ID	
	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD, %	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD, %
Ag*	0,02	9,1	0,02	5,8
Cd**	0,07	25	0,08	3,7
Cu*	0,2	6,6	0,1	3,4
Pb**	0,02	3,1	0,05	1,8
Tl**	0,0008	2,5	0,001	11

RSD (n=5) para a amostra C7 * sem modificador ** com 10 μg de Pd

Aplicação analítica

As amostras foram preparadas em balões de 10 mL, por adição a estas de quantidades calculadas do material enriquecido, a partir de soluções estoque dos mesmos, e então acidificadas pela adição de HNO_3 4 mol L^{-1} , para uma concentração ácida de 0,3% v/v, conforme descrito em Materiais e Métodos. As quantidades adicionadas de material enriquecido foram: 4,6 ng de ^{109}Ag , 5 ng de ^{112}Cd , 21,1 ng de ^{63}Cu , 9 ng de ^{206}Pb e 0,21 ng de ^{203}Tl .

Conforme já mencionado, Ag e Cu foram determinados juntos, sem modificador, pois são elementos menos voláteis e por causa da interferência espectral do Pd sobre a Ag, enquanto que Cd, Pb e Tl foram determinados juntos e com a adição de Pd em solução como modificador. Os resultados de concentração obtidos desta forma, bem como os valores obtidos por calibração externa (item 4.2.1.1) estão apresentados nas Tabelas 19 e 20. Os valores obtidos pelos dois métodos são concordantes em um nível de confiança de 95% para todos os analitos em todas as amostras, segundo o teste *t* pareado.

Tabela 19: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos menos voláteis em amostras de álcool combustível, medidas por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID) (n=3).

Amostra	Ag		Cu	
	EC	ID	EC	ID
C1	$0,06 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$11,3 \pm 0,8$	$11,4 \pm 0,4$
C2	< LOD	< LOD	$13,5 \pm 1,1$	$14,7 \pm 1,0$
C3	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,5$
C4	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$
C5	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,4$
C6	$0,07 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$	$4,2 \pm 1,0$	$4,3 \pm 0,4$
C7	< LOD	< LOD	$2,5 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,5$
A1	$0,06 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$15,0 \pm 0,8$	$14,4 \pm 0,7$
AEAC	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$3,7 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,4$

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado
 AEAC: álcool combustível anidro

Adicionalmente, a correlação entre os valores obtidos é apresentada na forma de gráficos, mostrados na Figura 8. Dos gráficos, verifica-se uma boa correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos, exceto para TI, cujo coeficiente de correlação foi de 0,9364. Apesar da baixa correlação, o resultado do teste *t* pareado indicou concordância entre os dois métodos, devidos aos altos valores de desvio padrão encontrados para esse elemento.

Tabela 20: Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos mais voláteis em amostras de álcool combustível, medidas por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID).

Amostra	Cd		Pb		Tl	
	EC	ID	EC	ID	EC	ID
C1	$0,36 \pm 0,11$	$0,41 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,17$	$0,62 \pm 0,02$	$0,002 \pm 0,001$	< LOD
C2	$0,54 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,08$	$0,93 \pm 0,10$	$0,98 \pm 0,07$	$0,003 \pm 0,001$	< LOD
C3	$0,08 \pm 0,05$	< LOD	$0,60 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,05$	$0,003 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,001$
C4	< LOD	< LOD	$0,39 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,07$	$0,003 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,001$
C5	< LOD	< LOD	$0,92 \pm 0,07$	$1,09 \pm 0,10$	$0,005 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$
C6	$0,09 \pm 0,02$	< LOD	$1,51 \pm 0,27$	$1,58 \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$
C7	$0,24 \pm 0,11$	$0,20 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,05$	$0,004 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,001$
A1	$0,09 \pm 0,00$	< LOD	$0,52 \pm 0,08$	$0,56 \pm 0,14$	$0,001 \pm 0,002$	$0,002 \pm 0,001$
AEAC	$1,15 \pm 0,30$	$1,32 \pm 0,25$	$1,21 \pm 0,12$	$1,17 \pm 0,02$	< LOD	< LOD

C1 a C7: álcool combustível comum A1: álcool combustível aditivado AEAC: álcool combustível anidro

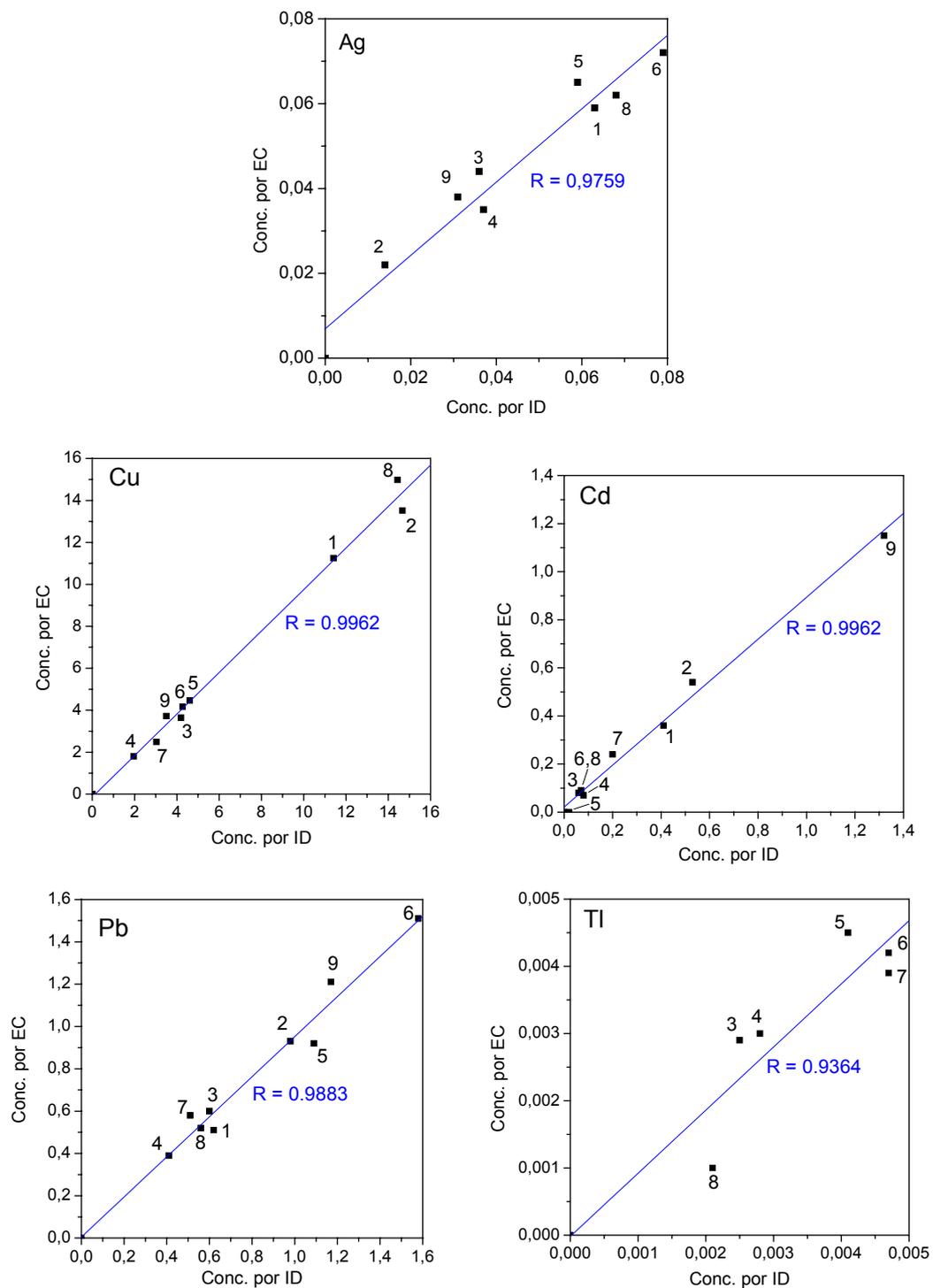


Figura 8: Gráficos de correlação entre as concentrações dos analitos medidas por calibração externa (EC) e por diluição isotópica (ID).

4.2.2. Análise de gasolina por ETV-ICP-MS

4.2.2.1. Determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina por ETV-ICP-MS

Otimização das condições experimentais

Da mesma forma que para ET AAS, foram otimizadas as condições operacionais, como programa de temperatura e uso de modificador, para a determinação de metais em emulsões de gasolina por ETV-ICP-MS. O estudo do comportamento dos analitos com os diferentes modificadores foi feito através das curvas de pirólise, para solução aquosa e emulsão preparada com uma amostra de gasolina purificada, cada uma contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu, Mn, Ni e Sn.

Curvas de pirólise:

Um volume de $20 \mu\text{L}$ da solução ou da emulsão foi pipetado juntamente com $5 \mu\text{L}$ de etanol, para evitar formação de espuma, e submetido ao programa de temperatura apresentado na Tabela 6. Foram realizadas curvas de pirólise para todos os analitos, sem modificador, com adição de $10 \mu\text{L}$ de solução de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, com Ru ou com Ir + Rh (apenas para soluções aquosas), como modificadores permanentes. As curvas resultantes, para a solução aquosa e a emulsão estão mostradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

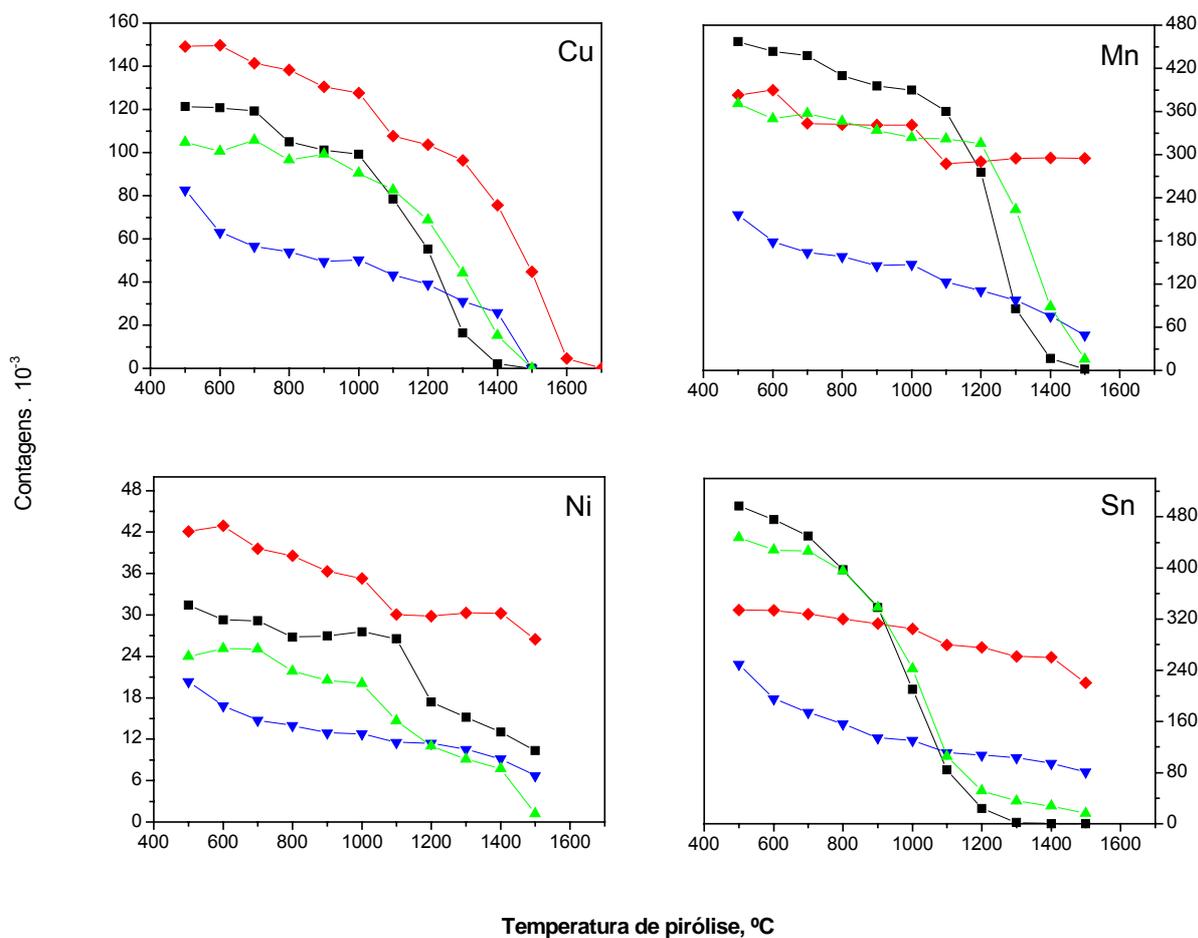


Figura 9: Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, Mn, Ni e Sn em solução aquosa: (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução, (—▲—) com 500 µg Ru ou (—▼—) com 500 µg Ir + Rh, como modificadores permanentes. Temperatura de vaporização: 2300 °C.

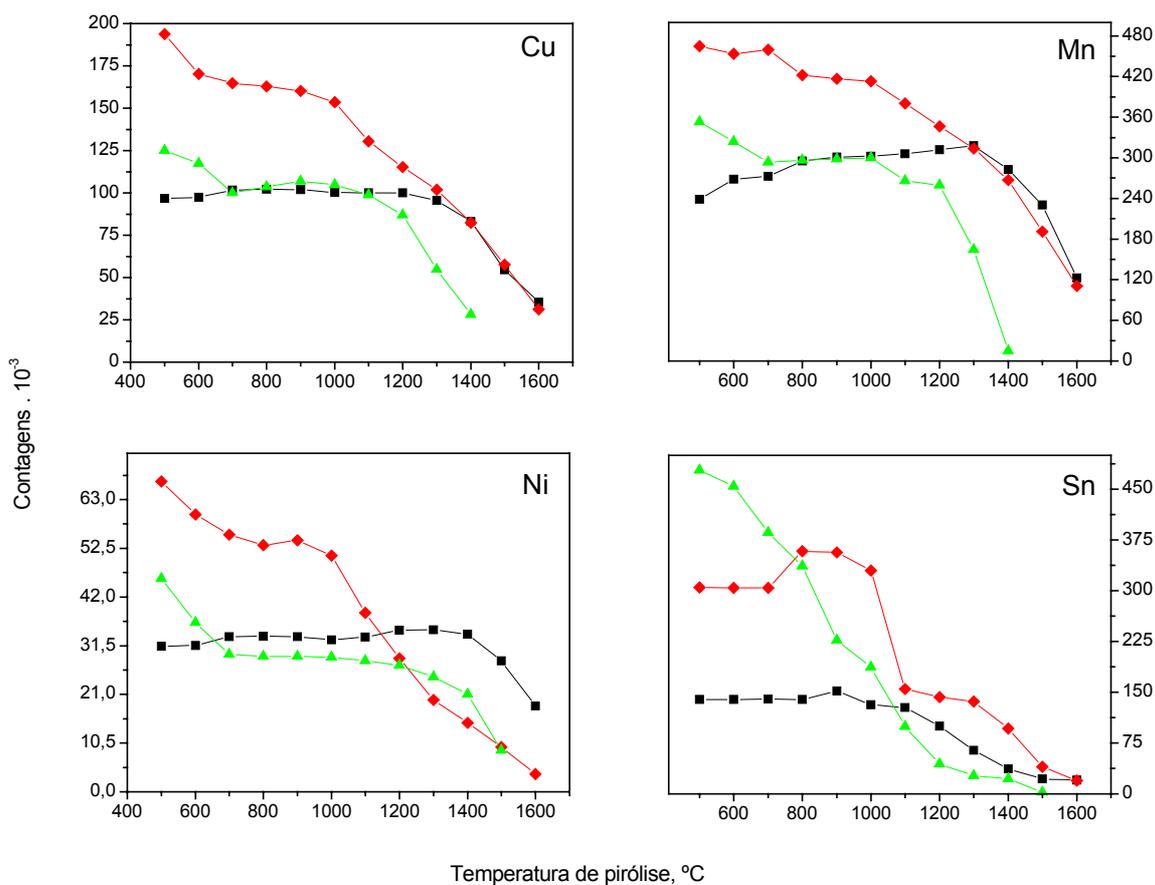


Figura 10: Curvas de pirólise para 0,2 ng de Cu, Mn, Ni e Sn em emulsão de gasolina purificada: (—■—) sem modificador, (—◆—) com 0,015 mg Pd + 0,01 mg Mg(NO₃)₂, em solução e (—▲—) com 500 µg Ru, com modificador permanente. Temperatura de vaporização: 2300 °C.

A interpretação das curvas de pirólise é, de uma forma geral, mais complexa em ETV-ICP-MS do que em ET AAS, pois em ETV também está envolvido o transporte dos analitos do vaporizador para o plasma e os processos que ocorrem no próprio plasma e no espectrômetro de massas. Destas figuras, pode-se observar que, em solução aquosa sem modificador, os sinais analíticos variam sensivelmente com a temperatura. Com a mistura de Pd + Mg(NO₃)₂ em solução, máximas temperaturas de pirólise foram

obtidas para todos analitos e maior sensibilidade foi obtida para Cu e Ni do que sem modificador, o que pode ser devido a uma melhor eficiência de transporte na presença deste modificador-carreador. O modificador permanente Ru não se mostrou eficiente em relação à estabilidade térmica ou sensibilidade para nenhum analito, provavelmente, porque o modificador permanente não age como carreador, isto é, provavelmente não é vaporizado em quantidade suficiente juntamente com o analito para auxiliar no transporte. Ainda para soluções aquosas, foi testado o recobrimento de Ir + Rh como modificador permanente. Com esse modificador, temperaturas de pirólise mais altas podem ser aplicadas para todos analitos, quando comparado à solução sem modificador, similarmente à mistura Pd + $Mg(NO_3)_2$, entretanto, nesse caso ocorreu uma significativa perda de sensibilidade, que pode ser devida a uma super estabilização dos analitos pelo modificador, resultando em uma pior liberação e ineficiente transporte dos analitos da superfície do grafite para o plasma. Por esse motivo não foram realizados testes adicionais com Ir + Rh.

As curvas de pirólise dos analitos em emulsão não podem ser diretamente comparadas em relação à sensibilidade com as curvas obtidas para soluções aquosas, pois foram feitas em dias diferentes. Porém, em relação à estabilidade térmica, observa-se que, na emulsão, os analitos permanecem estáveis a temperaturas mais altas do que em solução aquosa, quando não se utiliza modificador. Provavelmente, componentes da emulsão agem como carreador para os analitos. Para a emulsão, o modificador Pd + $Mg(NO_3)_2$ não proporcionou temperaturas máximas de pirólise mais altas do que sem modificador, mas seu uso resultou em melhor sensibilidade para todos os analitos, provavelmente também devido ao efeito carreador. O modificador permanente não melhorou a sensibilidade, exceto a baixas temperaturas de pirólise, nem proporcionou maior estabilidade térmica. Assim, a fim de simplificar o método, não foi utilizado modificador e a temperatura de pirólise foi fixada em 1000 °C.

Curvas de vaporização:

As curvas de vaporização para os analitos em solução aquosa e em emulsão foram realizadas nessas condições e estão mostradas na Figura 11. Verifica-se que as intensidades de sinal para todos os analitos em solução aquosa aumentam até um máximo em 2100 °C e então diminuem. Já na emulsão, é interessante notar que as intensidades dos sinais dos analitos aumentam durante todo o intervalo de temperatura estudado, o que reforça a idéia do efeito carreador de componentes da emulsão. Além disso, observa-se que as intensidades de sinais de Mn e Ni foram semelhantes em solução aquosa e na emulsão, porém as intensidades de Cu foram maiores na emulsão, confirmando o efeito carreador da emulsão sobre esse analito pouco volátil. Por outro lado, os sinais de Sn foram bem menores na emulsão do que na solução aquosa. Como esse elemento é mais volátil que os outros analitos estudados nesta etapa, acredita-se que este possa ser perdido já a baixas temperaturas ou que possa formar alguma espécie organometálica mais volátil na presença da gasolina. Comparando-se novamente as curvas de pirólise para esse analito em solução aquosa e na emulsão, observa-se também menor sensibilidade na emulsão do que na solução aquosa. Porém verifica-se que a presença de modificador aumentou a sensibilidade de Sn na emulsão, equalizando-a com a sensibilidade deste elemento em solução aquosa a uma temperatura de pirólise de 800 °C.

Apesar deste comportamento verificado para Sn, as sensibilidades dos outros analitos foram mais semelhantes nos dois meios quando não se empregou modificador. Portanto, a fim de simplificar o método e determinar todos os analitos juntos nas mesmas condições, optou-se por não usar modificador e manter a temperatura de vaporização em 2400 °C para a realização dos próximos experimentos com emulsão.

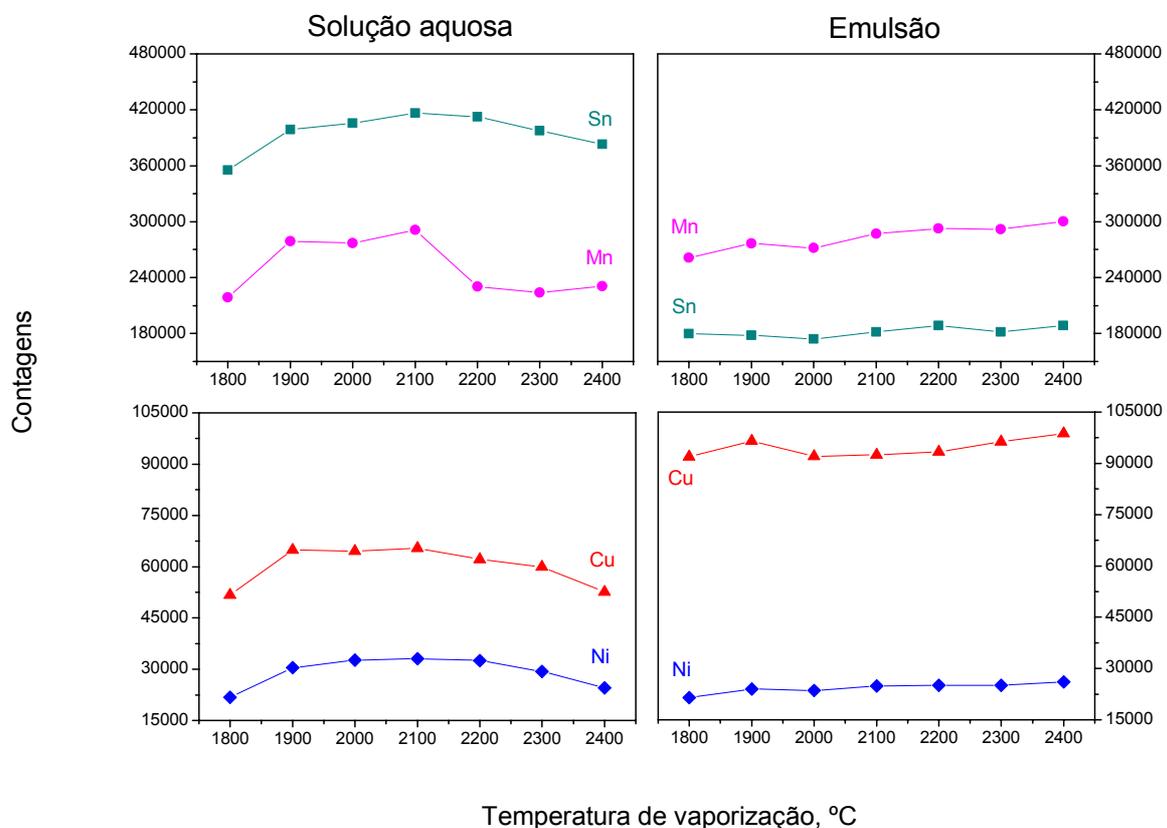


Figura 11: Curvas de vaporização para 0,2 ng de (—▲—) Cu, (—●—) Mn, (—◆—) Ni e (—■—) Sn em solução aquosa e emulsão de gasolina purificada, sem modificador. Temperatura de pirólise 1000 °C.

Aplicação analítica

Para as condições fixadas, as intensidades dos sinais dos analitos em solução aquosa foram similares às aquelas obtidas em emulsão com concentração equivalente, porém tal correlação não foi observada para Cu e Sn. Conforme esperado, a calibração usando soluções aquosas não forneceu

bons resultados, indicando que componentes da emulsão afetam o sinal analítico, mesmo com o uso do vaporizador eletrotérmico para a introdução da amostra. Melhores resultados foram obtidos com a adição no tubo de grafite de uma alíquota de uma emulsão preparada com uma gasolina purificada, juntamente com as soluções de calibração, com o objetivo de simular a matriz da amostra. Os valores de branco obtidos dessa forma foram próximos aos valores obtidos de LODs, mostrando que a purificação da gasolina foi suficiente para o método proposto.

Assim, a determinação pode ser realizada por calibração externa e sem modificador, com coeficientes de correlação (r^2) melhores do que 0,99 para todos os analitos, dentro do intervalo de calibração estudado. Os LODs, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, conforme mostrados na Tabela 21, são os valores obtidos para gasolina, o que significa que, devido à diluição, os LODs medidos nas emulsões foram 10 vezes menores.

Tabela 21: Coeficientes de correlação (r^2) e limites de detecção (LOD) obtidos para a determinação de Cu, Mn, Ni e Sn em gasolina por ETV-ICP-MS.

Analito	r^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	0,9979	2,2
Mn	0,9996	0,2
Ni	0,9966	3,8
Sn	0,9991	0,3

* LOD expresso para amostra de gasolina, equivalente a 10 x LOD para emulsão

As concentrações dos analitos medidas em emulsões de 6 amostras de gasolina foram, na maioria dos casos, próximos do limite de quantificação do método (LOQ), definido como 3 vezes o LOD. Por isso, uma pré-concentração dos analitos no tubo de grafite foi realizada, pipetando-se 30 μL

da emulsão da amostra, submetendo-a aos passos de secagem, seguida de nova injeção de mais 30 μL da emulsão e, finalmente, aplicando-se o programa completo de temperatura do vaporizador. Para a calibração, o mesmo procedimento foi aplicado utilizando-se a emulsão preparada com a gasolina purificada e uma única adição de 20 μL de cada solução de calibração aquosa (ou 20 μL de água, no caso do branco e das amostras), contendo de 0,5 a 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

Para fins de verificação dos cálculos, os resultados mostrados na Tabela 22 são das concentrações dos analitos nas emulsões das amostras de gasolina. Como não existe material certificado de gasolina, a exatidão do método foi verificada através de testes de recuperação e os resultados estão também apresentados na Tabela 22. Os valores de recuperação situaram-se entre 75% e 131%, com mais de 80% dos valores entre 80% e 120%. A Tabela 23 mostra os intervalos de concentração dos analitos nas amostras de gasolina analisadas. Como nas emulsões as amostras de gasolina estão 10 vezes diluídas, as concentrações dos analitos nas gasolinas são 10 vezes maiores do que nas emulsões.

Tabela 22: Concentrações medidas, concentrações adicionadas e recuperações obtidas de Cu, Mn, Ni e Sn em emulsões de gasolinas por ETV-ICP-MS. Concentração média \pm um desvio padrão (n=3).

Amostra	Analito	Conc. \pm sd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ad. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Conc. \pm sd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec. (%)
C1	Cu	1,34 \pm 0,07	1,0	2,41 \pm 0,00	107
	Mn	0,04 \pm 0,01	1,0	0,81 \pm 0,02	77
	Ni	1,03 \pm 0,16	1,0	1,97 \pm 0,02	94
	Sn	0,11 \pm 0,01	2,0	2,12 \pm 0,11	101
A1	Cu	11,43 \pm 0,39	10,0	19,59 \pm 0,45	82
	Mn	0,08 \pm 0,01	1,0	0,89 \pm 0,01	81
	Ni	1,07 \pm 0,12	1,0	2,21 \pm 0,01	114
	Sn	0,23 \pm 0,00	2,0	2,41 \pm 0,02	109
C2	Cu	2,04 \pm 0,05	4,0	5,67 \pm 0,14	91
	Mn	0,08 \pm 0,00	4,0	3,28 \pm 0,08	80
	Ni	3,41 \pm 0,48	8,0	10,45 \pm 0,09	88
	Sn	0,14 \pm 0,00	8,0	9,16 \pm 0,67	113
A2	Cu	1,67 \pm 0,08	4,0	4,91 \pm 0,06	81
	Mn	0,13 \pm 0,00	0,5	0,52 \pm 0,09	78
	Ni	0,74 \pm 0,04	1,0	1,84 \pm 0,01	110
	Sn	0,17 \pm 0,03	1,0	1,24 \pm 0,00	107
C3	Cu	0,70 \pm 0,01	1,0	2,01 \pm 0,10	131
	Mn	0,03 \pm 0,01	1,0	0,78 \pm 0,01	75
	Ni	0,56 \pm 0,06	1,0	1,66 \pm 0,00	110
	Sn	0,13 \pm 0,01	2,0	2,53 \pm 0,00	120
A3	Cu	1,20 \pm 0,05	2,0	3,18 \pm 0,02	99
	Mn	0,10 \pm 0,00	1,0	1,00 \pm 0,06	90
	Ni	1,08 \pm 0,04	2,0	3,03 \pm 0,00	98
	Sn	0,87 \pm 0,02	1,0	1,98 \pm 0,07	111

C = amostra de gasolina comum

A = amostra de gasolina aditivada

Tabela 23: Intervalo de concentração de Cu, Mn, Ni e Sn encontrados em seis amostras de gasolina comercial.

Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	7 – 114
Mn	0,3 – 1,3
Ni	5,6 – 34
Sn	1,1 – 8,7

4.2.2.2. Determinação de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl em gasolina por ETV-ICP-MS com calibração por adição e por diluição isotópica

Otimização das condições experimentais

Temperatura de pirólise e modificador:

O programa de temperatura do ETV foi otimizado para os analitos em uma emulsão preparada com uma amostra de gasolina e em solução aquosa, através das temperaturas de pirólise e vaporização e vazão do gás interno, a fim de serem selecionadas as condições de compromisso. As curvas de pirólise estão mostradas na Figura 12.

Como os analitos estudados possuem diferentes volatilidades, são esperados diferentes comportamentos térmicos e, com o objetivo de tornar possível a determinação simultânea de analitos de diferentes volatilidades, foram empregados modificadores. Embora as curvas de pirólise não possam ser diretamente comparadas, uma vez que a concentração dos analitos na amostra de gasolina é desconhecida, foram feitos estudos de temperatura de pirólise dos analitos também em solução aquosa, a fim de comparar os comportamentos térmicos dos analitos nos diferentes meios. A solução aquosa contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, Cu, Pb e Tl e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe foi preparada a partir de uma solução multielementar, resultando na injeção de 20 pg de cada analito e 200 pg de Fe no tubo de grafite, em cada ciclo de temperatura.

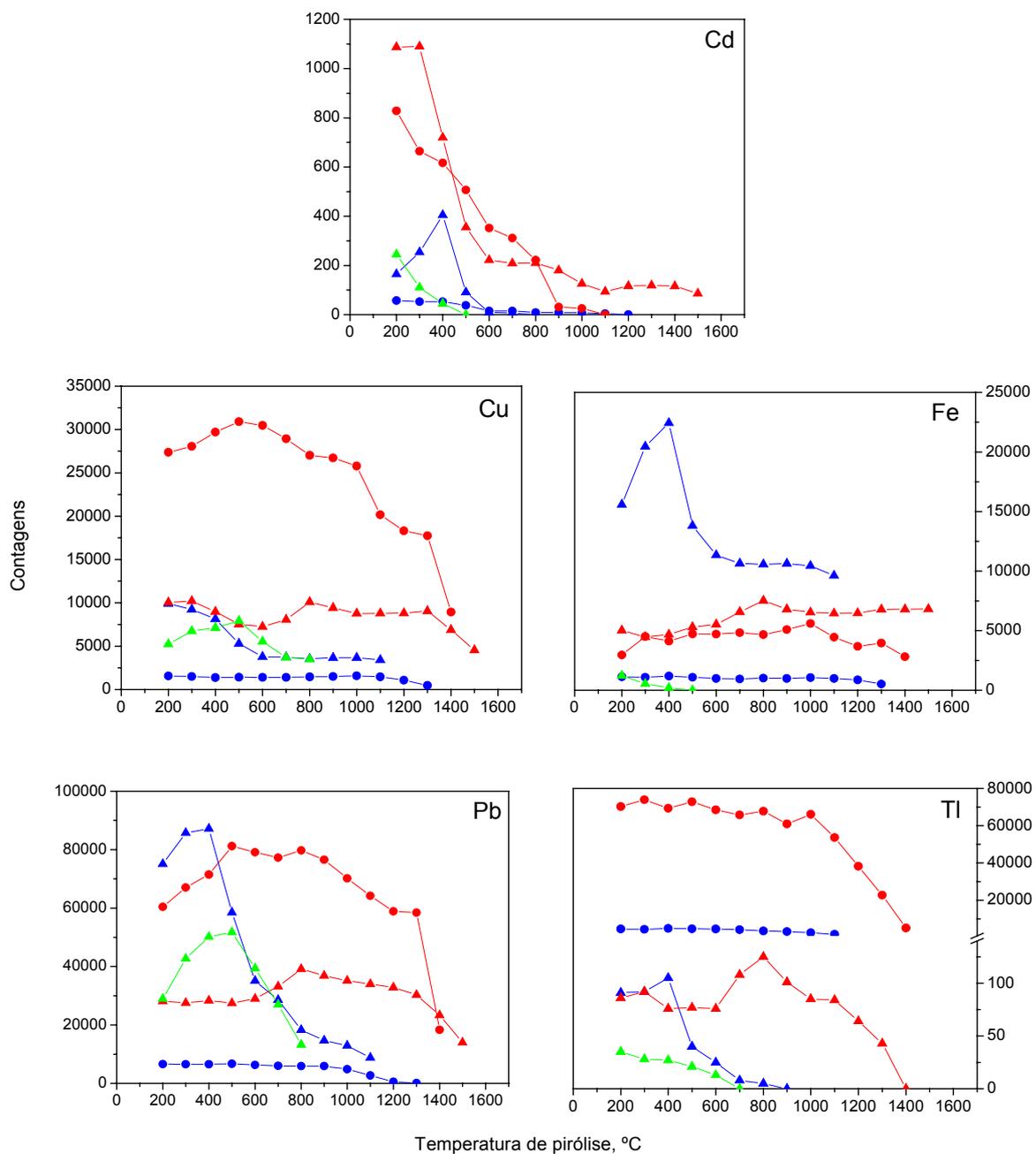


Figura 12: Curvas de pirólise para os analitos em uma emulsão de gasolina, (—▲—) sem modificador, (—▲—) com 10 μg Pd, (—▲—) com Ru permanente e para 20 μg Cd, Cu, Pb, TI e 200 μg Fe em uma solução aquosa, (—●—) sem modificador, (—●—) com 10 μg Pd. Temperatura de vaporização: 2300 $^{\circ}\text{C}$.

Observa-se a partir da Figura 12, que as intensidades de sinal dos analitos na emulsão, sem modificador, aumentam até um máximo ou se mantêm estáveis até aproximadamente 400 °C de temperatura de pirólise e depois diminuem rapidamente. Embora os modificadores estudados, Pd em solução ou Ru permanente, não proporcionem aumento na sensibilidade (exceto Pd para Cd a baixas temperaturas), Pd melhorou significativamente a estabilidade térmica dos analitos. Por sua vez, Ru não se mostrou adequado, pois não forneceu qualquer vantagem em relação à sensibilidade ou estabilidade. Uma possível explicação para esse comportamento do Ru como modificador permanente é a possibilidade deste não agir como carreador, que é um requisito para a eficiência de um modificador em ETV-ICP-MS.

De forma geral, o modificador em solução (Pd) teve o efeito de aumentar a sensibilidade dos analitos nos dois meios, porém, esse efeito foi mais evidenciado em solução aquosa do que na emulsão. Provavelmente isto ocorra, porque a emulsão deve conter substâncias que agem como carreadores, favorecendo o transporte dos analitos do ETV para o plasma, assim, o efeito carreador do Pd não é tão significativo. Além disso, os comportamentos térmicos dos analitos nos diferentes meios foram bastante semelhantes quando Pd foi empregado.

Com base nesses dados, duas condições foram definidas para os próximos estudos: com temperatura de pirólise de 400 °C, sem modificador e com temperatura de pirólise de 800 °C, com Pd.

Temperatura de vaporização:

Nestas duas condições, foram feitas curvas de vaporização. Sem modificador, as intensidades de sinal dos analitos aumentam até aproximadamente 1800 °C de vaporização e, então, estabilizam. Nessas condições, a temperatura de vaporização escolhida para estudos posteriores foi fixada em 1900 °C.

Quando Pd foi empregado, os sinais de Cd, Cu e Tl aumentaram até uma temperatura de vaporização de 2100 °C, enquanto que os sinais de Fe e Pb aumentaram até 2000 °C. Acima destas temperaturas, as intensidades de sinal estabilizaram ou diminuiram suavemente. A fim de beneficiar Cd e Tl,

que são elementos pouco concentrados nessas amostras, a temperatura de vaporização foi fixada em 2100 °C, quando é usado Pd como modificador.

Vazão do gás interno do ETV:

Apenas para a condição sem modificador (Temperatura de pirólise: 400 °C e Temperatura de vaporização: 1900 °C), a vazão do gás foi otimizada, variando-se de 0 a 300 mL min⁻¹, com incrementos de 50 mL min⁻¹. Os gráficos resultantes estão apresentados na Figura 13. É interessante observar o comportamento bastante distinto entre os elementos com maior volatilidade e os elementos menos voláteis. Os elementos menos voláteis, Cu e Fe, tiveram um aumento nas intensidades de sinal até um máximo a uma vazão em torno de 100 mL min⁻¹. Provavelmente, vazões maiores promovem um certo esfriamento da atmosfera do tubo ou menor tempo de residência dos analitos no plasma, diminuindo a sensibilidade. Já os analitos mais voláteis, Cd, Pb e Tl, apresentaram aumento nas intensidades de sinal durante todo o intervalo de vazões estudado, sendo esse efeito mais pronunciado em vazões mais baixas. Assim, como as intensidades de sinal de Cd e Tl são muito baixas, optou-se por trabalhar com uma vazão de gás interno de 300 mL min⁻¹, a fim de aumentar a sensibilidade para os mesmos.

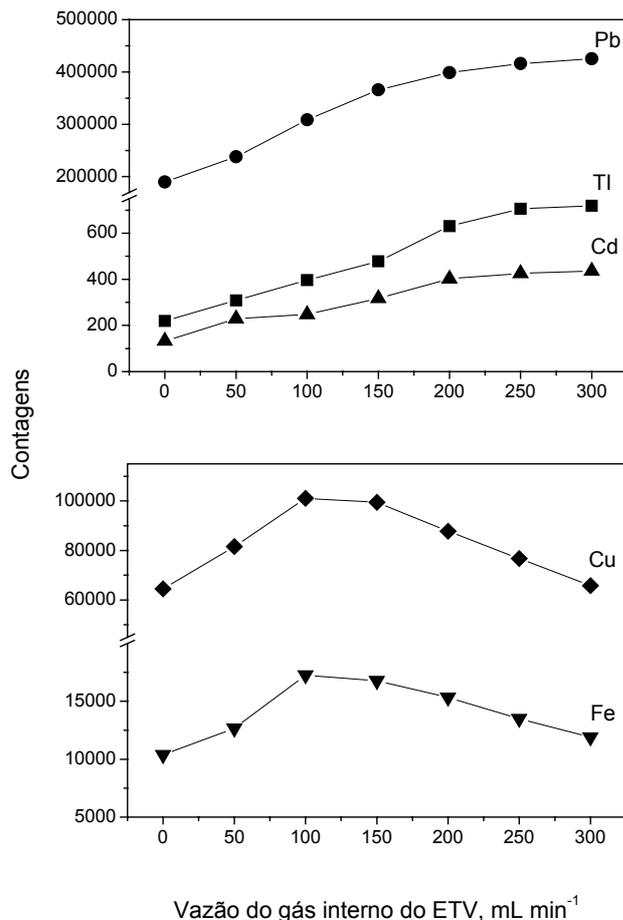


Figura 13: Variação das intensidades de sinal dos analitos em uma emulsão de gasolina em função da vazão do gás interno do ETV, sem modificador, a 400 °C de temperatura de pirólise e 1900 °C de temperatura de vaporização.

Aplicação analítica

Calibração externa com soluções aquosas:

As concentrações dos analitos nas amostras de gasolina preparadas na forma de emulsões foram determinadas por calibração externa com soluções aquosas, empregando as duas condições otimizadas, sem modificador ($T_p = 400\text{ °C}$ e $T_v = 1900\text{ °C}$) e com Pd ($T_p = 800\text{ °C}$ e $T_v = 2100\text{ °C}$). Testes de

recuperação foram aplicados, mas os resultados não foram satisfatórios, conforme o intervalo considerado aceitável neste trabalho (de 80% a 120%). Os intervalos de recuperação obtidos estão mostrados na Tabela 24.

Tabela 24: Intervalos de recuperação obtidos para os analitos em emulsões de gasolina, determinados por calibração externa com soluções aquosas, após a adição de, respectivamente, 0,2; 1; 5; 0,3 e 0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, Cu, Fe, Pb e Tl.

Analito	Intervalo de recuperação, %
Cd	103 - 114
Cu	108 - 215
Fe	230 - 270
Pb	295 - 343
Tl	94 - 180

Calibração por adição:

As concentrações dos analitos foram determinadas por calibração por adição de analito, pipetando-se 10 μL da emulsão da amostra e 10 μL de soluções de calibração aquosas com diferentes concentrações, preparadas a partir de uma solução estoque multielementar, e mais 10 μL do modificador, quando empregado. Desta forma, pretende-se contornar possíveis interferências não-espectrais, uma vez que a calibração é realizada com a própria amostra.

Observando-se os parâmetros das curvas de calibração externa com soluções aquosas e adição do analito, sem modificador, mostrados na Tabela 25, verifica-se que, embora ambas calibrações tenham boa linearidade, as inclinações foram diferentes, o que caracteriza a existência de interferência não-espectral.

Tabela 25: Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com soluções aquosas (EC) e por adição do analito (AA) para análise de gasolina na forma de emulsão.

Analito	EC		AA	
	Inclinação, ($\mu\text{g L}^{-1}$) ⁻¹	R ²	Inclinação, ($\mu\text{g L}^{-1}$) ⁻¹	R ²
Cd	3780	0,9987	4836	0,9927
Cu	2947	0,9991	2584	0,9979
Fe	96,9	0,9983	385	0,9887
Pb	43408	0,9992	63143	0,9993
Tl	39090	0,9999	58491	0,9990

Como é esperado que as amostras tenham matrizes semelhantes, as outras amostras foram determinadas a partir da curva de calibração obtida por adição de analito com a amostra C1. Esse tipo de calibração é chamado de calibração por adição e é um artifício usado com o objetivo de minimizar a grande desvantagem da técnica de calibração por adição do analito, que é o grande tempo requerido, o que muitas vezes pode tornar a análise inviável quando se tem um número grande de amostras.

Fazendo-se a determinação dessa maneira, sem modificador, a temperaturas de pirólise e vaporização de 400 °C e 1900 °C, respectivamente, as concentrações medidas de Fe obtiveram desvios padrão relativos (RSD) muito altos, maiores do que 10%. Por esse motivo, a determinação de Fe foi realizada separadamente, sem modificador e a temperaturas de pirólise e vaporização de 1000 °C e 2300 °C.

A fim de verificar a possibilidade de determinação dos analitos simultaneamente e nas mesmas condições, realizou-se a análise das amostras por calibração por adição, empregando a amostra C1, com Pd como modificador e temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2100 °C, respectivamente. Os LODs obtidos com a calibração por adição realizada com a amostra C1 estão mostrados na Tabela 26 e os resultados de concentrações obtidos estão apresentados na Tabela 27. Tanto os LODs

quanto as concentrações são expressos para a gasolina. Dessa maneira, o uso do modificador e das condições otimizadas permitiu a determinação de Fe juntamente com os outros analitos de diferentes volatilidades em amostras de gasolina preparadas na forma de emulsões, tendo sido obtidas concentrações concordantes com aquelas obtidas sem modificador.

Calibração por adição por ET AAS:

As concentrações de Cu e Fe foram adicionalmente determinadas por ET AAS, por calibração por adição com a amostra C1, sem modificador, a temperatura de pirólise de 1000 °C e de atomização de 2300 °C. As concentrações determinadas dessa maneira concordam com os valores obtidos por ETV-ICP-MS, de acordo com o teste *t* pareado para um limite de confiança de 95%, e estão mostradas também na Tabela 27.

Calibração por diluição isotópica:

Para a determinação das concentrações dos analitos nas amostras de gasolina por diluição isotópica, as seguintes quantidades de cada isótopo enriquecido foram adicionadas a 1 mL de cada amostra antes da preparação da emulsão, conforme descrito no item 3.3.2: 22,9 ng ¹¹²Cd, 24,2 ng ⁶³Cu, 10 ng ²⁰⁶Pb e 1,145 ng ²⁰³Tl. Estas quantidades foram calculadas a fim de produzir uma razão isotópica alterada próxima a 10, pois as concentrações dos analitos nas emulsões é muito baixa. Razões alteradas próximas de 1, nesse caso, levam à precisões muito pobres e requerem muitas diluições das soluções estoque de material enriquecido, aumentando os riscos de erros. As razões isotópicas nas amostras sem adição de material enriquecido foram medidas para verificar a existência de interferências espectrais e corrigir a discriminação de massas. As mesmas quantidades de material enriquecido foram adicionadas ao branco, a fim de se medir as concentrações dos analitos no mesmo para cálculo dos LODs, que estão apresentados na Tabela 26.

Após a adição do material enriquecido à amostra e preparação da emulsão, as razões isotópicas alteradas foram medidas pelo próprio *software* do equipamento, após submeter a amostra ao programa de temperatura otimizado. Os isótopos enriquecido e de referência medidos foram,

respectivamente, ^{112}Cd e ^{111}Cd , ^{63}Cu e ^{65}Cu , ^{206}Pb e ^{208}Pb e ^{203}Tl e ^{205}Tl . As determinações foram realizadas sem modificador, a temperatura de pirólise de 400 °C e temperatura de vaporização de 1900 °C. Os resultados obtidos foram, de forma geral, concordantes com os valores obtidos por calibração por adição em um nível de confiança de 95% de acordo com o teste t pareado, e estão apresentados na Tabela 27.

A determinação de Fe não é adequada por ID no caso de espectrometria de massa com quadrupolo, pois este não tem resolução suficiente para separar as interferências por íons poliatômicos de Ar sobre os isótopos de Fe.

Tabela 26: Limites de detecção dos analitos em gasolina, medidos com calibração por adição do analito (AA) e diluição isotópica (ID) com 10 µg Pd. Temperatura de pirólise: 800 °C e Temperatura de vaporização: 2100 °C.

Analito	LOD, µg L ⁻¹				
	Cd	Cu	Fe	Pb	Tl
Adição do analito	0,3	2,0	5,0	0,4	$3 \cdot 10^{-3}$
Diluição isotópica	0,3	0,6	-	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$

* LOD expresso para amostra de gasolina, equivalente a 10 x LOD para emulsão

Tabela 27: Concentração, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos em amostras de gasolina (n=3) por calibração por adição (AA) e por diluição isotópica (ID) ETV-ICP-MS e também Cu e Fe por ET AAS.

Amostra	Cu				Fe		
	AA ¹	AA ³	ID ³	ET AAS ⁴	AA ²	AA ³	ET AAS ⁴
C1	23,6 ± 0,2	23,3 ± 3,0	23,3 ± 0,5	25,8 ± 0,1	49,1 ± 2,1	53,4 ± 3,2	50,9 ± 5,1
C2	14,0 ± 0,8	14,5 ± 2,0	13,8 ± 0,5	14,3 ± 0,7	42,8 ± 1,9	43,6 ± 1,2	43,8 ± 0,2
C3	12,0 ± 0,6	14,6 ± 2,7	12,2 ± 0,5	13,0 ± 1,4	33,9 ± 3,0	35,0 ± 0,1	34,0 ± 2,9
C4	6,3 ± 0,1	6,4 ± 0,2	6,3 ± 0,3	9,0 ± 0,7	82,3 ± 0,4	92,1 ± 6,1	95,8 ± 5,3
A5	4,5 ± 0,8	4,9 ± 0,2	4,4 ± 0,3	4,8 ± 0,0	151,6 ± 2,1	106,8 ± 5,2	184,9 ± 7,0
A6	3,9 ± 0,6	4,5 ± 0,1	4,0 ± 0,5	4,9 ± 0,0	12,3 ± 1,4	8,3 ± 0,2	13,8 ± 0,5
A7	4,6 ± 0,4	6,2 ± 0,4	4,9 ± 0,6	6,3 ± 0,8	50,5 ± 2,1	45,0 ± 6,2	47,0 ± 0,4
AC8	7,0 ± 0,1	9,7 ± 0,7	6,9 ± 0,4	8,5 ± 0,4	84,8 ± 3,0	57,9 ± 3,1	90,4 ± 5,5

¹ sem modificador, T_p = 400 °C e T_v = 1900 °C

² sem modificador, T_p = 1000 °C e T_v = 2300 °C

³ com 10 $\mu\text{g Pd}$, T_p = 800 °C e T_v = 2100 °C

⁴ sem modificador, T_p = 1000 °C e T_a = 2300 °C

Tabela 27: Continuação.

Amostra	Cd			Pb			Tl		
	AA ¹	AA ³	ID ³	AA ¹	AA ³	ID ³	AA ¹	AA ³	ID ³
C1	< LOD	0,36 ± 0,11	< LOD	3,03 ± 0,23	3,16 ± 0,22	3,29 ± 0,38	< LOD	< LOD	0,003 ± 0,000
C2	< LOD	< LOD	< LOD	0,90 ± 0,13	0,44 ± 0,03	0,77 ± 0,12	0,006 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,007 ± 0,001
C3	< LOD	0,42 ± 0,06	< LOD	0,87 ± 0,04	1,05 ± 0,07	0,82 ± 0,28	0,010 ± 0,001	0,012 ± 0,002	0,010 ± 0,000
C4	0,78 ± 0,05	0,76 ± 0,10	< LOD	1,23 ± 0,11	1,22 ± 0,08	0,53 ± 0,06	0,020 ± 0,002	0,021 ± 0,004	0,025 ± 0,004
A5	1,38 ± 0,18	1,71 ± 0,25	1,46 ± 0,09	3,35 ± 0,24	2,78 ± 0,29	3,19 ± 0,01	0,020 ± 0,002	0,017 ± 0,007	0,019 ± 0,005
A6	0,96 ± 0,10	0,76 ± 0,15	0,62 ± 0,09	1,52 ± 0,21	1,57 ± 0,12	1,41 ± 0,07	0,012 ± 0,003	0,017 ± 0,001	0,012 ± 0,003
A7	2,03 ± 0,07	1,51 ± 0,04	1,08 ± 0,08	1,45 ± 0,28	1,73 ± 0,13	1,43 ± 0,07	0,013 ± 0,002	0,013 ± 0,000	0,013 ± 0,001
AC8	1,04 ± 0,03	1,41 ± 0,30	1,45 ± 0,08	1,92 ± 0,26	1,67 ± 0,10	1,81 ± 0,11	0,009 ± 0,001	0,012 ± 0,002	0,011 ± 0,000

¹ sem modificador, T_p = 400 °C e T_v = 1900 °C

² sem modificador, T_p = 1000 °C e T_v = 2300 °C

³ com 10 µg Pd, T_p = 800 °C e T_v = 2100 °C

⁴ sem modificador, T_p = 1000 °C e T_a = 2300 °C

4.3. Comparação de resultados

Na Tabela 28, a seguir, é feita uma comparação dos LODs obtidos para Cu, Fe e Pb nas diferentes metodologias desenvolvidas. Conforme esperado, a capacidade de detecção da técnica de ETV-ICP-MS foi, de forma geral, melhor do que de ET AAS, principalmente para Pb, cujos LODs obtidos por ETV-ICP-MS foram uma ordem de magnitude menores do que os obtidos por ET AAS. Observa-se também, que os LODs obtidos para álcool combustível foram menores do que para gasolina, por causa da maior diluição destas pela preparação das emulsões.

Na Tabela 29 é mostrado um resumo das metodologias desenvolvidas, bem como os elementos determinados, modificadores e técnicas de calibração empregadas.

Tabela 28: Limites de detecção, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidos para Cu, Fe e Pb pelas diferentes metodologias desenvolvidas, com diferentes modificadores.

Amostra	Técnica	Calibração	Cu	Fe	Pb
Álcool comb.	ET AAS	EC sol. aq.	0,6	1,4	0,7 ^{a,b}
	ETV-ICP-MS	EC sol. EtOH	0,2	0,7	0,03; 0,02 ^c
	ETV-ICP-MS	ID	0,2	-	0,02 ^c
Gasolina	ET AAS	AA	-	-	7 ^b
	ETV-ICP-MS	EC com emulsão gasolina purificada	2,2	-	-
	ETV-ICP-MS	AA	2,0 ^c	5 ^c	0,4 ^c
	ETV-ICP-MS	ID	0,6 ^c	-	0,1 ^c

modificadores: quando não indicado, não foi usado modificador,
^a PO₄ ^b Ru permanente ^c Pd em solução

Tabela 29: Resumo das metodologias desenvolvidas.

Amostra	Pré-tratamento	Calibração	Analitos	Modificador	Técnica
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	EC sol. aq.	Cu, Fe	nenhum	ET AAS
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	EC sol. aq.	Pb	PO ₄ , Ru	ET AAS
Gasolina	Emulsão o/w com Triton X-100	AA	As, Pb	Ru	ET AAS
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	EC sol. EtOH	As, Cd, Pb, Sn, Tl	Pd	ETV-ICP-MS
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	EC sol. EtOH	Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ni	nenhum	ETV-ICP-MS
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	ID	Ag, Cu	nenhum	ETV-ICP-MS
Álcool comb.	Acidificada com 0,3% v/v HNO ₃	ID	Cd, Pb, Tl	Pd	ETV-ICP-MS
Gasolina	Emulsão o/w com Triton X-100	EC com emulsão gasolina purificada	Cu, Mn, Ni, Sn	nenhum	ETV-ICP-MS
Gasolina	Emulsão o/w com Triton X-100	AA	Cd, Cu, Fe, Pb, Tl	Pd	ETV-ICP-MS
Gasolina	Emulsão o/w com Triton X-100	ID	Cd, Cu, Pb, Tl	Pd	ETV-ICP-MS

EC: calibração externa AA: adição do analito ID: diluição isotópica

5. CONCLUSÕES

- Os métodos propostos mostraram-se adequados, simples, com baixos limites de detecção e adequada precisão.

- A preparação das amostras, tanto de gasolina na forma de emulsão, como de álcool, permitiu o reduzido manuseio das amostras, evitando riscos de perda ou contaminação.

- A análise de álcool combustível por ET AAS foi possível através de calibração com soluções aquosas, porém em ETV-ICP-MS foi necessário o uso de soluções de calibração preparadas em etanol.

- A técnica de ET AAS ofereceu sensibilidade suficiente para a detecção de elementos mais concentrados nas amostras, como Cu e Fe, porém não permitiu a quantificação das concentrações existentes de Pb em álcool combustível e As e Pb em gasolina, por causa das baixas concentrações e adicional diluição das amostras de gasolina pelo preparo na forma de emulsão.

- A técnica de ETV-ICP-MS proporcionou melhor capacidade de detecção do que ET AAS para as amostras analisadas, possibilitando a quantificação de elementos em concentrações abaixo de $\mu\text{g L}^{-1}$, como Ag, Cd e Tl.

- Os limites de detecção absolutos obtidos para as duas técnicas foram da ordem de poucos pg para os elementos determinados nas amostras.

- A pré-concentração da amostra usando repetidas injeções da emulsão no tubo de grafite foi empregada com sucesso na análise de gasolina por ETV-ICP-MS, podendo inclusive ser aplicada também para análise de álcool combustível.

- As calibrações por adição ou por diluição isotópica foram vantajosas para a análise de gasolina, uma vez que a calibração externa com soluções aquosas não foi possível, e não requereram a purificação de uma amostra de gasolina para calibração. Além disso, estas técnicas de calibração proporcionaram ótimas sensibilidades e não requereram a pré concentração da amostra no tubo de grafite.

- A técnica de calibração por diluição isotópica proporcionou vantagens adicionais, como rapidez, levando-se em conta o número de amostras

analisadas, exatidão e ótima precisão das medidas, tanto para análise de álcool como de gasolina. Estes resultados comprovam a obtenção da equilíbrio entre os isótopos dos analitos existentes na amostra e dos materiais enriquecidos adicionados, confirmando a eficiência da preparação de amostras de gasolina na forma de emulsão.

- De forma geral, as amostras de gasolina apresentaram concentrações dos elementos estudados maiores do que as amostras de álcool combustível, principalmente Ni, que é um constituinte importante em produtos de petróleo.

- Tanto as concentrações de Cu e Fe em álcool combustível quanto de Pb em gasolina medidas nestas amostras foram abaixo dos limites máximos definidos pela legislação para estes analitos nestas amostras.

6. REFERÊNCIAS

1. A. Elik. Monitoring of heavy metals in urban snow as indicator of atmosphere pollution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82, 37-45, 2002.
2. S. Bashir, S. Lee. Fuel ethanol production from agricultural lignocellulosic feedstocks – A Review. *Fuel Science & Technology International* 12, 1427-1473, 1994.
3. A. E. Wheals, L. C. Basso, D. M. G. Alves, H. V. Amorim. Fuel ethanol after 25 years. *Trends in Biotechnology* 17, 482-487, 1999.
4. K. R. Asfar, H. Hamed. Combustion of fuel blends. *Energy Conversion and Management* 39, 1081-1093, 1998.
5. A. Bilgin, O. Durgun, Z. Sahin. The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance. *Energy Sources* 24, 431-440, 2002.
6. B. Q. He, S. J. Shuai, J. X. Wang, H. He. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine. *Atmospheric Environment* 37, 4965-4971, 2003.
7. G. Adam, K. Gamoh, D. G. Morris, H. Duncan. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. *Science of the Total Environment* 286, 15-25, 2002.
8. C. L. Peterson, J. L. Cook, J. C. Thompson, J. S. Taberski. Continuous flow biodiesel production. *Applied Engineering in Agriculture* 18, 5-11, 2002.
9. J. M. Encimar, J. F. Gonzalez, J. J. Rodríguez, A. Tejedor. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy & Fuels* 16, 443-450, 2002.
10. L. R. Lynd. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment* 21, 403-465, 1996.
11. I. C. Macedo. Greenhouse gas emissions and energy balances in bioethanol production and utilization in Brazil (1996). *Biomass and Bioenergy* 14, 77-81, 1998.
12. F. Rosillo-Calle, L. A. B. Cortez. Towards ProAlcool II – A review of the Brazilian bioethanol programme. *Biomass and Bioenergy* 14, 115-124, 1998.

13. P. Anselmo Filho, O. Badr. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. *App. Energy* 77, 51-67, 2004.
14. Agência Nacional do Petróleo – Regulamento Técnico ANP 1/2002 Portaria nº 2 de 16 de janeiro de 2002. www.anp.gov.br
15. P. Polss. What additives do for gasoline? *Hydrocarbon Processing* fev. 61-68, 1973.
16. J. F. Silva Jr. Qualidade de álcool etílico combustível Copersucar. Palestra apresentada no Seminário da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva – AEA – Proposta de Soluções para a Qualidade do Ar nas Grandes Cidades – São Paulo, 07/12/1999.
17. P. S. Roldan, I. L. Alcantara, G. R. Castro, J. C. Rocha, C. C. Padilha, P. M. Padilha. Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Anal. Bioanal. Chemistry* 375, 574-577, 2003.
18. L. A. M. Gomes, P. M. Padilha, J. C. Moreira, N. L. Dias Filho, Y. Gushikem. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 494-498, 1998.
19. P. M. Padilha, C. C. F. Padilha, J. C. Rocha. Flame AAS determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH). *Quimica Analitica* 18, 299-303, 1999.
20. E. L. da Silva, D. Budziak, E. Carasek. Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using Nb₂O₅ – SiO₂ as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system. *Analyt. Lett.* 37, 1909-1924, 2004.
21. A. P. Oliveira, M. Moraes, J. A. G. Neto, E. C. Lima. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GF AAS. *At. Spectrosc.* 23, 39-43, 2002.
22. A. P. Oliveira, M. Moraes, J. A. G. Neto, E. C. Lima. Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by simultaneous GF AAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier. *At. Spectrosc.* 23, 190-195, 2002.
23. G. Sebor, I. Lang, D. Kolihoval, O. Weisser. Effect of the type of organo-metallic iron and copper-compounds on the determination of both metals in

- petroleum samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst* 107, 1350-1355, 1982.
24. R. J. Brown. Determination of trace metals in petroleum and petroleum products using an ICP OES. *Spectrochim. Acta Part B* 38, 283-289, 1983.
 25. M. Bettinelli, P. Tittarelli. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of Ni and V in fuel oils. *J. At. Anal. Spectrom.* 9, 805-812, 1994.
 26. S. J. Kumar, S. Gangadharan. Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. *J. At. Anal. Spectrom.* 14, 967-971, 1999.
 27. I. A. Silva, R. C. Campos, A. J. Curtius, S. M. Sella. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry: Stabilization of metals in organic media by a three-component solution. *J. At. Anal. Spectrom.* 8, 749-754, 1993.
 28. R. C. Campos, H. R. Santos, P. Grinberg. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three-component solutions. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 15-28, 2002.
 29. M. Notenberg. Aditivos fazem a diferença. *Química e Derivados set.* 21-23, 1996.
 30. D. R. Wiederin, F. G. Smith, R. S. Houk. Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 63, 219-225, 1991.
 31. G. Mille, M. Almallah, M. Bianchi, F. Vanwanbeke, J. C. Bertrand. Effect of salinity on petroleum biodegradation. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 788-791, 1991.
 32. A. Groysman, N. Erdman. A study of corrosion of mild steel in mixtures of petroleum stillates and electrolytes. *Corrosion* 56, 1266-1271, 2000.
 33. Z. Kowalewska, E. Bulska, A. Hulanicki. Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of Pb in fractions from distillation of crude oil by ET AAS. *Spectrochim. Acta Part B* 54, 835-843, 1999.

34. M. de la Guardia, M. J. Sanchez. Determination of manganese in gasolines by atomic absorption spectroscopy using emulsions. *At. Spectrosc.* 3, 36-38, 1982.
35. Agência Nacional do Petróleo – Regulamento Técnico ANP 5/2001 Portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001. www.anp.gov.br
36. A. Anselmi, P. Tittarelli, D. A. Katskov. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 403-411, 2002.
37. C. J. Lord III. Determination of lead and lead isotope ratios in gasoline by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom* 9, 599-603, 1994.
38. Y. Nakamoto. Rapid determination of arsenic in thermally cracked gasoline by graphite furnace AAS. *Bunseki Kagaku*, 49, 43-47, 2000.
39. S. D. Olsen, S. Westerlund, R. G. Visser. Analysis of metals in condensates and naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 122, 1229-1234, 1997.
40. S. Wangkarn, S. A. Pergantis. Determination of arsenic in organic solvents and wines using microscale flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. At. Anal. Spectrom.* 14, 657-662, 1999.
41. M. M. Musa, W. M. Markus, A. A. Elghondi, R. H. Etwir, A. H. Hannan, E. A. Arafa. Neutron activation analysis of major and trace elements in crude petroleum. *J. Radioanal. Nuclear Chem. – Articles* 198, 17-22, 1995.
42. H. M. Al-Swaidan. Determination of vanadium and nickel in oil products from Saudi Arabia by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Anal. Letters* 26, 141-146, 1993.
43. H. M. Al-Swaidan. Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS. *At. Spectrosc.* 14, 170-173, 1993.
44. C. Bruhn F., V. Cabalín. Direct determination of Ni in gas oil by ET AAS. *Anal. Chim. Acta* 147, 193-203, 1983.
45. A. L. Molinero, J. R. Castillo. Determination of Ni and V in oil by ICP OES with microemulsion sample introduction. *Anal. Letters* 31, 903-911, 1998.
46. M. Murillo, J. Chirinos. Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by ICP OES. *J. At. Anal. Spectrom.* 9, 237-240, 1994.

47. M. P. Bratzel Jr., C. L. Chakrabarti. Determination of Pb in petroleum and petroleum products by AAS with a carbon rod atomizer. *Anal. Chim. Acta* 61, 25-32, 1972.
48. 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. At. Spectrom.* 15, 1389-1393, 2000.
49. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius. Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils. *Analyst* 125, 1673-1679, 2000.
50. 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.* 17, 242-247, 2002.
51. J. B. Beferull Blasco, M. de la Guardia Cirugeda. AAS determination of Mo in lubricating oils with use of emulsions. *Anal. Chim. Acta* 174, 353-357, 1985.
52. M. B. Martín-García, D. Bellido-Milla, A. Jimenez-Jimenez, M. P. Hernández-Artiga. Application of a fractionary factorial design to the determination of tin in lubricating oils by continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 527-532, 1999.
53. N. N. Meeravali, S. J. Kumar. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphta by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 527-532, 2001.
54. C. Sanz-Segundo, M. P. Hernández-Artiga, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, D. Bellido-Milla, I. Naranjo-Rodriguez. Determination of wear metals in marine lubricating oils by microwave digestion and AAS. *Mikrochim. Acta* 132, 89-94, 1999.
55. D. R. Scott, L. E. Holboke, T. Hadeishi. Determination of lead in gasoline by Zeeman AAS. *Anal. Chem.* 55, 2006-2007, 1983.

56. N. S. Thomaidis, E. A. Piperaki. Comparison of chemical modifiers for the determination of vanadium in water and oil samples by ET AAS. *Analyst* 121, 111-117, 1996.
57. A. P. Udoh. Determination of Ca, Mg and Zn in unused lubricating oils by AAS. *Talanta* 42, 1827-1831, 1995.
58. R. Q. Aucélio, A. Doyle, B. S. Pizzorno, M. L. B. Tristão, R. C. Campos. Electrothermal atomic absorption spectrometry method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. *Microchem. J.* 78, 21-26, 2004.
59. 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.* 77, 131-140, 2004.
60. M. V. Rebouças, S. L. C. Ferreira, B. Barros Neto. Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1-8, 2003.
61. R. J. Cassela, O. D. Sant'Ana, R. E. Santelli. Determination of arsenic in petroleum refinery streams by electrothermal atomic absorption spectrometry after multivariate optimization based on Doehlert design. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 1967-1978, 2002.
62. H. M. Al-Swaidan. Determination of lead and nickel in Saudi Arabian crude oils by ICP-MS using MIBK for sample pretreatment. *Anal. Letters* 25, 2157-2163, 1992.
63. H. M. Al-Swaidan. Simultaneous multielement analysis of Saudi Arabian petroleum by microemulsion inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Anal. Letters* 27, 145-152, 1994.
64. H. M. Al-Swaidan. Microemulsion determination of lead and cadmium in Saudi Arabian petroleum products by ICP-MS. *Sci. Total Environ.* 145, 157-161, 1994.
65. H. M. Al-Swaidan. The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis / ICP-MS. *Talanta* 43, 1313-1319, 1996.

66. D. Hausler, R. Carlson. Application of plasma spectrometry in the petroleum industry. *Spectrochim. Acta Rev.* 14, 125-140, 1991.
67. C. J. Lord III. Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. *Anal. Chem.* 63, 1594-1599, 1991.
68. R. A. Reimer, A. Miyazaki. Determination of nickel and vanadium in commercial gasolines and crude oil reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. *Anal. Sci.* 9, 157-159, 1993.
69. S. D. Olsen, R. H. Filby, T. Brekke, G. H. Isaksen. Determination of trace elements in petroleum exploration samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Instrumental Neutron Activation Analysis. *Analyst* 120, 1379-1390, 1995.
70. M. Bettinelli, S. Spezia, U. Baroni, G. Bizzarri. Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 555-560, 1995.
71. M. Chaudhary-Webb, D. C. Paschal, W. C. Elliott, H. P. Hopkins, A. M. Ghazi, B. C. Ting, I. Romieu. ICP-MS determination of lead isotope ratios in blood, pottery and leaded gasoline: Lead sources in Mexico City. *At. Spectrosc.* 19, 156-163, 1998.
72. M. P. Escobar, B. W. Smith, J. D. Winefordner. Determination of metallo-organic species in lubricating oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 320, 11-17, 1996.
73. S. P. Osborne. Quantitation of mercury in petroleum by ETV-ICP-MS. *App. Spectrosc.* 44, 1044-1046, 1990.
74. N. H. Bings. Direct determination of metals in lubricating oils by laser ablation coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 759-767, 2002.
75. R. I. Botto. Trace element analysis of petroleum naphthas and tars using direct injection ICP-MS. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 47, 1-13, 2002.
76. K. Kahen, A. Strubinger, J. R. Chirinos, A. Montaser. Direct injection high efficiency nebulizer - inductively coupled plasma mass spectrometry for

- analysis of petroleum samples. *Spectrochim. Acta Part B* 58, 397-413, 2003.
77. C. Duyck, N. Miekeley, C. L. P. da Silveira, P. Szatmari. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 1979-1990, 2002.
78. C. M. Barshick, D. H. Smith, J. H. Hackney, B. A. Cole, J. W. Wade. Glow discharge mass spectrometric analysis of trace metals in petroleum. *Anal. Chem.* 66, 730-734, 1994.
79. J. D. Algeo, D. R. Heine, H. A. Phillips, F. B. G. Hoek, M. R. Schneider, J. M. Freelin, M. B. Denton. On the direct determination of metals in lubricating oils by ICP. *Spectrochim. Acta Part B* 40, 1447-1456, 1985.
80. R. I. Botto. Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by ICP OES. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 51-57, 1993.
81. I. B. Brenner, A. Zander, S. Kim, J. Shkolnik. Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon – oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 91-97, 1996.
82. K. Kregel-Rothensee, U. Richter, P. Heitland. Low-level determination of on-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by ICP OES using prominent spectral lines in the 130-190 nm range. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 699-702, 1999.
83. M. Murillo, Z. Benzo, E. Marcano, C. Gomez, A. Garaboto, C. Marin. Determination of Cu, Fe and Ni in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 815-820, 1999.
84. 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. At. Spectrom.* 16, 664-668, 2001.
85. J. L. Burguera, R. A. Salager, M. Burguera, J. L. Salager, C. Rondón, P. Carrero, M. Galignani, M. R. Brunetto, M. Briceño. On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 549-555, 2000.

86. L. M. Prince. *Microemulsions in K. J. Lissant (Ed.), Emulsions and Emulsion Technology, Part I. Surfactant Science Series vol.6.* Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
87. J. R. Castillo, M. S. Jimenez, L. Ebdon. Semiquantitative simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1515-1518, 1999.
88. A. G. Oliveira, M. V. Scarpa. Microemulsões I: Fundamentos teóricos da formação do sistema microemulsionado. *Infarma* 13, 73-79, 2001.
89. A. G. Oliveira, M. V. Scarpa, M. A. Correa, L. F. R. Cera, T. P. Formariz. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Quím. Nova* 27, 131-138, 2004.
90. I. M. Gonçalves, M. Murillo, A. M. González. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. *Talanta* 47, 1033-1042, 1998.
91. M. Ribani, C. B. G. Bottoli, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, L. F. C. Melo. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* 27, 771-780, 2004.
92. B. Welz, M. Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry.* Wiley-VCH, Weinheim, New York, USA, 1999.
93. A. J. Curtius. *Revista de Química Industrial* 20, 681-685, 1991.
94. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochim. Acta Part B* 51, 1095-1105, 1996.
95. L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis By Atomic Absorption and Emission.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, 1992.
96. E. C. Teixeira, M. J. R. Pires. *Meio Ambiente e Carvão.* Fepam, Porto Alegre, RS, Brasil, 2002.
97. B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi. Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1257-1271, 1992.
98. N. N. Meeravali, S. J. Kumar. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphta

- by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. J. Anal. At. Spectrom. 16, 527-532, 2001.
99. P. Y. Yang, Z. M. Ni, Z. X. Zhuang, F. C. Xu, A. B. Jiang. Study of palladium analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques. J. Anal. At. Spectrom. 7, 515-519, 1992.
100. H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (A tutorial review). Spectrochim. Acta Part B 57, 1835-1853, 2002.
101. A. B. Volynsky, R. Wennrich. Mechanisms of the action of platinum metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: aims and existing approaches. Spectrochim. Acta Part B 57, 1301-1316, 2002.
102. E. C. Lima, F. J. Krug, K. W. Jackson. Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta Part B 53, 1791-1804, 1998.
103. J. B. B. Silva, M. A. M. Silva, A. J. Curtius, B. Welz. Determination of Ag, Pb and Sn in *aqua regia* extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier. J. Anal. At. Spectrom. 14, 1737-1742, 1999.
104. J. B. B. Silva, M. B. O. Giacomelli, I. G. Souza, A. J. Curtius. Iridium and rhodium as permanent chemical modifiers for the determination of Ag, As, Bi, Cd, and Sb by electrothermal atomic absorption spectrometry. Microchem. Journal 60, 249-257, 1998.
105. E. Bulska, W. Kandler, A. Hulanicki. Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by ET AAS. Spectrochim. Acta Part B 51, 1263-1270, 1996.
106. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, R. Georgieva. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. Spectrochim. Acta Part B 55, 473-490, 2000.
107. D. L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. di Marco, R. Zamboni. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a

- permanent modifier for hydride-forming elements in ET AAS. Part 1. Optimization studies. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 1003-1009, 1995.
108. R. S. Houk. Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.* 27, 333-339, 1994.
109. K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie, New York, USA, 1992.
110. V. L. Dressler. Emprego do dietilditiofosfato de amônio para separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS. Tese (Doutorado em Química) UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.
111. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – III. Analytical flame spectroscopy and associated non-flame procedures. *Pure Appl. Chem.* 45, 105-123, 1976.
112. E. H. Evans, J. J. Giglio. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 1-18, 1993.
113. A. A. van Heuzen, N. M. M. Nibbering. Elemental composition and origin of polyatomic ions in ICP-MS disclosed by means of isotope exchange experiments. *Spectrochim. Acta Part B* 8, 1013-1021, 1993.
114. E. H. Evans, L. Ebdon. Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 425-430, 1990.
115. L. S. Huang, K. C. Lin. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions. *Spectrochim. Acta Part B* 56, 123-128, 2001.
116. E. H. van Veen, S. Bosch, M. T. C. de Loos Vollebregt. Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 49, 1347-1361, 1994.
117. J. L. Todolí, J. M. Mermet. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. *Spectrochim. Acta Part B* 54, 895-929, 1999.
118. E. Bjorn E, W. Frech, E. Hoffmann, C Ludke. Investigation and quantification of spectroscopic interferences from polyatomic species in inductively coupled plasma mass spectrometry using electrothermal

- vaporization or pneumatic nebulization for sample introduction. *Spectrochim. Acta Part B* 53, 1765-1776, 1998.
119. L. C. Alves, M. C. Minnich, D. R. Wiederin, R. S. Houk. Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 399-403, 1994.
120. E. H. Larsen, S. Stürup. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1099-1105, 1994.
121. J. Mora, L. Gras, E. H. van Veen, M. T. C. de Loos Vollebregt. Electrothermal vaporization of mineral acid solutions in inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with sample nebulization. *Spectrochim. Acta Part B* 54, 959-974, 1999.
122. R. E. Sturgeon, J. W. Lam. The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 785-791, 1999.
123. E. S. Beary, P. J. Paulsen, J. D. Fassett. Sample preparation approaches for isotope-dilution inductively coupled plasma-mass spectrometric certification of reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1363-1369, 1994.
124. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius. Determination of volatile elements in biological materials by isotopic dilution ETV-ICP-MS after dissolution with tetramethylammonium hydroxide or acid digestion. *Talanta* 51, 903-911, 2000.
125. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius. Diluição isotópica em espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado. *Anais Assoc. Bras. Quím.* 47, 145-153, 1998.
126. *ICP-MS Training*, Perkin Elmer Corporation.
127. M. F. Giné. *Espectrometria de massas com fonte de plasma*. CPG/CENA, Piracicaba, SP, Brasil, 1999.
128. G. Fortunato, S. Wunderli. Evaluation of the combined measurement uncertainty in isotope dilution by MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377, 111-116, 2003.
129. G. Koellensperger, S. Hann, J. Nurmi, T. Prohaska, G. Stingeder. Uncertainty of species unspecific quantification strategies in hyphenated ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1047-1055, 2003.

130. P. Evans, C. Wolff-Briche, B. Fairman. High accuracy analysis of low level sulfur in diesel fuel by isotope dilution high resolution ICP-MS, using silicon for mass bias correction of natural isotope ratios. *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 964-969, 2001.
131. R. Clough, S. T. Belt, E. H. Evans, B. Fairman, T. Catterick. Investigation of equilibration and uncertainty contributions for the determination of inorganic mercury and methylmercury by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 500, 155-170, 2003.
132. S. M. Maia, M. G. R. Vale, B. Welz, A. J. Curtius. Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 56, 1263-1275, 2001.
133. M. B. Gomez, M. M. Gomez, M. A. Palacios. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 80-83, 2003.
134. S. M. Maia, D. Pozebon, A. J. Curtius. Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 330-337, 2003.
135. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams. Isotope dilution as a calibration method for solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 125-130, 1997.
136. A. Martin-Esteban, B. Slowikowski. Electrothermal vaporization - Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33, 43-55, 2003.
137. J. F. Maurice, G. Wibetoe, K. E. Sjastad. Longitudinal distribution of thallium in human scalp hair determined by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 485-490, 2002.
138. H. C. Liao, S. J. Jiang. EDTA as the modifier for the determination of Cd, Hg and Pb in fish by slurry sampling electrothermal vaporization

- inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1583-1588, 1999.
139. H. H. Lu, S. J. Jiang. Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 429, 247-255, 2001.
140. N. J. Miller-Ihli, S. A. Baker. Microhomogeneity assessments using ultrasonic slurry sampling coupled with electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 56, 1673-1686, 2001.
141. K. G. Heumann. Isotope dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method? *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 318-329, 2004.
142. D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius. Determination of arsenic, selenium and lead by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using iridium-coated graphite tubes. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 7-11, 1998.
143. V. L. Dressler, D. Pozebon, A. J. Curtius. Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system. *Anal. Chim. Acta* 379, 175-183, 1999.
144. D. Pozebon. Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS. Tese (Doutorado em Química), UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1998.
145. J. A. Gomes Neto, A. J. Curtius, V. L. Dressler. Potencialidades analíticas do dietilditiofosfato de amônio em Espectrometria de Massas Com Plasma Indutivamente Acoplado empregando extração em fase sólida e sistemas de injeção em fluxo. *Eclet. Quím.* 24, 69-89, 1999.
146. D. Hausler. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 42, 63-73, 1987.
147. S. J. Hill, J. Hartley, L. Ebdon. Determination of trace metals in volatile organic solvents using ICP OES and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 23-28, 1992.

148. R. D. Ediger, S. A. Beres. The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 47, 907-922, 1992.
149. S. M. Maia, J. B. B. da Silva, A. J. Curtius, B. Welz. Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 1081-1086, 2000.
150. A. F. da Silva, L. F. Dias, T. D. Saint'Pierre, A. J. Curtius, B. Welz. Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 344-349, 2003.
151. A. M. Esteban, B. Slowikowski. Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33, 43-55, 2003.
152. J. M. Carey, E. H. Evans, J. A. Caruso, W. L. Shen. Evaluation of a modified commercial graphite furnace for reduction of isobaric interferences in argon inductively plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 46, 1711-1721, 1991.
153. J. M. Carey, F. A. Byrde, J. A. Caruso. Alternate methods of sample introduction for plasma mass spectrometry. *J. Chromat. Sci.* 31, 330-344, 1993.
154. T. Kántor. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 43, 1299-1320, 1988.
155. D. C. Gregoire, R. E. Sturgeon. Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 54, 773-786, 1999.
156. D. C. Gregoire, S. Al-Maawali, C. L. Chakrabarti. Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS – effect on mass transport efficiency. *Spectrochim. Acta Part B* 47, 1123-1132, 1992.

157. L. F. Dias, T. D. Saint'Pierre, S. M. Maia, M. A. M. Silva, V. L. A. Frescura, B. Welz, A. J. Curtius. Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 2003-2015, 2002.
158. <http://www2.petrobras.com.br>
159. *Analytical Techniques for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha, 1984.

7. PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA

Durante o trabalho de doutorado, foram publicados os seguintes artigos:

1. 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. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 57, 1991-2001, 2002.
2. L. F. Dias, T. D. Saint'Pierre, S. M. Maia, M. A. M. Silva, V. L. A. Frescura, B. Welz, A. J. Curtius. Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, 57, 2003-2015, 2002.
3. T. D. Saint'Pierre, R. Q. Aucélio, B. Welz, A. J. Curtius. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel. *Microchemical Journal*. 75, 59-67, 2003.
4. A. F. Silva, L. F. Dias, T. D. Saint'Pierre, B. Welz, A. J. Curtius. Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 18, 344-349, 2003.
5. M. B. O. Giacomelli, J. B. B. Silva, T. D. Saint'Pierre, A. J. Curtius. Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 77, 151-156, 2004.
6. M. A. Vieira, T. D. Saint'Pierre, B. Welz, A. J. Curtius. Determination of As, Hg, Se and Sn in sediment slurries by CVG-ETV-ICP-MS with trapping in an Ir treated graphite tube and calibration against aqueous standards. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 297-300, 2004.
7. 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. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 59, 551-558, 2004.
8. L. F. Dias, G. R. Miranda, T. D. Saint'Pierre, S. M. Maia, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius. Determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration. Aceito para publicação na *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 2004.
 9. T. D. Saint'Pierre, T. A. Maranhão, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using external calibration. Aceito para publicação na *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 2004.