Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para a determinação simultânea de As, Co e Se em produtos petrolíferos

Angerson Nogueira do Nascimento

Dissertação de Mestrado

Pedro Vitoriano de Oliveira

Orientador

São Paulo, 08 de Maio de 2006

Aos meus pais José e Francisca

pelo amor, carinho e apoio em meus estudos

Dedico

Ao meu orientador Pedro,

responsável pela minha formação

e pelo meu enorme desejo de

fazer pesquisa na Química Analítica

Pela felicidade de ter uma família científica tão especial

Dedico

Agradecimentos

Ao meu grande mestre e querido amigo, Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, pela amizade, orientação, parceria, e apoio durante todo o mestrado. Além dos ensinamentos de vida e de luta por uma pesquisa e por uma didática rica e cada vez mais perfeita.

À Professora Elisabeth de Oliveira pela amizade e apoio irrestrito durante o desenvolvimento do presente trabalho.

A Profª Márcia Andréia Mesquita Silva da Veiga pela amizade, ensinamentos e ricas contribuições durante a pós graduação, Exame de Qualificação e pelo agradável convívio no instituto.

Ao Prof. Mauro Bertotti pela amizade, conversas e ricas contribuições no Exame de Qualificação.

Ao Prof. Paulo Rogério Correia Miranda pela amizade, ensinamentos e discussões desde o início da minha pós graduação, pelos ricos ensinamentos químicos, de vida e de luta e por me mostrar qual deve ser a atitude ideal de um pesquisador, educador e orientador.

Aos demais docentes da Área de Química Analítica do IQUSP, pela amizade, pelos ensinamentos oferecidos e pela agradável convivência.

A todos os docentes da UFSCAR, pela sólida formação em Química, que me permitiu ingressar com segurança no Programa de Pós-Graduação.

Ao Prof. Sérgio Antônio Spinola Machado pela orientação e amizade durante a iniciação científica.

Ao Prof. Yonashiro Massami pelo apoio e amizade durante a graduação.

Ao Prof. Massayoshi Yoshida pelos ensinamentos no Centro de Biotecnologia da Amazônia.

Aos colegas do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME).

Aos amigos de Graduação: Rita, Vanessa, Fabiana, Michele, Mariele, Janaína, Junia, Betânia, Ricardo, Angélica, Letícia, Renata, Gustavo, Laís, Juliana, Viviane, Adriana, Agnes, Paula e Juliana Gabriel.

A minha amiga Renata de França Lima pela nossa grande amizade.

Ao Gilmar, Meire, Priscila, Michel e todos os amigos da FFLCH – USP.

A Juliana, Daniela, Cassiana, Tiago, Denise, Rodrigo, Vanessa e Andréa pela amizade.

Aos amigos Rafael, Victor, Daniel e Fábio.

A todos funcionários da Seção de Graduação, de Pós-graduação e Assistência Acadêmica, pelo atendimento cordial e eficiente.

Aos amigos do laboratório Alexandre, Danielle e Kalil pela convivência e conversas no laboratório.

À minha amada família, que sempre me apóia e auxilia em todos os momentos da minha vida, pelo enorme amor e respeito.

Ao CNPq e a Pró-Reitoria de Pesquisa da Pós-Graduação pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado

Sumário

Glossário..... 3

Resumo..... 4

Abstract..... 5

1. Introdução..... 6

1.1. Origem e composição do petróleo..... 6

1.2. Técnicas analíticas utilizadas na determinação de elementos em petróleo e derivados..... 8

1.3. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea..... 10

1.4. Preparo de amostras para a determinação de elementos em petróleo e seus derivados..... 11

2. Objetivo..... 14

3. Parte Experimental..... 15

3.1. Instrumentação..... 15

3.2. Reagentes, solventes e amostras..... 16

3.3. Procedimento..... 17

3.3.1. Descontaminação dos materiais..... 17

3.3.2. Mapeamento do ultra-som..... 17

3.3.3. Obtenção de curvas de pirólise e atomização na presença e ausência da amostra..... 18

3.3.4. Preparação das emulsões..... 19

3.3.5. Digestão das amostras..... 20

3.3.6. Determinação simultânea de As, Co e Se nas amostras por SIMAAS... 21

3.3.6.1. Amostras de gasolina..... 21

3.3.6.2. Amostras de petróleo..... 22

3.3.6.3. Amostras de óleo lubrificante…….. 22

4. Resultados e Discussões..... 24

4.1. Mapeamento do ultra-som..... 24

4.2. Estudo do comportamento térmico das soluções aquosas..... 27

4.3. Otimização das emulsões..... 34

4.3.1. Otimizações das emulsões contendo gasolina..... 34

4.3.2. Otimizações das emulsões contendo petróleo..... 38

4.4. Calibração do equipamento..... 40

4.4.1. Método de calibração para amostras de gasolina..... 40

4.4.2. Método de calibração para amostras de petróleo……... 42

4.4.3. Método de calibração para as amostras de óleo lubrificante..... 50

4.5. Limites de detecção para a determinação de As, Co e Se em gasolina, petróleo e óleo lubrificante..... 51

4.6. Determinação de As, Co e Se em amostras de gasolina, petróleo e óleo lubrificante..... 53

5. Conclusões..... 55

6. Referências Bibliográficas..... 57

Glossário

DPSA: do inglês, Diferencial Potentiometric Stripping Analysis

NAA: do inglês, Neutron Activation Analysis

HPLC: do inglês, High Pressure Liquid Performance

CVAFS: do inglês, Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

ICP OES: do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ICP-MS: do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

FAAS: do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry

ETAAS: do inglês, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

STPF: do inglês, Stablized Temperature Platform Furnace

SIMAAS: do inglês, Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry

T_a: Temperatura de atomização

T_p: Temperatura de pirólise

m_o: Massa característica

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação simultânea de As, Co e Se em petróleo, gasolina e óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. As estratégias de preparo das amostras foram baseadas em emulsão de gasolina e petróleo e digestão ácida assistida por microondas para o óleo lubrificante. Os programas de aquecimento foram otimizados pela obtenção de curvas de pirólise e atomização de soluções analíticas de referência, emulsões e digeridos das amostras, na presença e ausência do modificador químico Pd + Mg. As emulsões de gasolina foram preparadas em tubos de vidro (Pirex®) com adição de Triton X-100, ácido nítrico e água Milli–Q. Na preparação das emulsões de petróleo foi necessário realizar a diluição da amostra com hexano, seguida da adição de Triton X-100, ácido nítrico e água Milli–Q. As emulsões foram sonicadas por 2 min. As melhores condições para a preparação das emulsões foram encontradas avaliando-se as intensidades dos sinais de absorbância de cada elemento em função da variação da quantidade das amostras, surfactante, teor ácido e solvente. As amostras de óleo lubrificante foram digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e analisadas após a diluição com água Milli-Q. As curvas analíticas de calibração foram preparadas em 2% (v/v) de HNO_3 + 6% (v/v) de Triton X-100, 1% (v/v) de HNO_3 + 7% (v/v) de Triton X-100 + 5% (v/v) de hexano, 0,1 % (v/v) de HNO_3, para gasolina, petróleo e óleo lubrificante, respectivamente. Os limites de detecção (n=10) foram 7,2 µg L^{-1} para As, 1,0 µg L^{-1} para Co e 5,0 µg L^{-1} para Se em gasolina; 7,0 µg L^{-1} para As, 1,3 µg L^{-1} para Co e 5,7 µg L^{-1} para Se em petróleo; e 3,9 µg L^{-1} para As, 1,0 µg L^{-1} para Co e 4,0 µg L^{-1} para Se para óleo lubrificante. As recuperações obtidas foram de 94 a 112% para adição de 20 µg L^{-1} de As, 92 a 117% para 10 µg L^{-1} de Co e 94 a 129% para 20 µg L^{-1} de Se adicionados nas amostras de gasolina (n=5), petróleo (n=4) e óleo lubrificante (n=4).

Abstract

In this work analytical methods were developed for simultaneous determination of As, Co and Se in gasoline, petroleum and lubricating oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Strategies for the sample preparation were based on the emulsion for gasoline and petroleum and acid digestion using microwave oven for lubricating oil. The heating program optimizations were carried out using pyrolysis and atomization temperatures of analytical reference solutions, emulsions and digestate of sample solutions, in presence and absence of Pd + Mg as chemical modifiers. The gasoline emulsions were prepared in Pyrex® glass tubes by adding Triton X-100, nitric acid and Milli-Q water. For the petroleum emulsion preparation it was necessary the previous dissolution of sample with hexane, as well as Triton X-100, nitric acid and Milli-Q water addition. All emulsions were submitted to sonication for 2 minutes. The optimization of emulsifications were done by the evaluation of absorbance signals *versus* the variations of sample quantity, surfactant, nitric acid and solvent concentration. Lubricating oil samples were digested using a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide and analyzed after dilution with Milli-Q water. The calibration curves were prepared in 2% (v/v) HNO_3 + 6% (v/v) Triton X-100, 1% (v/v) HNO_3 + 7% (v/v) Triton X-100 + 5% (v/v) hexane, 0,1 % (v/v) de HNO_3, for gasoline, petroleum and lubricating oil, respectively. The estimated detection limits (n=10) were 7.2 µg L^{-1} for As, 1.0 µg L^{-1} for Co, and 5.0 µg L^{-1} for Se in gasoline; 7.0 µg L^{-1} for As, 1.3 µg L^{-1} for Co, and 5.7 µg L^{-1} for Se in petroleum; and 3.9 µg L^{-1} for As, 1.0 µg L^{-1} for Co, and 4.0 µg L^{-1} for Se in lubricating oil. Five gasoline, four petroleum and four lubricating oil samples were analyzed and spiked with As (20 µg L^{-1}), Co (10 µg L^{-1}) and Se (20 µg L^{-1}). The obtained recoveries were 94 to 112% for As, 92 to 117% for Co and 94 to 129% for Se in gasoline, petroleum and lubricating oil, respectively.

1. Introdução

1.1. Origem e composição do petróleo

Durante alguns intervalos do tempo geológico da História da Terra, uma enorme massa de organismos vegetais e animais foi depositando no fundo dos mares e lagos. As altas pressões e temperaturas exercidas sobre essa matéria orgânica causaram reações químicas complexas, dando origem ao petróleo[1].

O petróleo é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos, compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. A partir da destilação fracionada do petróleo obtem-se gasolina comum, combustível de aviação, gás de cozinha, óleos lubrificantes entre vários outros produtos[2]. Devido à grande quantidade de produtos derivados, direta ou indiretamente, pode-se considerar o petróleo como uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6000 produtos.

Apesar da composição química do petróleo ser basicamente de compostos orgânicos, podem também ser encontrados compostos organocomplexos formados principalmente por elementos metálicos e semi-metálicos[3]. Dentre os vários elementos presentes há uma predominância de Ni e V, porém encontram-se também concentrações de Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Zn, entre outros[4].

As concentrações dos metais e semi-metais presentes no petróleo podem ser da ordem de partes por milhão (mg L^{-1}), podendo acarretar envenenamento de catalisadores utilizados no fracionamento do petróleo, afetar a estabilidade dos produtos, principalmente em frações mais leves como o nafta, a gasolina e o querosene[5]. Esses elementos podem atuar como catalisadores acelerando reações oxidativas e causando uma redução indesejável na estabilidade térmica dos produtos. Um exemplo da ação degradativa proporcionada por elementos ocorre na gasolina que, devido às condições de estocagem, pode iniciar a formação de peróxidos orgânicos que são decompostos por Cu, Co, Fe e Mn. Esta decomposição produz espécies radicalares que reagem com as olefinas presentes na gasolina levando à formação de gomas. Após sua formação, as gomas se acumulam em carburadores, injetores, entre outras partes do motor,

reduzindo a potência e a aceleração do mesmo, com o conseqüente aumento no consumo de combustível[6].

O vanádio é um dos elementos metálicos mais liberados para a atmosfera durante a queima de combustíveis provenientes do petróleo, podendo escoar dos sistemas de combustão, por vaporização de seus compostos orgânicos voláteis ou na forma de partículas. Na destilação do petróleo, a maior parte desse elemento permanece nas frações de hidrocarbonetos de massas moleculares relativamente altas. Os efeitos tóxicos dos compostos de vanádio resultam em irritação dos olhos e do trato respiratório superior, caracterizado por rinite, hemorragia nasal, conjuntivite, bronquite, tosse e dor torácica, pois os pulmões absorvem bem os óxidos que são as formas mais solúveis de vanádio[7].

O arsênio e o selênio são elementos que podem ser facilmente transferidos para frações mais leves do petróleo em condições normais ou deterioradas do fracionamento[3]. Em ambos os casos, devido ao baixo controle de qualidade dos combustíveis e outros produtos em relação a esses elementos, o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam as suas determinações pode ser de grande interesse para a indústria petroquímica, visando controle de qualidade e ambiental.

Em óleos lubrificantes alguns metais como o Ba, Ca e Mg são adicionados para melhorar a eficiência dos produtos. Porém, um controle de qualidade é exigido para que esses elementos sejam adicionados em quantidades adequadas, evitando a formação de compostos insolúveis que possam prejudicar os motores em longo prazo.

As determinações de Al, Fe e Ni em óleos usados podem indicar um possível desgaste do motor. Nesses casos, a determinação de metais em óleos usados se caracteriza como um importante instrumento de avaliação, manutenção e reparo de possíveis áreas defeituosas[8].

1.2. Técnicas analíticas utilizadas na determinação de elementos em petróleo e derivados

Na literatura existem diferentes técnicas analíticas empregadas para a determinação de espécies inorgânicas presentes no petróleo e em seus derivados, dentre essas estão as eletroquímicas, merecendo destaque a análise por voltametria de redissolução anódica (DPSA)[9-11], a análise por ativação neutrônica (NAA)[12], a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)[13,14], a espectrometria de fluorescência atômica por vapor frio (CVAFS)[15], a espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES)[16-18], a espectrometria de massas com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS)[19-22] e a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e atomização eletrotérmica (ETAAS)[23-25].

Apesar do elevado número de trabalhos empregando diferentes técnicas analíticas, deve-se avaliar, para cada metodologia adotada, a natureza e o procedimento de preparo da amostra a ser empregado.

No caso dos métodos voltamétricos esta sensibilidade pode ser aumentada utilizando uma etapa de pré-concentração na qual o elemento é acumulado na superfície do eletrodo. Em seguida, há uma oxidação destas espécies, gerando um sinal analítico que é proporcional à concentração de cada elemento. Porém, o aumento da sensibilidade é alcançado com tempos de pré-concentração maiores, o que acarreta em uma redução da freqüência analítica. Em geral, o alto teor de matéria orgânica presente nas amostras pode provocar envenenamento dos eletrodos, impossibilitando a medida analítica. Por isso, na maioria dos métodos eletroanalíticos, o pré-tratamento das amostras envolve uma etapa de digestão com substâncias oxidantes fortes, esta é a condição essencial para o sucesso da análise.

As técnicas espectroanalíticas (FAAS, ETAAS, ICP OES, ICP-MS) são muito empregadas para análise de petróleo, óleos e combustíveis em geral. Tanto a espectrometria de emissão ótica como a espectrometria de massas com fonte de plasma requerem cuidados com respeito ao preparo das amostras devido, principalmente, às interferências não específicas que podem afetar a eficiência de transporte, se a nebulização pneumática for o modo escolhido para

introdução da amostra. Além disso, a formação de espécies no plasma pode afetar a estabilidade, podendo até extingui-lo, e produzir interferências espectrais e isobáricas, respectivamente. Outro fator importante é que o alto teor de matéria orgânica pode provocar, ao longo do tempo, a formação de um depósito de resíduos carbonáceos sobre a tocha e cones de amostragem do equipamento. Esse efeito é mais evidente nas determinações por ICP-MS.

Para limitar a quantidade de compostos orgânicos no plasma, e permitir a utilização de procedimentos de introdução mais rápidos e eficientes, algumas medidas são propostas, tais como, o uso de câmara de nebulização refrigerada, nebulizador ultrassônico sem a membrana de dessolvatação, ou com a membrana de dessolvatação criogênica e adição de oxigênio ao gás de introdução da amostra no plasma. Quando comparado com soluções aquosas, a adição de solventes orgânicos geralmente requer o uso de altas potências de radiofreqüência e de baixas vazões do gás do plasma, uma vez que um plasma mais energético é necessário para compensar a elevada quantidade de matéria orgânica. Apesar das vantagens associadas à introdução direta de solventes orgânicos no ICP, considera-se que o desempenho em termos de estabilidade do plasma e os limites de detecção sejam substancialmente piores do que aqueles observados para soluções aquosas[26]. Em geral, quando comparada com a espectrometria de absorção atômica com chama, os limites de detecção conseguidos com ICP OES são menores ou equiparáveis, porém, seu caráter multielementar propicia um grande aumento na freqüência analítica.

A espectrometria de massas com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS) se destaca pela alta sensibilidade quando comparada às outras técnicas espectroscópicas. Porém, como mencionado acima, as interferências isobáricas podem comprometer severamente as determinações de alguns elementos.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica apresenta alta sensibilidade e moderada interferência espectral. É amplamente aplicada na determinação de traços e ultra-traços de elementos em diversos tipos de amostras. Devido ao programa de aquecimento que se estabelece e ao uso de modificadores químicos, em alguns casos, é possível realizar um pré-tratamento da amostra *in situ* no interior do tubo de grafite como, por exemplo, digestão,

vaporização de concomitantes, etc. Em geral, a adoção dos itens contemplados nas condições STPF é fundamental para o sucesso da análise, uma vez que propicia um aumento da sensibilidade e redução dos índices de interferências[27].

1.3. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea

Quando se deseja determinar vários elementos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em uma mesma amostra ou em diferentes amostras, surge a principal limitação da técnica, a freqüência analítica. Os longos tempos requeridos nos programas de aquecimento e a necessidade de se utilizar diferentes programas de aquecimento para cada analito, aumenta o tempo total das análises[28].

O crescente interesse por métodos analíticos que possibilitem determinações multielementares de elementos em níveis de traço e ultra-traços em diversos tipos de amostras, implicando em maior freqüência analítica e redução de custos, incentivaram as pesquisas no sentido de tornar a espectrometria de absorção atômica capaz de realizar determinações multielementares simultâneas[29].

O desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea (SIMAAS) teve início em 1979 com os trabalhos de Harnly e colaboradores[30]. No entanto, os desenvolvimentos instrumentais se seguiram por vários anos até que no início da década de 1990 foi introduzido comercialmente o primeiro espectrômetro multielementar com capacidade para detecção simultânea. O desenvolvimento deste espectrômetro agregou valor aos espectrômetros monoelementares, além de preservar as características analíticas como alta sensibilidade e limite de detecção, possibilitaram também a determinação de até seis elementos simultaneamente minimizando a principal desvantagem dos equipamentos monoelementares, que é a baixa freqüência analítica.

O sucesso das determinações multielementares por SIMAAS depende do ajuste compromissado de parâmetros (temperatura de pirólise e atomização, modificador químico, tempo de pirólise e diluição da amostra) os quais podem

comprometer severamente a sensibilidade. Quando se trabalha em equipamentos monoelementares todos os parâmetros instrumentais e experimentais são ajustados para um único elemento. Em condições simultâneas, as temperaturas de pirólise são determinadas com base no elemento mais volátil, enquanto as melhores condições de atomização são adotadas em função do analito de menor volatilidade. Analogamente às medidas em ETAAS monoelementar, em determinações multielementares, o uso de modificadores químicos também é, na maioria das vezes, imprescindível. De maneira geral, o emprego das condições STPF é determinante para o sucesso da análise[29].

Dentre os grandes avanços obtidos por meio da modificação química destaca-se o trabalho de Schlemmer e Welz[31], que propõem uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio para aumentar a estabilidade térmica de mais de 21 elementos diferentes. Em decorrência desse fato, a mistura Pd + Mg é denominada modificador químico universal e tem sido amplamente utilizada nas determinações por ETAAS e SIMAAS.

Comparativamente aos instrumentos monoelementares, as aplicações da SIMAAS ainda são limitadas, necessitando ser ampliada para maior número de elementos e maior diversidade de amostras[29]. Existem trabalhos visando a determinação elementar em urina[32,33], soro sanguíneo[34, 35], cabelo[36], bebidas[37], e álcool combustível[38,39]. Ainda não há aplicações da espectrometria de absorção atômica e detecção simultânea na análise de derivados de petróleo. Pôde ser encontrado apenas um trabalho relacionado à determinação de elementos em óleos por espectrometria de absorção atômica com chama e detecção seqüencial rápida[40].

1.4. Preparo de amostras para a determinação de elementos em petróleo e seus derivados

Em geral, as determinações por técnicas espectroscópicas requerem um tratamento prévio das amostras. A escolha de um procedimento de preparo de amostra é crítica para o sucesso das análises e alguns fatores importantes devem ser considerados, tais como, custo, tempo de preparo, contaminação,

perdas do analito e diluição. As técnicas de emissão e absorção são bastante destrutivas, e estão sujeitas as interferências espectrais e não espectrais.

A espectrometria de absorção atômica é a mais seletiva das técnicas. Se compararmos a FAAS com a ETAAS, observa-se que a atomização eletrotérmica oferece uma maior sensibilidade e requer uma pequena fração da amostra para realizar as determinações. Algumas amostras podem ser analisadas diretamente ou após a dissolução ou digestão ácida. Em geral, quando são analisadas diretamente, é possível realizar um pré-tratamento no interior do tubo de grafite, por intermédio de um programa de aquecimento adequado, simplificando o procedimento experimental e minimizando contaminações ou perdas do analitos.

A análise de combustíveis e óleos lubrificantes apresenta algumas dificuldades quando é realizada de maneira direta via métodos espectroscópicos de absorção atômica com chama e emissão atômica. Considerando a nebulização pneumática como o sistema de introdução de amostra mais usual para essas técnicas, a introdução direta pode gerar flutuações do sinal e a redução da sensibilidade. Em alguns casos, o uso de padrões organometálicos é inevitável, porém, propicia um aumento nos custos das análises[41].

Dentre as alternativas propostas para análise de gasolina, óleos lubrificantes e petróleo podemos destacar métodos de calcinação das amostras seguidas de um tratamento com HNO_3. Este procedimento estabelecido por Palus[42] possibilitou a calibração do aparelho com solução analítica de referência e as determinações de Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Pb e Cd foram realizadas por FAAS. Porém, o método oferece desvantagens devido ao longo tempo de preparo da amostra e risco de perdas por volatilização de elementos como Cd, Pb e Zn.

A digestão total da amostra, utilizando forno de microondas, tem se tornado uma grande alternativa para reduzir o teor de carbono presente na matriz. Em geral, a decomposição de materiais orgânicos por via úmida implica no aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Em geral, os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição de amostras orgânicas por via úmida são o HNO_3, H_2SO_4 e $HClO_4$. Estes ácidos podem ser usados individualmente (exceto o

perclórico) ou combinados uns com os outros. São comuns as combinações de HNO_3 ou H_2SO_4 com H_2O_2. Combinando o poder oxidante dos ácidos com temperatura e pressão torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados em formas inorgânicas simples dissolvidas na solução[8].

A decomposição por via úmida também pode ser utilizada para digestão de amostras visando à determinação de nitrogênio, fósforo e enxofre. Entretanto, alguns elementos podem ser perdidos completa ou parcialmente por volatilização caso seja utilizado um sistema aberto. Incluem-se, neste caso, os halogênios, além de antimônio, boro, mercúrio e selênio[43].

Nos procedimentos de análise química, os sistemas geradores de ondas ultra-sônicas são largamente empregados na etapa de preparo de amostras, seja em processos de extração de espécies químicas, dissolução de amostras sólidas ou preparo de emulsões (quando se trabalha com amostras viscosas). Os fundamentos para aplicação do ultra-som nesses processos estão relacionados com as ondas de choques resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, aumentando, na solução, a concentração das espécies presentes no material sob investigação[44]. Curtius e colaboradores têm utilizado procedimentos analíticos assistidos por ultra-som visando o preparo de emulsões e determinação de elementos traço, em diferentes tipos de produtos derivados do petróleo por espectrometria de absorção atômica[4,23,45]. As vantagens atribuídas ao uso de emulsões no preparo de amostras viscosas residem no fato de que não há necessidade de digestão da matéria orgânica ou uso de grandes quantidades de solventes orgânicos. O uso de emulsões pode reduzir o conteúdo de matéria orgânica na solução final para valores abaixo de 5% (m/m). Quando o óleo é disperso em água, a amostra apresenta um comportamento similar ao de uma solução aquosa e o uso de padrões organometálicos para calibração torna-se desnecessário, uma vez que se pode realizar a calibração utilizando padrões inorgânicos aquosos[14].

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de As, Co e Se em gasolina, óleo lubrificante e petróleo por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea (SIMAAS).

3. Parte Experimental

3.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea, modelo SIMAA-6000 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA), equipado com sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman, sistema óptico de separação da radiação constituído de um prisma e uma rede Echelle, tubo de grafite pirolítico com plataforma integrada, aquecimento transversal e detector de estado sólido, constituído de um arranjo contendo 60 fotodinodos. As soluções foram dispensadas no tubo de grafite por meio do auto-amostrador, modelo AS-72 do mesmo fabricante.

O espectrômetro foi operado no modo simultâneo para 3 elementos utilizando lâmpadas de descarga sem eletrodo de As (λ = 193,7 nm, i = 340 mA), Se (λ = 196,0 nm, i = 290 mA) e lâmpada de catodo oco de Co (λ = 242,5 nm, i = 20mA).

Argônio 99,998% v/v (Air Liquid – São Paulo, SP, Brasil) foi utilizado como gás de purga e de proteção do tubo de grafite.

O mapeamento do ultra-som foi realizado a partir de soluções contendo KI e CCl_4, sendo que as soluções resultantes eram colocadas em cubetas de vidro, de caminho ótico de 10 mm e analisadas em um espectrofotômetro 700 S (Fento, São Paulo, SP). As medidas foram realizadas no comprimento de onda de 352 nm.

Para a digestão das amostras de petróleo e óleo lubrificante foi utilizado um forno de microondas com cavidade, modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Áustria).

Na preparação das emulsões, as amostras foram sonicadas empregando um banho ultra-sônico com capacidade para 2 L, modelo 75 D (VWR Scientific Instruments – Aquasonic, E. U. A), com freqüência de 40 KHz e potência de 200 W, equipado com um temporizador, sistema de controle de temperatura e de descarte do líquido do banho.

3.2. Reagentes, solventes e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (18 MΩ cm) obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, E.U.A.).

Ácido Nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição, realizada em sub-destiladores de quartzo (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil).

As soluções analíticas de referência foram preparadas por diluições sucessivas a partir de soluções Tritisol (Merck, Darmstadt, Alemanha) contendo 1000 mg L^{-1} de As (As_2O_3), Co ($CoCl_2$) e Se (SeO_2) em meio de 0,1% (v/v) de HNO_3.

Os modificadores químicos foram preparados a partir de $Pd(NO_3)_2$ e $Mg(NO_3)_2$ (Suprapur, Merck).

Soluções saturadas de CCl_4 (Cinética Química) em água destilada e dissolvidas em 3,0 mol L^{-1} de KI (Haloquímica) foram utilizadas para o mapeamento das ondas produzidas no ultra-som.

Para o preparo das amostras foi utilizado Triton X-100 (Merck, Darmstadt, Alemanha) e hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha). No procedimento de digestão ácida assistida por microondas, utilizou-se peróxido de hidrogênio e ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha).

As amostras de gasolina e óleo lubrificante foram coletadas em diferentes postos de abastecimento de combustíveis, localizados na cidade de São Paulo. As amostras de petróleo foram fornecidas pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3. Procedimento

3.3.1. Descontaminação dos materiais

Em se tratando de um estudo envolvendo a determinação de baixas concentrações de As, Co e Se, foram tomados cuidados especiais para evitar contaminações.

As soluções analíticas de referência foram preparadas em uma capela de fluxo laminar classe 100 (Veco, Campinas, SP).

Toda a vidraria e recipientes para o armazenamento das soluções foram lavados com detergente neutro, posteriormente imersos em solução de HNO_3 10% (v/v) por 24 horas e, somente antes da utilização, esses materiais foram enxaguados com água Milli-Q.

3.3.2. Mapeamento do ultra-som

A energia em um banho ultra-sônico não está uniformemente distribuída, apenas uma pequena fração do líquido contido no interior do banho experimenta os efeitos da cavitação. A intensidade do ultra-som é continuamente atenuada por moléculas presentes no líquido devido às várias forças de coesão que agem no mesmo. O perfil da intensidade ultra-sônica nos banhos depende inteiramente do tipo e da localização dos transdutores[46]. Portanto, ao realizar o preparo das amostras utilizando o procedimento de emulsão foi necessário um estudo prévio de mapeamento do ultra-som com o intuito de obter as melhores condições para sonicação das amostras e facilitar a uniformidade da solução para posterior análise.

A solução utilizada neste procedimento foi preparada a partir de 0,1 mL de CCl_4 colocado em um balão volumétrico de 100 mL, parcialmente preenchido com água Milli-Q. Adicionou-se a esta solução 46,9 g de KI e avolumou-se para 100 mL com água. Um volume de 5 mL desta solução foi pipetado em um tubo de vidro de 10 mL e sonicado por 2 minutos no banho ultra-sônico.

Em uma peça de acrílico com dimensões um pouco maiores que a cavidade do banho (14 cm x 23 cm) foram moldados 15 orifícios de acordo com os diâmetros dos tubos de ensaio (Figura 1). O mapeamento da intensidade do ultra-som foi realizado através da sonicação dos tubos, contendo solução de CCl_4 e KI, em cada uma das posições.

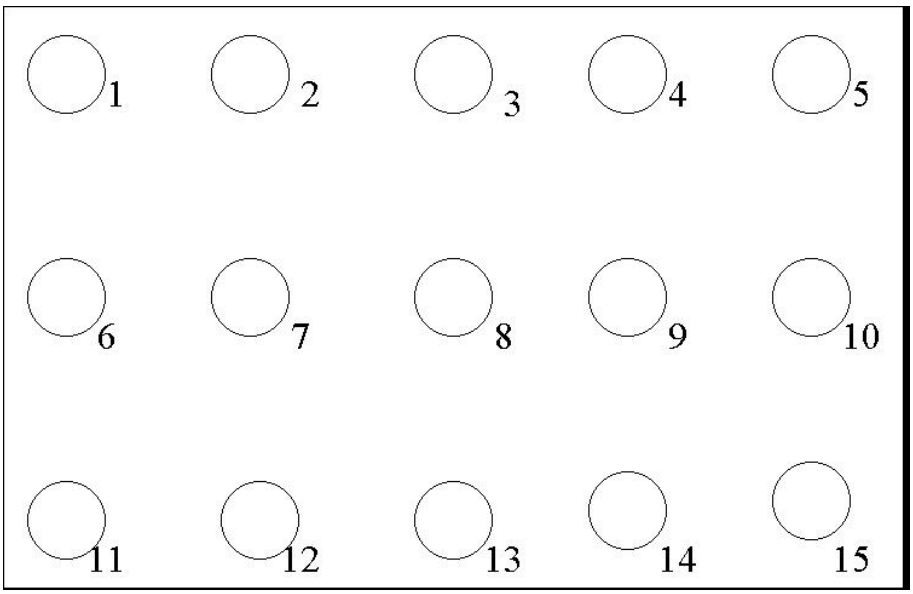


Figura 1: Posições dos tubos no banho para o estudo da distribuição das regiões de maior intensidade da onda ultra-sônica

Além das posições, foi avaliado também o tempo de sonicação em cada uma das posições. As soluções resultantes foram analisadas no espectrofotômetro, em um comprimento de onda de 352 nm, para determinar a quantidade de I_2 formado durante a sonicação.

3.3.3. Obtenção de curvas de pirólise e atomização na presença e ausência da amostra

As curvas de pirólise e atomização foram obtidas simultaneamente para soluções contendo 40 $\mu g\ L^{-1}$ de As (III), 20 $\mu g\ L^{-1}$ de Co (II) e 50 $\mu g\ L^{-1}$ de Se (IV) em 0,1% (v/v) de HNO_3 na ausência e presença de modificador químico. Uma alíquota de 10 μL da mistura contendo 5 μg $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg $Mg(NO_3)_2$ foi co-injetada no interior do tubo de grafite com 10 μL da solução multielementar com o

propósito de verificar a estabilização térmica dos analitos na presença desse modificador químico. As curvas de pirólise foram obtidas fixando-se a temperatura de atomização em 2300 ^{o}C e variando-se a temperatura de pirólise de 200 à 1400 ^{o}C, com incrementos sucessivos de 200 ^{o}C. Para a obtenção das curvas de atomização, fixou-se a melhor temperatura de pirólise e variou-se a de atomização de 2000 ^{o}C à 2400 ^{o}C, com incrementos sucessivos de 100 ^{o}C. O programa de aquecimento utilizado para a otimização das temperaturas está descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Programa de aquecimento para obtenção das curvas de temperatura de pirólise (T_p) e atomização (T_p).

Etapa	**T(^{o}C)**	**Rampa (s)**	**Patamar(s)**	**Fluxo de Ar (mL min^{-1})**	**Leitura**
Secagem 1	110	20	10	250	Não
Secagem 2	130	5	20	250	Não
Pirólise*	T_p	15	15	250	Não
Atomização**	T_a	0	5	0	Sim
Limpeza	2600	1	5	250	Não

* Tp = Temperatura de pirólise; ** Ta = Temperatura de atomização;

Com o intuito de otimizar os programas de aquecimento na presença das amostras, também foram obtidas curvas de pirólise e atomização para as emulsões de gasolina, petróleo e para os digeridos de óleo lubrificante.

3.3.4. Preparação das emulsões

As emulsões foram preparadas em tubos de vidro do tipo pirex® de 10 mL de volume. As variações nas concentrações dos componentes (amostra, surfactante e ácido) presentes em cada emulsão foram avaliadas com o intuito de obter as melhores condições de preparo das amostras. Para isso avaliaram-se concentrações entre 1 – 20% (v/v) de gasolina, fixando a concentração dos

demais reagentes em 8% (v/v) de Triton X-100 e 20 % (v/v) de HNO_3. Em seguida, fixou-se a melhor concentração de gasolina e variou a porcentagem de surfactante em uma faixa de concentração entre 2 – 8 % (v/v). Posteriormente, verificou-se a influência da acidez variando-se a concentração de HNO_3 entre 0 – 20% (v/v). Para cada estudo foi adicionada solução analítica de referência contendo 40 $\mu g\ L^{-1}$ de As (III) + 20 $\mu g\ L^{-1}$ de Co (II) + 50 $\mu g\ L^{-1}$ de Se (IV), diluindo a mistura final com água milli-Q até 10 mL. As soluções foram sonicadas por 2 minutos para proporcionar melhor homogeneidade e facilitar a extração dos analitos.

Devido às dificuldades encontradas para a preparação das emulsões diretamente do petróleo, o mesmo teve que ser previamente dissolvido em hexano. Para isso foi feito um estudo para avaliar a melhor concentração de hexano utilizada para a dissolução inicial do petróleo. Para massas de 0,1 g de petróleo variou-se a porcentagem de hexano entre 1 - 7% (v/v), a concentração de Triton X-100 foi mantida em 7 % (v/v). Em seguida, fixou-se a melhor concentração de hexano e variou-se a porcentagem de surfactante em uma faixa de concentração entre 1 – 10 % (v/v). Nesse estudo, a concentração de ácido nítrico foi mantida constante em 0,1% v/v. Para cada caso foi adicionada solução multielementar contendo 40 $\mu g\ L^{-1}$ de As (III) + 20 $\mu g\ L^{-1}$ de Co (II) + 50 $\mu g\ L^{-1}$ de Se (IV), diluindo a mistura final com água Milli-Q até 10 mL.

3.3.5. Digestão das amostras

As amostras de petróleo e óleo lubrificante foram digeridas em forno de microondas com cavidade, utilizando 0,1 g de amostra + 4 mL de ácido nítrico + 2 mL de H_2O_2 + 2 mL de água Milli-Q. Após a digestão e resfriamento dos frascos à temperatura ambiente, as amostras foram diluídas com água Milli-Q até completar 10 mL de solução. O programa de aquecimento utilizado para o forno de microondas está descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Programa de aquecimento para digestão ácida assistida por microondas das amostras de petróleo e óleo lubrificante.

Etapa	Temperatura (^oC)	Rampa (min)	Patamar (min)	Exaustão
1	80	05	02	1
2	140	05	05	1
3	190	10	35	1
4	-	-	20	2

3.3.6. Determinação simultânea de As, Co e Se nas amostras por SIMAAS

As determinações de As, Co e Se em gasolina, petróleo e óleo foram realizadas após a obtenção da melhor condição para calibração do equipamento, utilizando emulsões e digestões como os procedimentos de preparo das amostras. Os testes de adição e recuperação, determinação dos limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) e massa característica para cada elemento foram calculados em cada metodologia.

3.3.6.1. Amostras de gasolina

Para avaliar efeitos de interferência foram preparadas curvas de calibração contendo As (20 – 80 µg L^{-1}) + Co (8 – 32 µg L^{-1}) + Se (20 – 80 µg L^{-1}) na presença do modificador químico 5 µg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 µg de $Mg(NO_3)_2$ em três diferentes meios: 2% (v/v) de HNO_3, 6% (v/v) de Triton X-100 + 2% (v/v) de HNO_3 e 5% (m/v) de gasolina + 6% (v/v) de Triton X-100 + 2% (v/v) de HNO_3. Água Milli-Q era adicionada a estas misturas até um volume de 10 mL. Após a adição dos reagentes cada solução analítica foi submetida a sonicação por um período de 2 minutos.

Cinco amostras de gasolina foram preparadas seguindo o mesmo critério anteriormente descrito [5% (v/v) de gasolina + 6% (v/v) de Triton X-100 + 2% (v/v)

de HNO_3], sem e com adição de 40 μg L^{-1} de As (III) + 20 μg L^{-1} de Co (II) + 50 μg L^{-1} de Se (IV), diluindo a mistura final com água Milli-Q até 10 mL.

3.3.6.2. Amostras de petróleo

Para avaliar efeitos de interferência foram preparadas curvas de calibração contendo As (20 – 80 μg L^{-1}) + Co (8 – 32 μg L^{-1}) + Se (20 – 100 μg L^{-1}) na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$ em três diferentes meios: 0,1% (v/v) de HNO_3; 0,1% (v/v) de HNO_3 + 5% (v/v) de Hexano + 7% (v/v) de Triton X-100; em 0,1 g de petróleo + 0,1% (v/v) de HNO_3 + 5% (v/v) de Hexano + 7% (v/v) de Triton X-100. Água Milli-Q era adicionada a estas misturas até um volume de 10 mL. Após a adição dos reagentes cada solução analítica foi submetida à sonicação por um período de 2 minutos. As curvas de calibração foram obtidas em presença de amostra de petróleo digerida, utilizando o modificador químico Pd – Mg.

Para avaliar a interferência de sulfato, foram adicionadas 2,5 g L^{-1} de Na_2SO_4 nas amostras de petróleo digerido e na emulsão. Nesse caso, além da mistura contendo 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$, a mistura de 20 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 10 μg de $Mg(NO_3)_2$ foi também avaliada como modificador químico.

Quatro amostras de petróleo foram preparadas seguindo o mesmo critério anteriormente descrito [0,1 g de petróleo + 500 μL de hexano + 6% (v/v) de Triton X-100 + 1% (v/v) de HNO_3], sem e com adição de 40 μg L^{-1} de As (III) + 20 μg L^{-1} de Co (II) + 50 μg L^{-1} de Se (IV), diluindo a mistura final com água Milli-Q até 10 mL.

3.3.6.3. Amostras de óleo lubrificante

As amostras de óleo foram digeridas usando o programa de aquecimento descrito na Tabela 2.

Uma alíquota de solução multielementar de As (20 μg L^{-1}) + Co (10 μg L^{-1}) + Se (20 μg L^{-1}) foi adicionada aos digeridos para avaliar a recuperação na

presença do modificador químico contendo 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

4. Resultados e Discussões

4.1. Mapeamento do ultra-som

Os efeitos químicos provocados pelos ultra-sons ocorrem devido ao fenômeno da cavitação, que é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas ultra-sônicas de baixa freqüência (< 1 MHz). As ondas ultra-sônicas se propagam através de um líquido em ciclos alternados de compressão e expansão, porém, caso a onda acústica tenha pressão suficientemente alta, pode vencer as forças intermoleculares num ponto do líquido, criando uma cavidade para a qual podem se difundir, durante a etapa de expansão, os gases e vapores presentes no líquido. Na etapa de compressão os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando em aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso. O colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas (5200 K) e pressões da ordem de centenas de atmosferas. As altas temperaturas e pressões geradas permitem a formação de radicais livres e outros compostos[46,47].

A energia de um banho ultra-sônico não está uniformemente distribuída. Apenas uma pequena fração do líquido próximo às vizinhanças do transdutor experimenta os efeitos sonoquímicos com maior intensidade.

Para viabilizar procedimentos de preparo de amostra baseados no efeito da cavitação é aconselhável realizar um mapeamento do banho ultra-sônico para determinar onde se concentram as regiões de maior intensidade das ondas. Além disso, a sonicação em uma região específica do banho melhora a precisão do preparo da amostra, influenciando no resultado final.

As regiões de intensidade das ondas no banho foram determinadas pela formação de I_2 a partir de uma solução contendo 3 mol L^{-1} de KI diluídos em uma solução saturada de CCl_4. O aparecimento da coloração amarela, devido à

formação de I_2, se deve à formação e colapso das bolhas de cavitação, formadas ao sonicar esta solução.

É importante ressaltar que, a velocidade de formação de I_2 a partir de uma solução de KI pode ser aumentada na presença de pequenas quantidades de CCl_4, devido à geração sonoquímica de radicais a partir do haloalcano, o qual libera o I_2 mais rapidamente[48]. Após a sonicação, o I_2 é determinado qualitativamente em um espectrofotômetro de absorção molecular. Os resultados obtidos estão indicados na Figura 2.

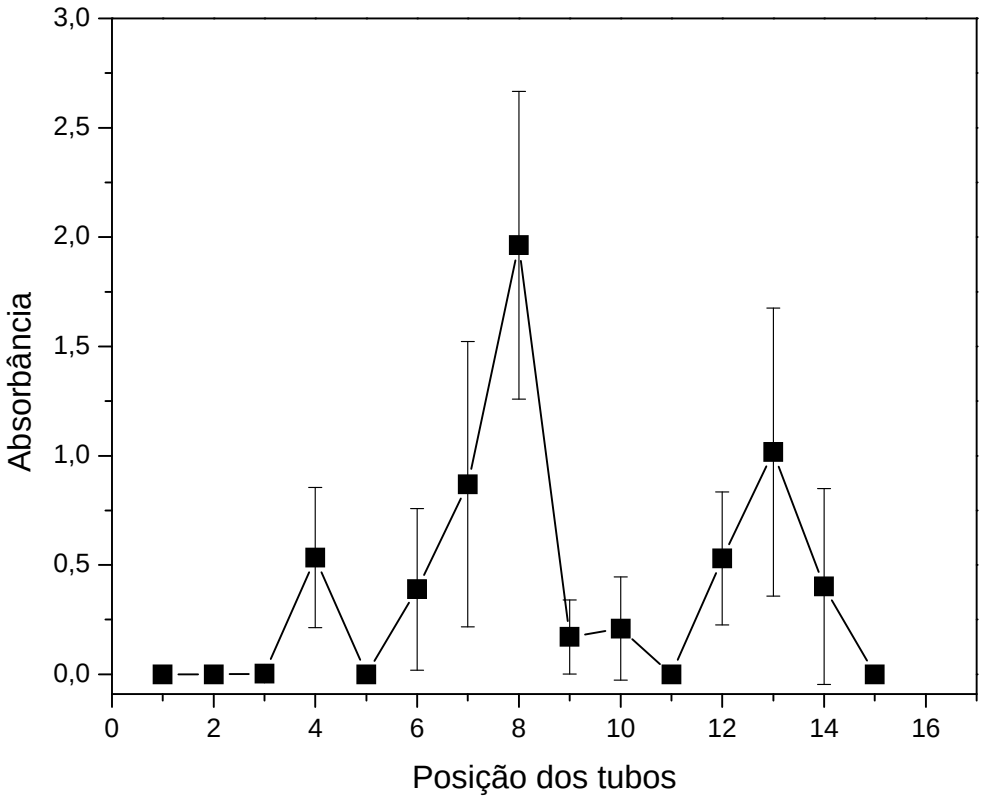


Figura 2: Absorbância da solução contendo I_2 para cada posição localizada na cavidade do ultra-som (n=3).

Nota-se que não há uma distribuição uniforme do campo ultra-sônico, pois em algumas regiões a intensidade sonoquímica é maior do que em outras posições. Isto se deve ao fato de que, a presença de mais de um transdutor no banho propicia o surgimento de diferentes regiões do campo ultra-sônico. Em

regiões próximas aos transdutores (posições 4, 6, 7, 8, 12, 13 e 14) tem-se maior intensidade sonoquímica do que em posições distantes destes, indicando, assim, as regiões onde o fenômeno de cavitação foi mais intenso.

O nível de água no interior do banho foram avaliados entre 1 e 2 L, obtendo-se melhores resultados quando foi atingida a capacidade máxima do banho (2 L). A adição de 0,2 % (v/v) de Triton X-100 à água contida no interior do banho possibilitou uma melhora nos resultados e, portanto, foi empregada em todas as determinações.

O tempo de sonicação da solução (Figura 3) foi avaliado na posição onde se observou a maior intensidade do fenômeno de cavitação (posição 8). Os resultados indicam uma pequena variação entre os intervalos de tempo de 1 e 2 minutos. No entanto, considerando a maior intensidade do sinal, escolheu-se 2 minutos como o tempo ideal para sonicação da solução.

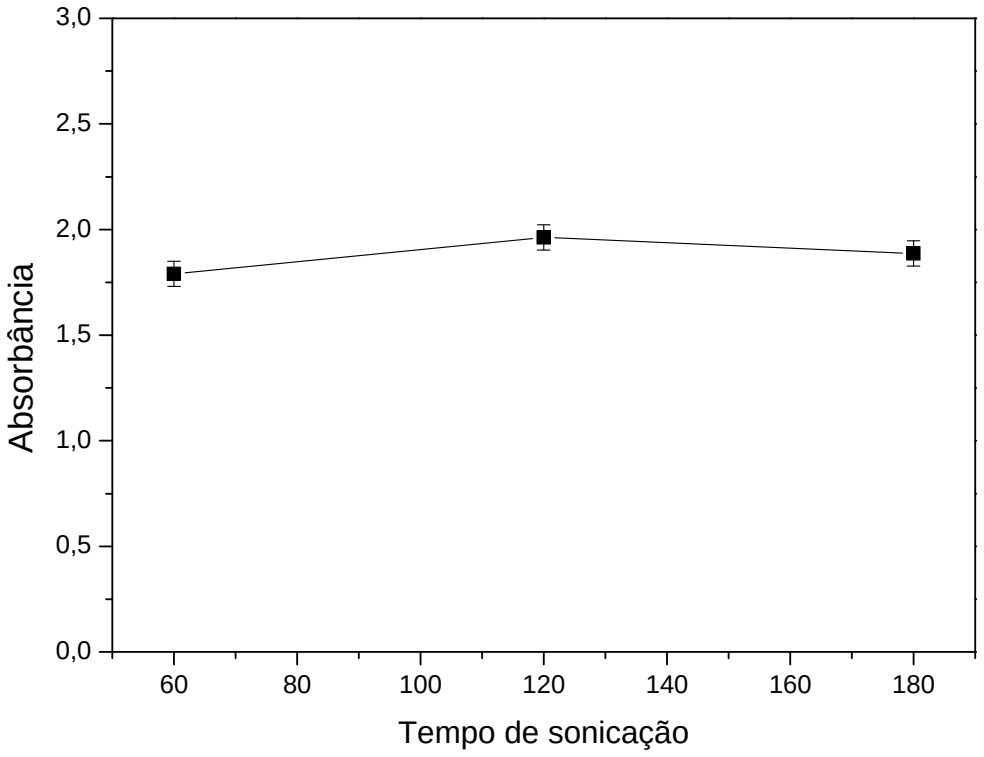


Figura 3: Absorbância em função do tempo de sonicação (n=3).

Os resultados apresentados na figura 3 revelam que, em soluções onde o tempo de exposição às ondas ultra-sônicas é maior, há um aumento de intensidade devido à quantidade de I_2 formado. Mas, este efeito poderá ser reduzido se ocorrer à volatilização ou oxidação do I_2 formado durante a reação[48]. Pode-se considerar que esse processo ocorreu quando a solução foi submetida a 180 min. de sonicação, justificando a pequena queda no sinal de absorbância nesse ponto.

Baseado nos resultados descritos anteriormente, foram estabelecidas etapas em que, a cada adição de reagente, havia a sonicação das soluções na região central do banho por um intervalo de tempo de 2 minutos. Portanto, por meio deste procedimento foi possível aumentar a estabilidade das emulsões por um intervalo de tempo maior.

4.2. Estudo do comportamento térmico das soluções aquosas

Em ETAAS a otimização do programa de aquecimento é uma das tarefas mais importantes. É nessa etapa da metodologia que se procura a melhor temperatura de pirólise e de atomização, bem como os melhores tempos de duração de cada uma das etapas. Na pirólise busca-se a melhor temperatura para eliminar a maior quantidade possível da matriz sem volatilizar o analito[49]. Em uma determinação simultânea essa tarefa torna-se mais importante ainda, o programa de aquecimento deve ser otimizado não para um, mas para dois ou até seis elementos. Buscar uma condição de compromisso para determinação simultânea em SIMAAS não é uma tarefa fácil. Em geral, os elementos possuem volatilidades diferentes, tornando-se necessário o ajuste compromissado de parâmetros como temperatura de pirólise e atomização, que podem comprometer a sensibilidade do método. Portanto, as características térmicas de todos os elementos de interesse devem ser respeitadas. A temperatura de pirólise e atomização é escolhida para que se obtenha a melhor condição para a determinação multielementar, mesmo que sejam diferentes daquelas utilizadas nos procedimentos monoelementares.

As curvas de temperatura de pirólise e atomização foram obtidas simultaneamente para As, Co e Se em meio de 0,1 % (v/v) de HNO_3 (Figura 4).

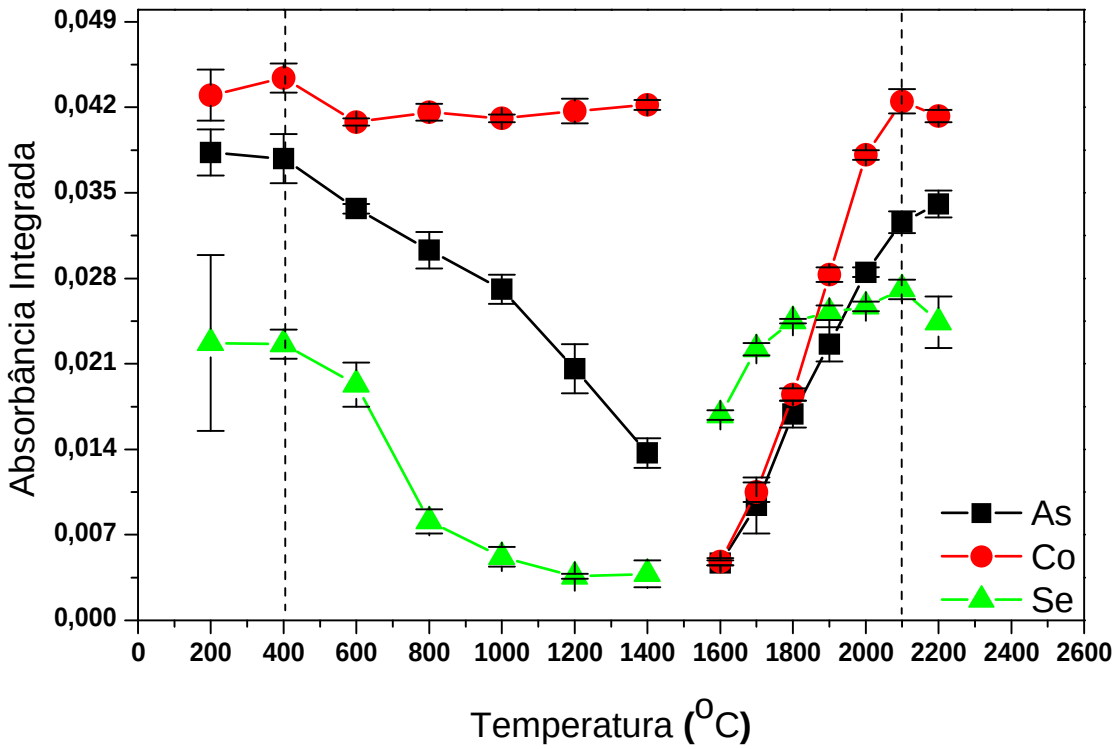


Figura 4: Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se em 0,1% v/v HNO_3, na ausência de modificador químico. (T_a = 2300 °C durante o estudo da pirólise, T_p = 400 °C durante o estudo da atomização)

Como se trata de uma determinação simultânea a escolha da temperatura de pirólise dever ser feita com base no elemento mais volátil. No caso do Se, a 400 °C inicia-se a redução do sinal analítico, chegando a valores de absorbância próximos a 0,005, quando a temperatura de pirólise é de 1400 °C. É importante frisar que 400 °C é uma temperatura relativamente baixa para vaporizar alguns compostos inorgânicos que podem estar presentes na matriz. Nesse caso, o emprego de modificador químico é uma condição essencial para aumentar a estabilidade térmica do Se tanto em solução aquosa como na amostra, facilitando a eliminação dos concomitantes e minimizando interferências na fase vapor[49,50].

Além de estabilizar termicamente os analitos, os modificadores químicos também auxiliam na formação de precursores atômicos que aumentam a eficiência de atomização.

As curvas de pirólise e atomização com o modificador químico estão apresentadas na Figura 5.

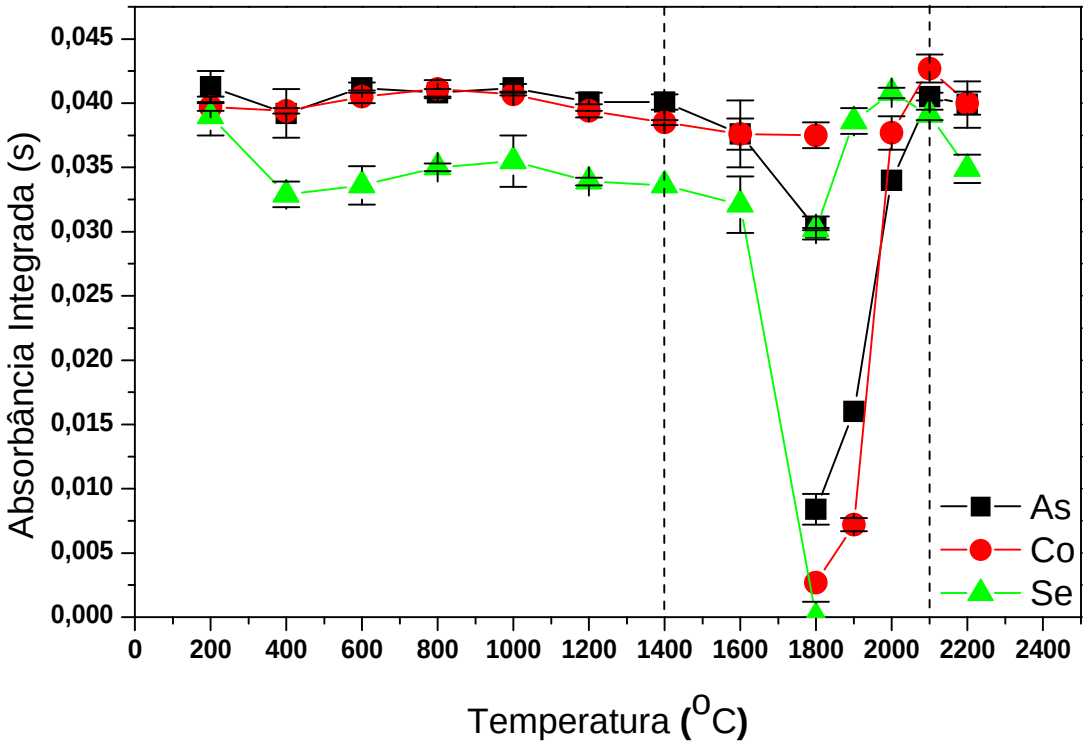


Figura 5: Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se em 0,1% v/v HNO_3, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$. (T_a = 2300 °C durante a etapa de pirólise, T_p = 1400 °C durante a etapa de atomização)

A partir dos resultados apresentados na Figura 5, verifica-se que o uso do modificador químico aumentou a estabilidade térmica para todos os elementos, possibilitando uma temperatura de pirólise de até 1800 °C para o Co. O mecanismo de estabilização térmica devido à presença do modificador químico

universal foi estudado por Qiao e colaboradores[51], indicando que o elemento de interesse sofre uma dissolução no Pd fundido e pode se combinar quimicamente com este formando compostos intermetálicos. A etapa limitante desse processo de estabilização é a difusão do analito a partir das gotículas de Pd durante a atomização. Nesse caso, o papel do Mg é promover a formação de pequenas gotículas de Pd, favorecendo a difusão do analito e, conseqüentemente, a atomização.

Para a seleção da temperatura de atomização é necessário observar o elemento que possui a menor volatilidade, uma vez que o tempo de aparecimento do sinal é diferente para cada elemento. O aumento gradual da temperatura propiciou sinais de absorbância integrada com intensidades maiores até 2100 ^{o}C, sendo esta a temperatura ótima de atomização. Após essa temperatura houve redução dos sinais de Co e Se. Como a medida de absorbância é feita com base na área de pico, maiores taxas de aquecimento implicam em picos mais finos e, conseqüentemente, menores áreas de absorbância.

As curvas de temperatura de pirólise e atomização em meio aquoso não garantem que o programa de aquecimento esteja otimizado, elas apenas servem como uma avaliação preliminar sobre o comportamento eletrotérmico dos elementos. Por isso, é importante observar o comportamento térmico dos elementos de interesse na presença da amostra.

As curvas de temperatura de pirólise e atomização na presença das emulsões das amostras de gasolina e petróleo estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Em presença de gasolina, adotou-se 1400 ^{o}C como temperatura máxima de pirólise e 2300 ^{o}C como temperatura de atomização. A presença dos concomitantes não alterou a temperatura de pirólise dos elementos. No entanto, ocorreu um aumento de 200 ^{o}C na temperatura de atomização do As e Co, em comparação com a solução aquosa (Figura 5). Um dos fatores que podem estar relacionados a esse aumento na temperatura de atomização é a formação de compostos mais refratários com As e Co, dificultando a sua volatilização e atomização.

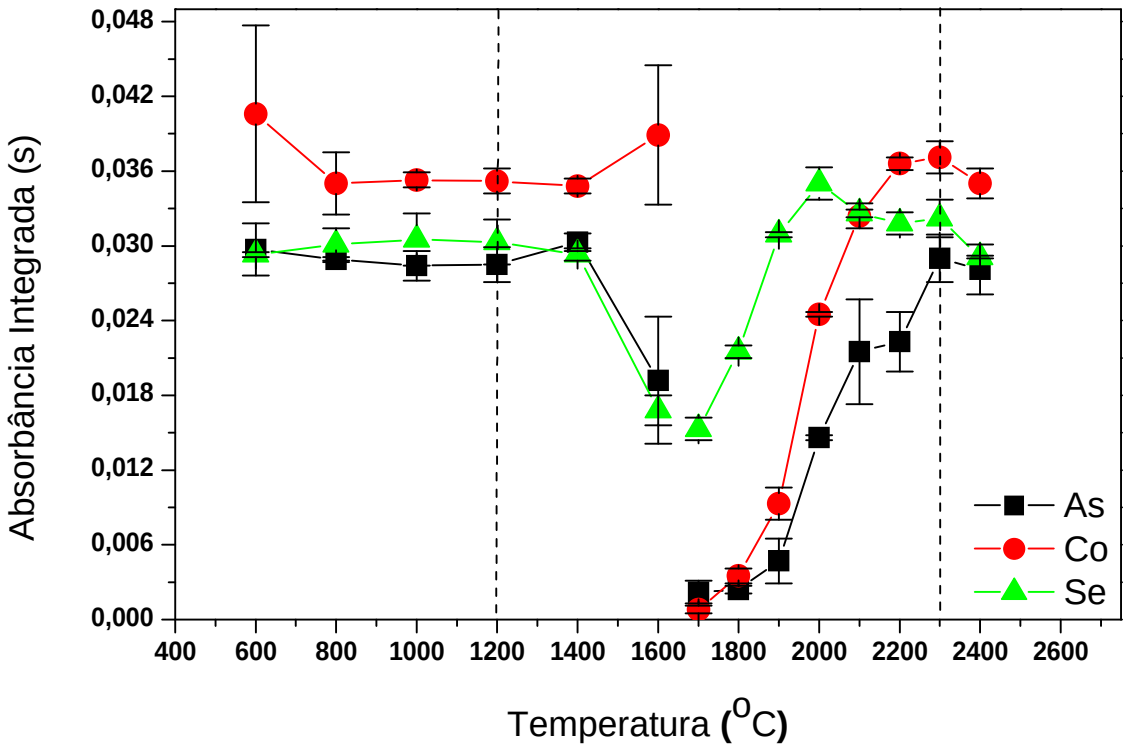


Figura 6: Curvas de temperatura de pirólise e atomização em emulsão de gasolina com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$. (T_a = 2300 °C durante a etapa de pirólise, T_p = 1400 °C durante a etapa de atomização).

Para as amostras de petróleo (Figura 7) os sinais de absorbância integrada de Se são constantes até 1400 °C; após essa temperatura ocorreu uma redução significativa da intensidade do sinal analítico devido a volatilização de espécies de selênio. As estabilidades térmicas de As e Co permaneceram constantes até 1600 °C, diferentemente do comportamento do Se na presença de gasolina.

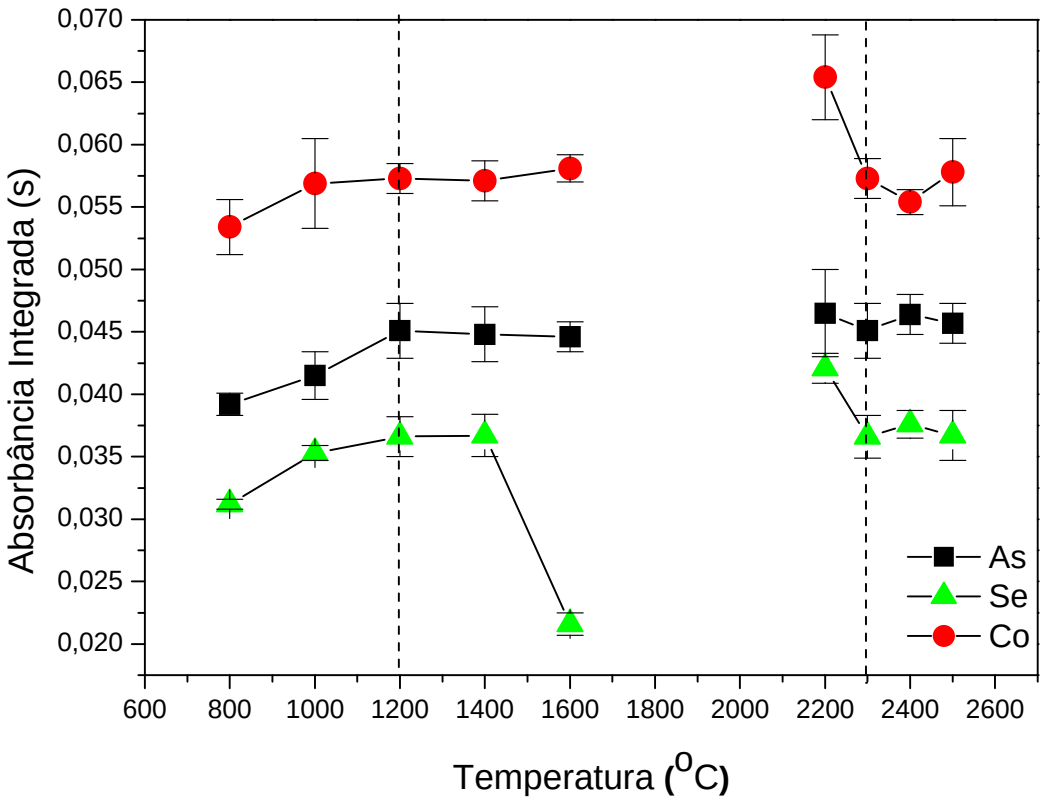


Figura 7: Curvas de temperatura de pirólise e atomização em emulsão de petróleo com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$. (T_a = 2300 °C durante a etapa de pirólise, T_p = 1400 °C durante a etapa de atomização).

Esse fato pode estar associado à formação de compostos estáveis de arsênio e cobalto com a matriz do petróleo.

A temperatura de atomização adotada foi 2300 °C. A temperatura de 2200 °C não foi adotada devido aos longos tempos de aparecimento e irregularidades observadas nos sinais de absorbância, que refletiram nos piores desvios padrões, principalmente para As e Co (Figura 7).

As curvas de pirólise e atomização de óleo lubrificante foram obtidas para as amostras digeridas (Figura 8).

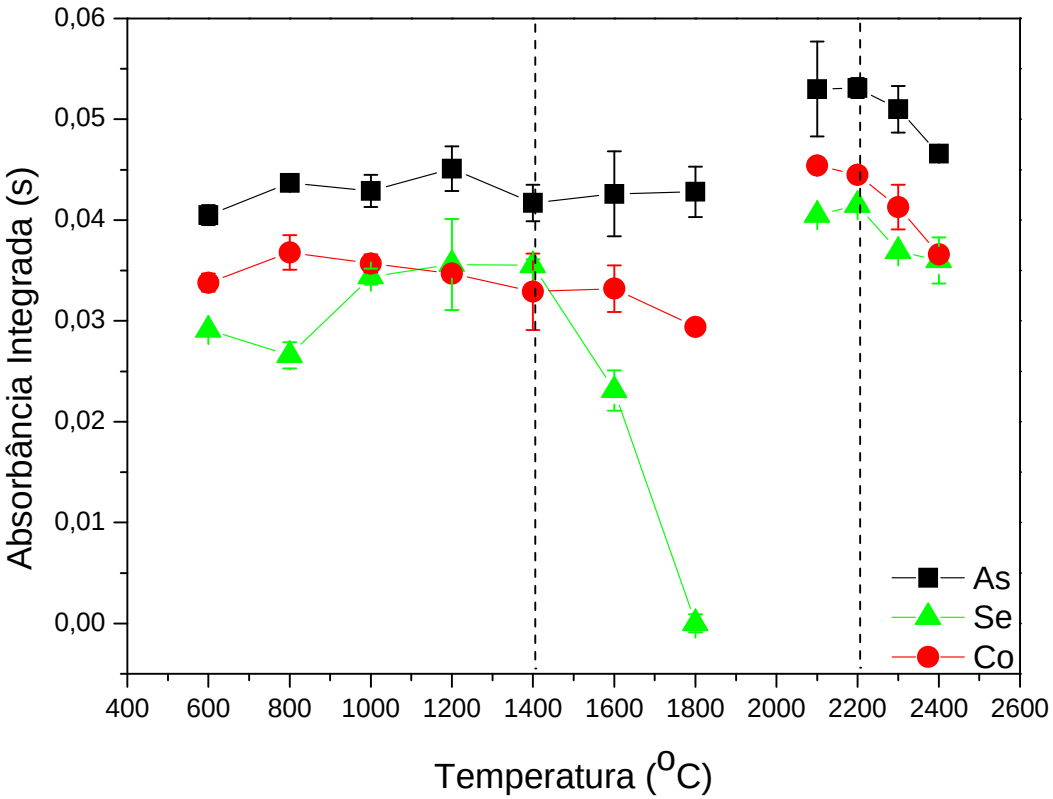


Figura 8: Curvas de temperatura de pirólise e atomização em meio de soluções digeridas de óleo lubrificante com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$. (T_a = 2300 °C durante a etapa de pirólise, T_p = 1400 °C durante a etapa de atomização).

As curvas de temperatura de pirólise e atomização, apresentadas na figura 8, apresentaram comportamentos similares àqueles observados para as amostras de petróleo. Por isso, a temperatura máxima de pirólise adotada foi de 1400 °C e de atomização 2300 °C.

4.3. Otimização das emulsões

As emulsões possuem uma ampla aplicação em diferentes áreas da química analítica devido à possibilidade de se realizar a pré-concentração do elemento de interesse, o baixo custo dos procedimentos de preparo de amostra e serem aplicáveis a diferentes tipos de amostras. Para a obtenção destes agregados é necessário utilizar substâncias que possuem características anfifílicas. Os surfactantes possuem estas características devido a sua estrutura ser constituída por uma parte polar, que pode interagir com a fase aquosa e uma cauda apolar que interage com a fase orgânica. Quando os monômeros estão dispersos em um meio ao qual contém duas substâncias imiscíveis, a ação do surfactante auxilia na redução da tensão interfacial entre ambos e propicia a emulsificação destes dois líquidos[52].

Para a obtenção de uma emulsão metaestável é necessário que se avalie sua composição de forma a obter a melhor resposta analítica possível. Sendo assim, foram avaliadas as concentrações de cada componente da emulsão e os resultados estão apresentados a seguir.

4.3.1. Otimizações das emulsões contendo gasolina

As emulsões preparadas a partir de 5 diferentes marcas de gasolina foram avaliadas em concentrações de 1 a 20% (v/v) de amostra. Acima de 7,5 % (v/v) de amostra ocorria um rápido processo de separação entre as fases orgânica e aquosa, dificultando a amostragem da solução. Portanto, foram analisadas e avaliadas apenas soluções contendo concentrações iguais ou inferiores a 7,5% (v/v) de amostra (Figura 9).

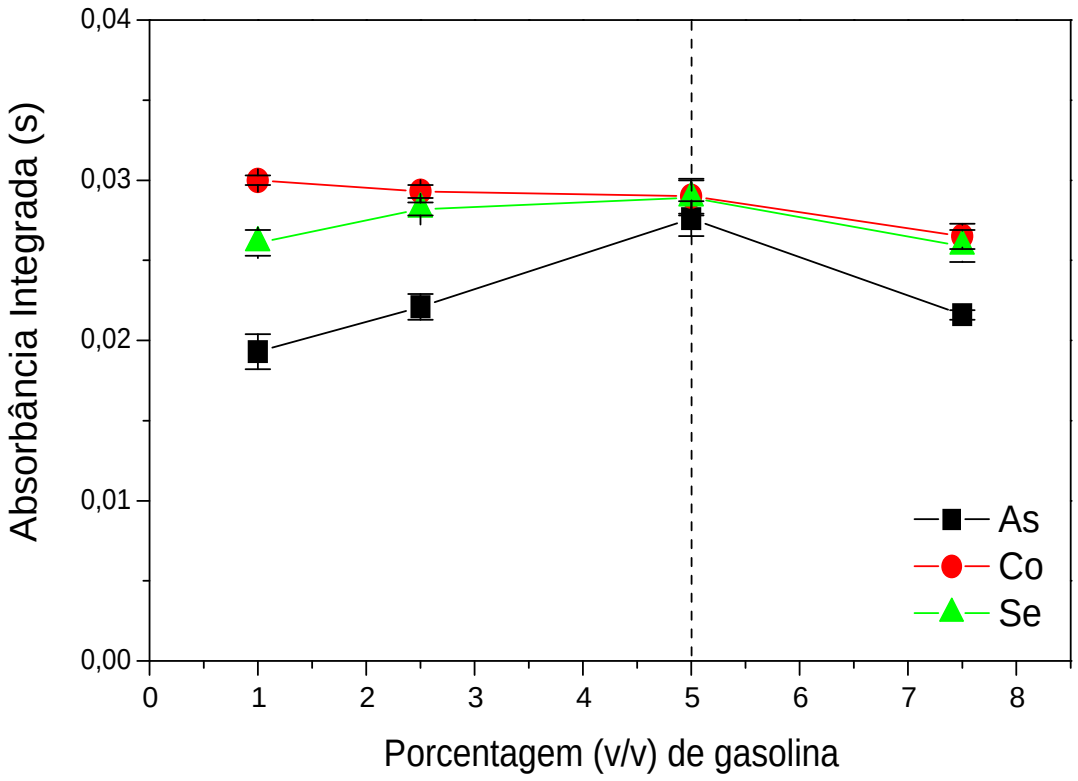


Figura 9: Variação do sinal de absorbância com a porcentagem de gasolina presente na emulsão, com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

Na figura 9 pode-se observar que para concentrações de gasolina superiores a 5% (v/v) ocorreu um decréscimo no sinal de absorbância de todos os elementos, sendo mais acentuado para o As. Essa queda nos sinais de absorbância pode estar relacionada à instabilidade da emulsão, acentuada com a separação de fases, observada acima de 7,5 % (v/v) de gasolina.

O efeito da concentração de Triton X-100 foi avaliado em soluções contendo de 1,5 a 7 % (v/v) deste surfactante, mantendo-se fixa as concentrações de gasolina 5% (v/v) e ácido nítrico 7% (v/v), como mostrado na Figura 10.

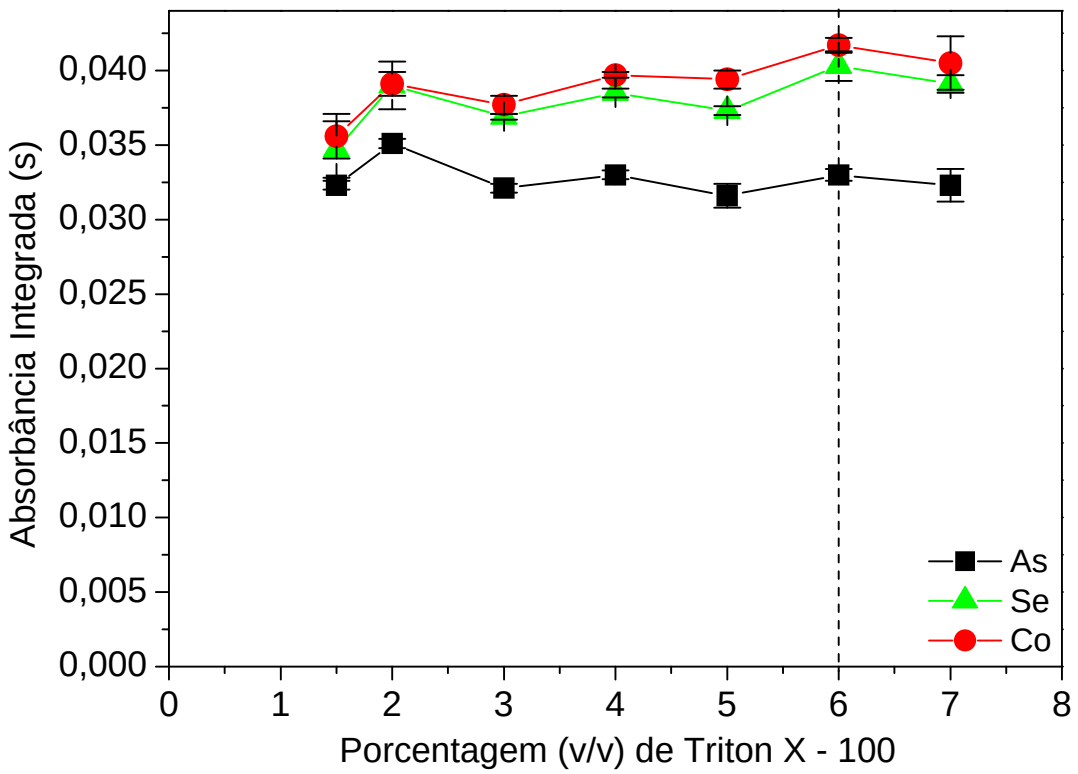


Figura 10: Variação do sinal de absorbância com a porcentagem de Triton X-100 presente na emulsão, com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

Apesar das pequenas variações apresentadas em termos dos sinais de absorbância, as emulsões preparadas entre 1,5 e 4% (v/v) de surfactante permaneciam estáveis por um pequeno intervalo de tempo, sendo necessário realizar a homogeneização da solução antes da amostragem. Em soluções contendo uma porcentagem de Triton X-100 maior ou igual a 5 % (v/v) havia uma maior estabilidade, dispensando a homogeneização constante. Além disso, a partir de 6% (v/v) de surfactante houve um pequeno aumento na intensidade do sinal analítico para Se e Co. Por esse motivo, adotou-se 6% (v/v) como a melhor concentração de surfactante para preparar as emulsões.

Foi estudada a influência da concentração de ácido nítrico sobre os sinais de absorbância dos analitos (Figura 11), sendo que a concentração de gasolina e de Triton X – 100 foram fixadas em 5 % (v/v) e 6 % (v/v), respectivamente.

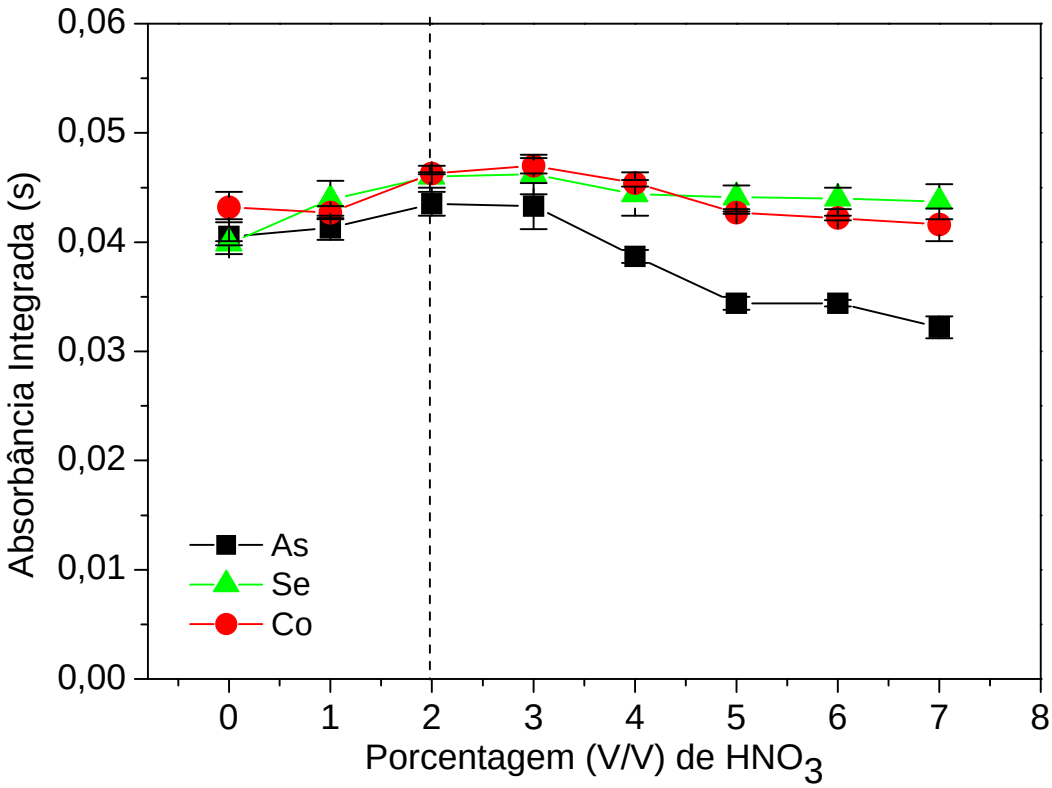


Figura 11: Variação do sinal de absorbância com a porcentagem de ácido nítrico presente na emulsão, com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

O aumento da porcentagem de HNO_3 melhorou a resposta analítica. Porém, em condições onde havia um teor ácido elevado, o efeito de supressão do sinal foi maior para As. Devido a estas condições, optou-se por preparar as amostras em 2% (v/v) de teor ácido.

4.3.2. Otimizações das emulsões contendo petróleo

Devido à alta viscosidade do petróleo foi necessário utilizar um solvente orgânico para realizar a dissolução das amostras e facilitar a emulsificação das mesmas. Portanto, um estudo de diferentes porcentagens de hexano foi realizado na etapa de dissolução das amostras. A avaliação deste experimento considerou a concentração mínima de solvente necessária para diluir totalmente as amostras e a resposta analítica obtida ao variar o teor de hexano na solução (Figura 12).

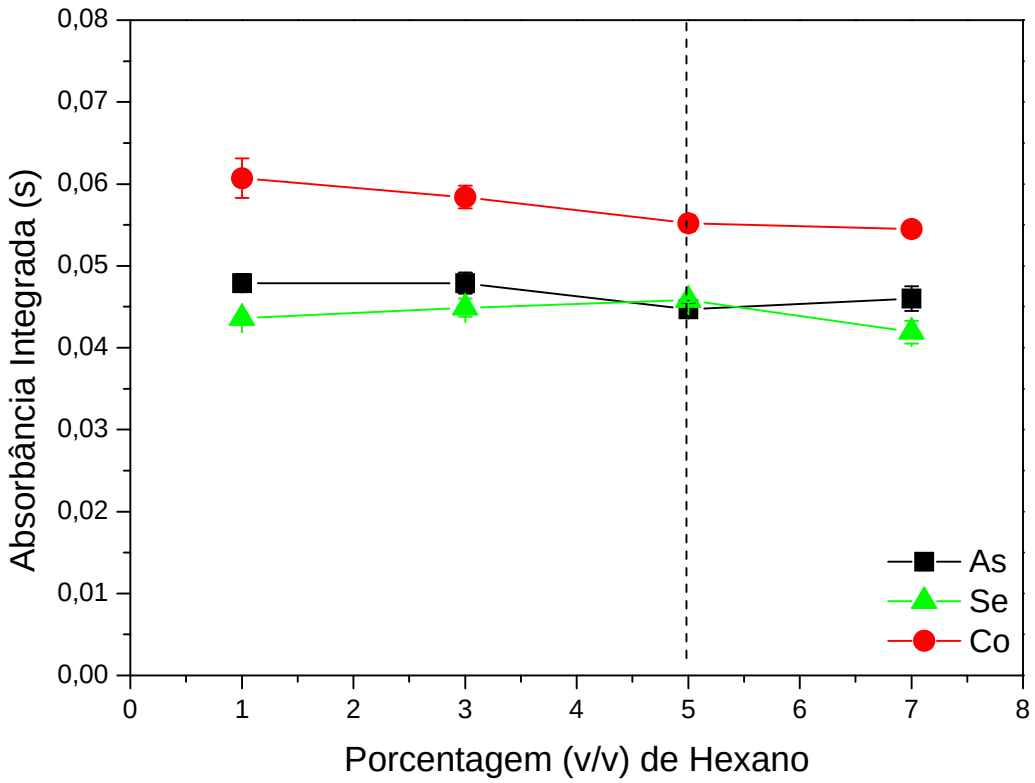


Figura 12: Variação do sinal de absorbância com a porcentagem de hexano para diluição de petróleo, com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

Amostras de petróleo diluídas com 3% (v/v) de hexano apresentavam um resíduo no interior do tubo de vidro, indicando uma solubilização parcial. Porém, para uma quantidade de hexano superior a 3% (v/v) não foi observado nenhum resíduo de petróleo presente nas paredes do tubo. Portanto, a melhor concentração de hexano para solubilizar completamente o petróleo e não comprometer os resultados posteriores da preparação da emulsão foi 5% (v/v).

A avaliação do teor de surfactante presente na emulsão foi estabelecida a partir de uma faixa de concentração entre 1 e 10% (v/v) (Figura 13).

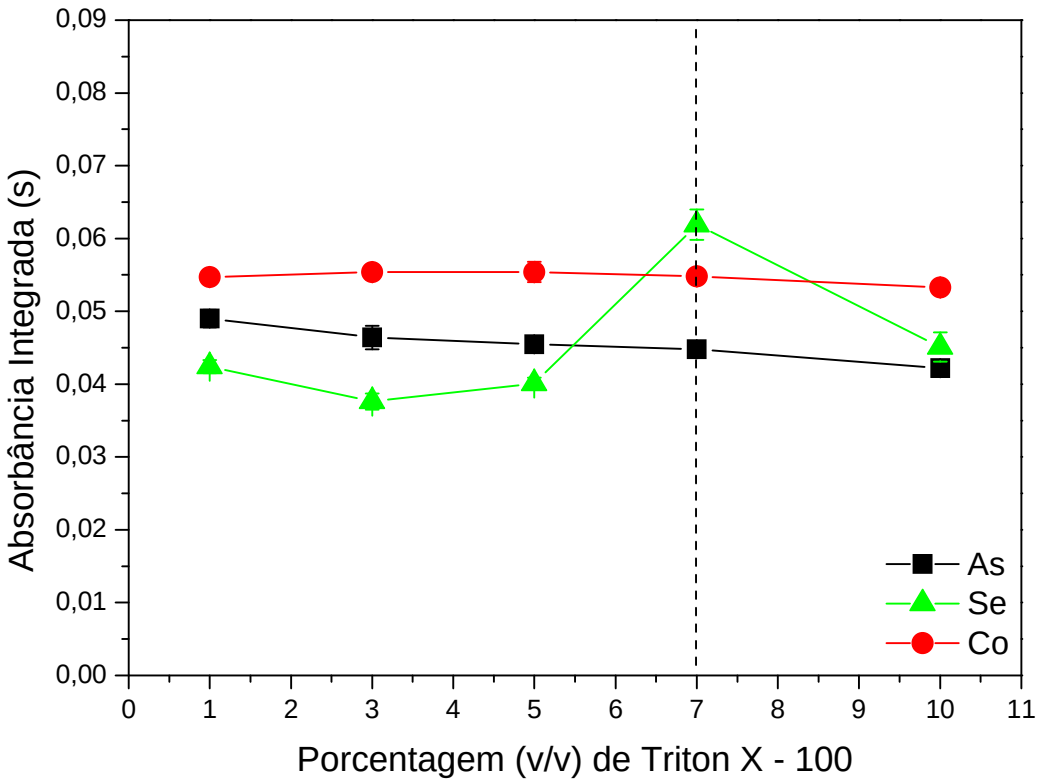


Figura 13: Variação do sinal de absorbância com a porcentagem de Triton X-100 presente na emulsão de petróleo, com adição de 40 μg L^{-1} de As, 20 μg L^{-1} de Co e 50 μg L^{-1} de Se, na presença do modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

De modo semelhante ao que foi observado para as emulsões de gasolina, nas emulsões de petróleo contendo concentrações inferiores a 5% (v/v) de Triton

X-100 era necessário realizar a homogeneização das soluções antes da análise, pois a separação entre as fases ocorria muito rapidamente. Desconsiderando esse fato, pode se verificar que não ocorreu mudanças significativas nos sinais analíticos de As e Co. No entanto, o efeito do surfactante foi mais pronunciado para o Se, em que pode ser observado aumento significativo no sinal analítico de absorbância acima de 5% (v/v), com decréscimo para maiores concentrações do surfactante, como pode ser observado na Figura 13. Sendo assim, estabeleceu-se a concentração de 7%(v/v) como a melhor para o preparo das amostras de petróleo.

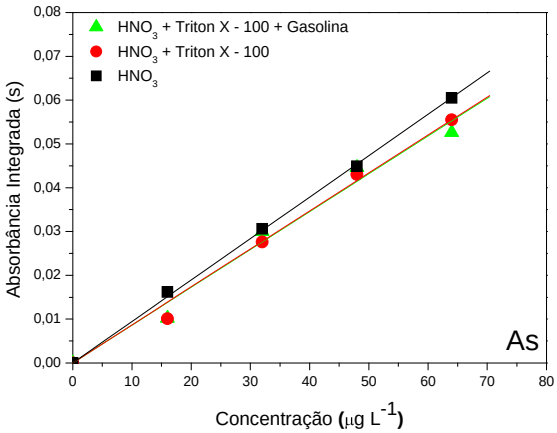
Ao variar o teor ácido (0 a 2% v/v) nas amostras não foram observadas mudanças significativas nas intensidades dos sinais analíticos. Porém, para prevenir um possível efeito de adsorção dos analitos nas paredes do tubo, utilizaram-se soluções contendo 1% (v/v) de ácido nítrico.

4.4. Calibração do equipamento

Um método instrumental de análise requer a calibração do equipamento antes de proceder à medida analítica. Uma forma de identificar a existência de interferências no desenvolvimento de um método analítico é construir curvas analíticas de calibração em meio aquoso e em meio da amostra e comparar os coeficientes angulares e de correlação linear dos segmentos das retas obtidas para cada analito. Portanto, na determinação de As, Co e Se em amostras de petróleo e gasolina foi feito esse estudo para diferentes meios.

4.4.1. Método de calibração para amostras de gasolina

As curvas de calibração foram obtidas simultaneamente para As, Co e Se a partir de diferentes soluções, sendo que, a sobreposição ou não destes gráficos possibilitou a identificação do meio ideal para realizar as determinações nas amostras. Essas curvas foram obtidas em diferentes meios: 2% (v/v) de HNO_3, 6% (v/v) de Triton X-100 e 6% (v/v) de Triton X-100 + 5% (v/v) de gasolina (Figura 14).



Equação: Y = B X

(HNO_3)

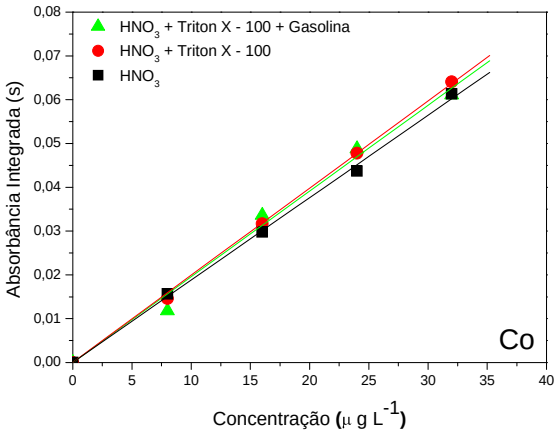
$B = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}7 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9998 \pm 0{,}0006$

(HNO_3 + Triton)

$B = 9{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9980 \pm 0{,}001$

(HNO_3 + Triton + Gasolina)

$B = 9{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9936 \pm 0{,}003$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

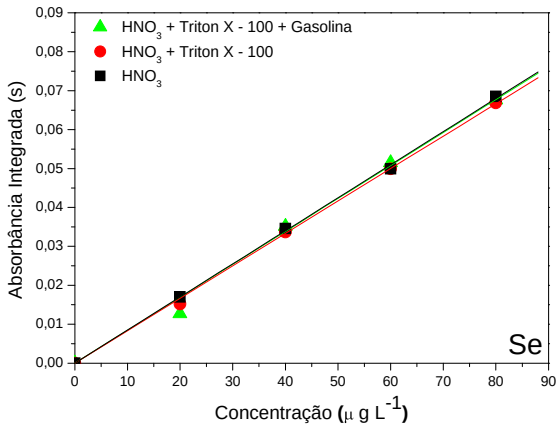
$B = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9992 \pm 0{,}0007$

(HNO_3 + Triton)

$B = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9993 \pm 0{,}001$

(HNO_3 + Triton + Gasolina)

$B = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}06 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9967 \pm 0{,}0025$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 8{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}06 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9997 \pm 0{,}0007$

(HNO_3 + Triton)

$B = 8{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}07 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9985 \pm 0{,}0008$

(HNO_3 + Triton + Gasolina)

$B = 8{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9980 \pm 0{,}0022$

Figura 14: Curvas de calibração para determinação de As, Co e Se em gasolina em diferentes meios, contendo o modificador químico 5 μg de Pd + 3 μg de Mg.

Nota-se que há uma relação linear entre os diferentes meios de calibração, pois a resposta analítica é proporcional à concentração das soluções. Apesar desta linearidade, existe outro fator a ser considerado, a compatibilidade entre o preparo da amostra e o procedimento de calibração. Neste caso, considera-se que as curvas de calibração na presença da amostra e em meio de solução aquosa apresentem um comportamento similar. Analisando os dados contidos na Figura 14, verifica-se que os valores dos coeficientes angulares das curvas de calibração são muito próximos, mas a sobreposição destas só é efetiva em soluções preparadas a partir de 2% (v/v) de HNO_3 + 6% (v/v) de Triton X-100 e 2% (v/v) de HNO_3 + 6% (v/v) de Triton X-100 + 5% (v/v) de gasolina.

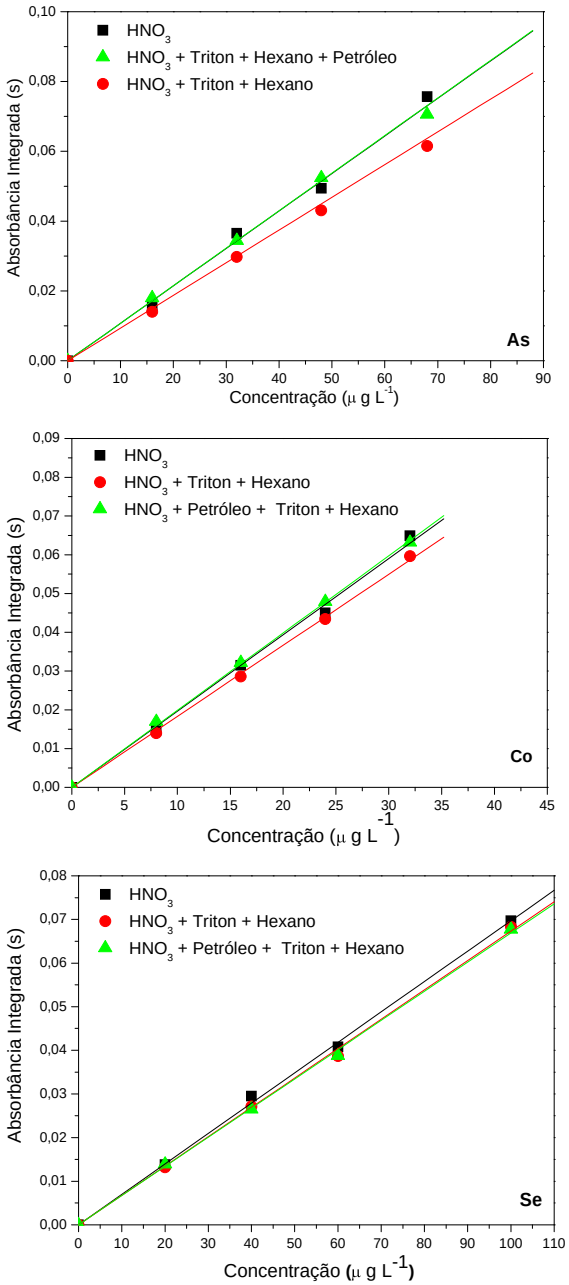
A partir dos resultados obtidos, pode-se realizar a determinação de As, Co e Se em gasolina utilizando soluções analíticas de referência em meio de 2% (v/v) de HNO_3 + 6% (v/v) de Triton X-100 para calibração do espectrômetro de absorção atômica.

4.4.2. Método de calibração para amostras de petróleo

Um estudo semelhante foi realizado para as amostras de petróleo em três diferentes meios, o primeiro continha 1% (v/v) de HNO_3 e solução analítica de referência, o segundo foi preparado em 1% (v/v) de HNO_3 + 7 % (v/v) de Triton X-100 + 5% (v/v) de Hexano, o terceiro meio continha 1% (v/v) de HNO_3 + 7 % (v/v) de Triton X-100 + 5% (v/v) de Hexano + 0,1 g de petróleo (Figura 15).

Os dados apresentados na Figura 15 mostram que há uma resposta linear em função do aumento da concentração das soluções analíticas de referência. Porém, as retas de calibração obtidas para As e Co em meio de Triton X-100 não se sobrepõem àquelas obtidas nos outros meios, podendo ser resultado de uma possível interferência da matriz.

Estudos realizados em meio de amostras de petróleo digeridas revelaram, também que, as intensidades dos sinais analíticos para o selênio são menores em meio da matriz quando comparados com soluções aquosas (Figura 16).



Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}10 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9981 \pm 0{,}002$

(HNO_3 + Triton+ Hexano)

$B = 8{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$- $r^2 = 0{,}9980 \pm 0{,}003$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 1{,}10 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9991 \pm 0{,}001$

Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}90 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9978 \pm 0{,}002$

(HNO_3 + Triton+ Hexano)

$B = 1{,}80 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$- $r^2 = 0{,}9998 \pm 0{,}003$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9999 \pm 0{,}0006$

Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9975 \pm 0{,}002$

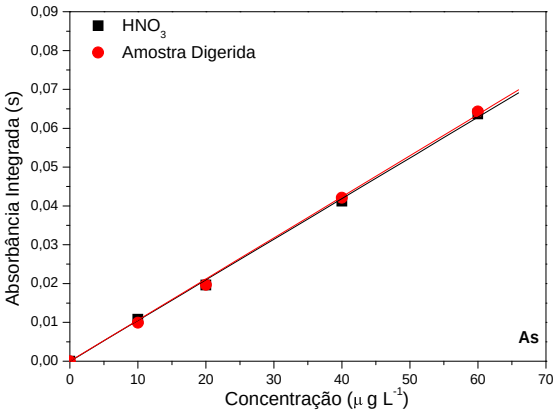
(HNO_3 + Triton+ Hexano)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}1 \cdot 1\ 0^{-4}$- $r^2 = 0{,}9984 \pm 0{,}003$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9998 \pm 0{,}0006$

Figura 15: Curvas de calibração para determinação de As, Co e Se em petróleo em diferentes meios, com modificador químico 5 μg de Pd + 3 μg de Mg.



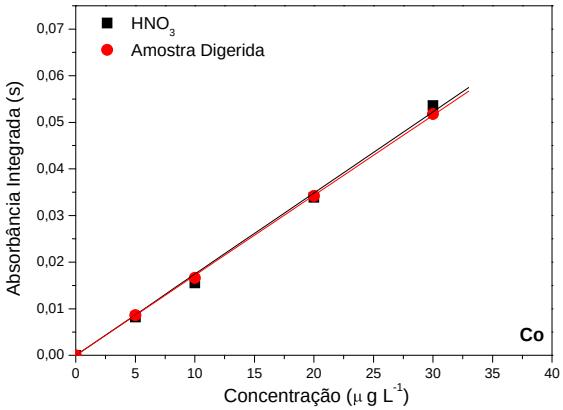
Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}10 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9991 \pm 0{,}002$

(Digestão)

$B = 1{,}10 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9997 \pm 0{,}0006$



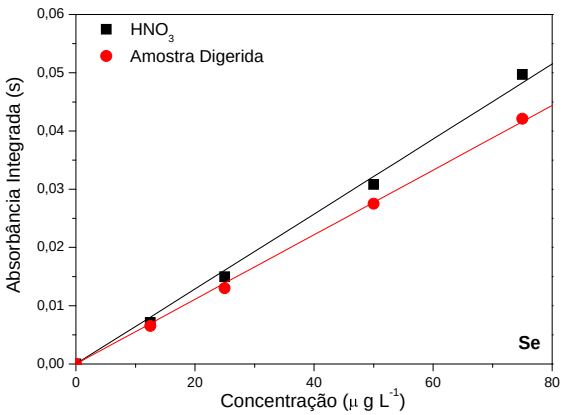
Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}70 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9993 \pm 0{,}0006$

(Digestão)

$B = 1{,}70 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9999 \pm 0{,}0006$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9987 \pm 0{,}0005$

(Digestão)

$B = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9997 \pm 0{,}0002$

Figura 16: Curvas de calibração para As, Co e Se obtidas a partir de solução analítica de referência e amostra digerida de petróleo, com modificador químico 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$.

As curvas analíticas apresentadas na Figura 16 possuem coeficientes angulares e sobreposições muito similares para o As e Co. No entanto, as curvas obtidas para o Se em meio aquoso e na presença da amostra digerida apresentam coeficientes angulares diferentes e não há uma sobreposição dos resultados.

Se compararmos as curvas analíticas apresentadas na Figura 15 com aquelas da Figura 16, podemos observar uma inversão no comportamento. Ou seja, as curvas analíticas de As e Co não apresentaram similaridades nos seus coeficientes para análise direta das emulsões, no entanto, foram observadas perfeitas coincidências nos coeficientes para a amostra de petróleo digerida. A digestão da matéria orgânica eliminou a interferência negativa observada para esses dois elementos.

Com base nesses resultados a determinação simultânea de As, Co e Se ficaria inviável seja pela análise direta da emulsão ou pela análise do digerido do petróleo.

Segundo Welz, existem muitas investigações sobre a influência dos surfactantes nas determinações por espectrometria de absorção atômica com forno grafite. No entanto, tais estudos não chegam a uma conclusão definitiva sobre os efeitos destes componentes nas determinações elementares por espectrometria de absorção atômica[49].

Porém, ao avaliar qualitativamente a composição química das amostras de petróleo nota-se que há uma quantidade apreciável de enxofre. O enxofre presente na forma de tiocompostos pode ser convertido a sulfato quando as amostras passam por um processo de digestão ácida assistida por microondas[53]. Diversos estudos alertam para o fato de o sulfato ter um efeito supressor no sinal analítico do selênio. Dentre estes, destaca-se o realizado por Ni e colaboradores[54], onde o efeito de diferentes sais ($NaClO_4$, NaCl, $MgCl_2$ e Na_2SO_4) foram avaliados durante a atomização do selênio. Os resultados demonstram que, dentre os diferentes ânions analisados, o SO_4^{2-} apresentava o maior efeito supressor do sinal analítico. Dentre os modificadores químicos empregados para minimizar este efeito interferente, apenas as misturas contendo Pd + Sr ou Pd + Ba propiciaram uma melhora significativa nos resultados.

Uma avaliação das misturas contendo Pd + Sr ou Pd + Ba, visando à determinação de Se em amostras de cabelo, foi realizado por Shan e colaboradores[53]. Nesse estudo, constatou-se que o efeito supressor, proporcionado pelo SO_4^{2-}, não era eliminado eficientemente utilizando esses modificadores. Como alternativa propôs-se o emprego da mistura 20 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 10 μg de $Mg(NO_3)_2$ e os resultados obtidos mostraram que ocorreu uma redução significativa da interferência do sulfato, permitindo a determinação de Se em digeridos de cabelo.

Considerando os resultados de Shan, foi realizado um estudo visando confirmar a possível interferência de sulfato na determinação de Se em amostras de petróleo. Estas avaliações foram realizadas na presença de amostra digerida e na presença da emulsão de petróleo, empregando as misturas 5 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 3 μg de $Mg(NO_3)_2$ e 20 μg de $Pd(NO_3)_2$ + 10 μg de $Mg(NO_3)_2$ como modificadores químicos. Os resultados de tais avaliações estão apresentados na Figura 17:

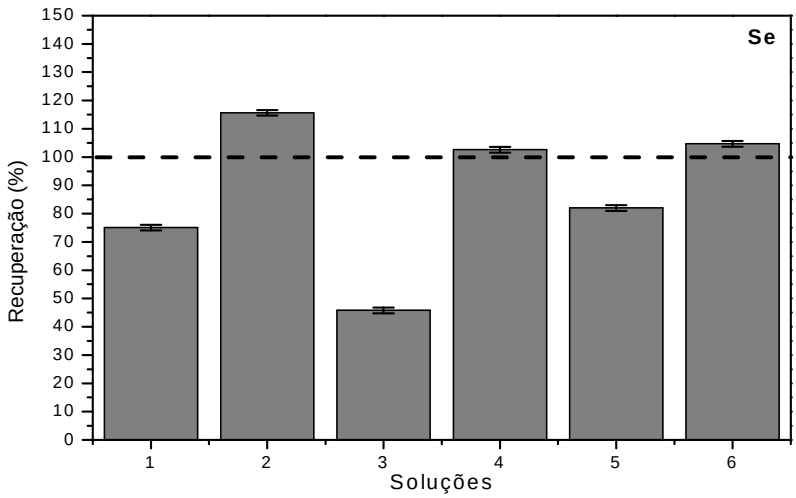


Figura 17: Estudo da interferência de SO_4^{2-} sobre o sinal analítico de selênio. (1) Emulsão + [5μg Pd + 3 μg Mg]; (2) Emulsão + [20μg Pd + 10 μg Mg]; (3) Emulsão + [5μg Pd + 3 μg Mg] + 2,5 g L^{-1} SO_4^{2-}; (4) Emulsão + [20μg Pd + 10 μg Mg] + 2,5 g L^{-1} SO_4^{2-}; (5) Digestão + [5μg Pd + 3 μg Mg]; (6) Digestão + [20μg Pd + 10 μg Mg].

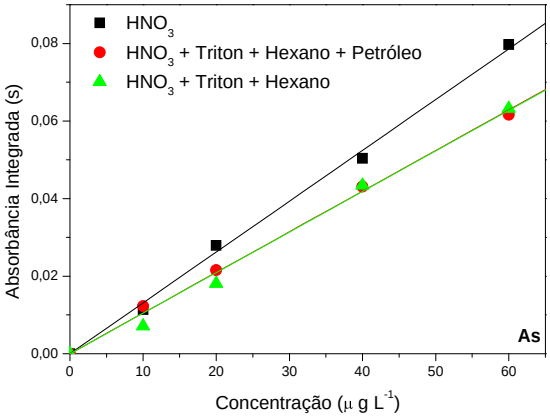
Algumas conclusões podem ser tiradas da avaliação dos resultados apresentados na Figura 17. Em todos os casos, o modificador químico menos concentrado (5μg Pd + 3 μg Mg) mostrou-se menos eficiente na redução da interferência de sulfato quando comparado com o modificador mais concentrado (20μg Pd + 10 μg Mg).

A partir destes resultados, foram obtidas curvas de calibração em diferentes meios (HNO_3, HNO_3 + Triton X-100 e HNO_3 + Triton X-100 + Amostra) na presença do modificador químico 20μg Pd + 10 μg Mg e os dados estão apresentados na Figura 18.

O modificador 20 μg de Pd + 10 μg de Mg possibilitou uma sobreposição das curvas analíticas obtidas em meio HNO_3 + Triton X-100 e HNO_3 + Triton X-100 + Amostra. No entanto, quando é feita a comparação dessas curvas com aquelas obtidas em meio de HNO_3, não há concordância para As e Se.

A eficácia do modificador químico contendo a mistura 20 µg de Pd + 10 µg de Mg foi avaliada, também, em meio de amostra de petróleo digerida (Figura 19).

Os resultados permitem concluir que os analitos (As, Co e Se) podem ser determinados diretamente em emulsões e em digeridos de petróleo, usando 20 μg de Pd + 10 μg de Mg como modificador químico.



Equação: Y = B X

(HNO_3)

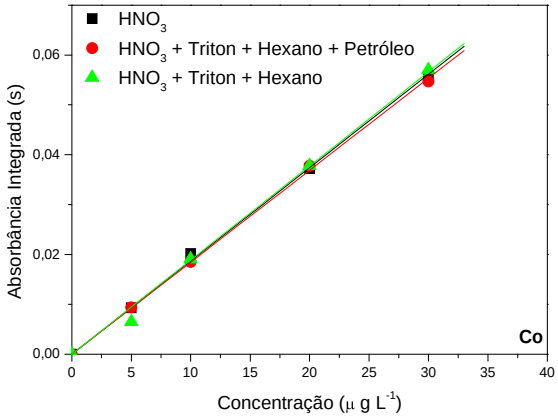
$B = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9975 \pm 0{,}0001$

(HNO_3 + Triton + Hexano)

$B = 1{,}1 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9978 \pm 0{,}0002$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9975 \pm 0{,}0005$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

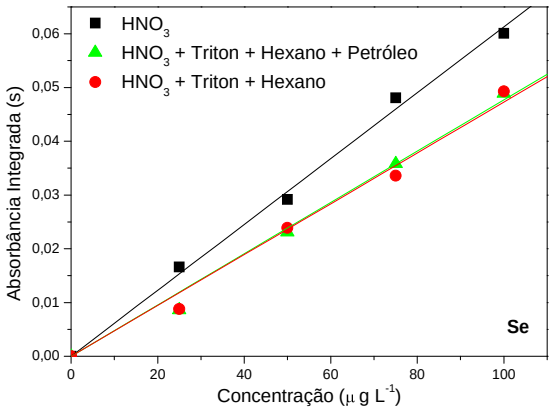
$B = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9995 \pm 0{,}0002$

(HNO_3 + Triton+ Hexano)

$B = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9996 \pm 0{,}0001$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9989 \pm 0{,}0002$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9971 \pm 0{,}0004$

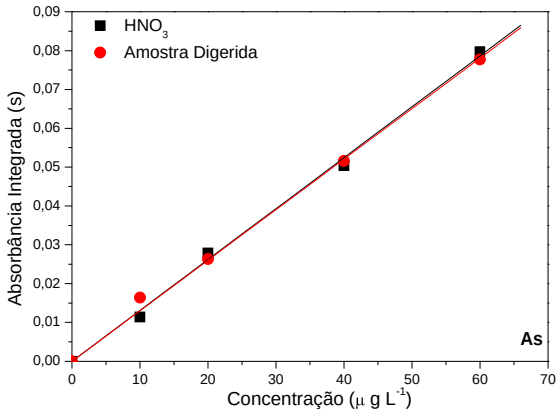
(HNO_3 + Triton+ Hexano)

$B = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9959 \pm 0{,}0002$

(HNO_3 + Triton + Hexano + Petróleo)

$B = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9974 \pm 0{,}0002$

Figura 18: Curvas de calibração para a determinação de As, Co e Se obtidas a partir de solução analítica de referência em diferentes meios. (modificador químico 20 μg de Pd + 10 μg de Mg).



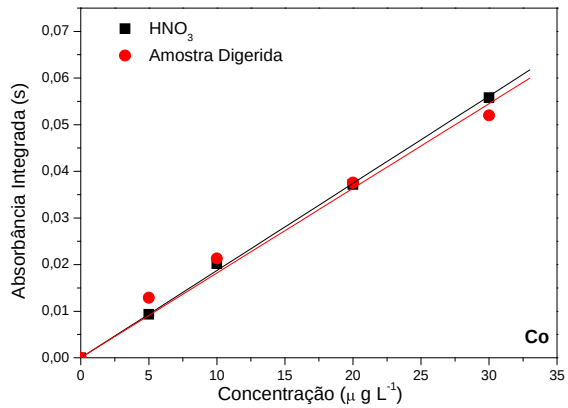
Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}05 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9987 \pm 0{,}001$

(Digestão)

$B = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9990 \pm 0{,}0006$



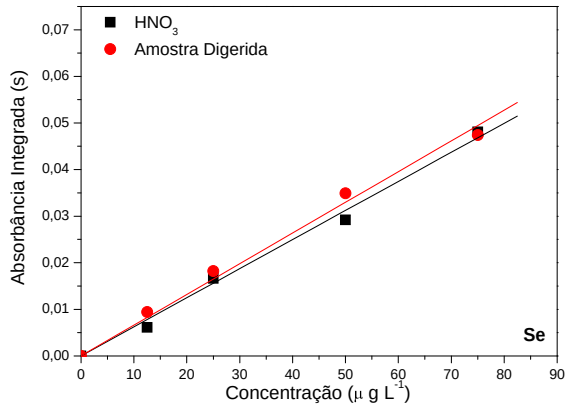
Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 1{,}90 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9995 \pm 0{,}004$

(Digestão)

$B = 1{,}80 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ - $r^2 = 0{,}9951 \pm 0{,}0002$



Equação: Y = B X

(HNO_3)

$B = 6{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9971 \pm 0{,}003$

(Digestão)

$B = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ - $r^2 = 0{,}9971 \pm 0{,}0001$

Figura 19: Curvas de calibração para As, Co e Se em meio da amostra digerida de petróleo (modificador químico 20 μg de Pd + 10 μg de Mg).

4.4.3. Método de calibração para as amostras de óleo lubrificante

As amostras digeridas de óleo lubrificante, com adição de 20 $\mu g\ L^{-1}$ As, 10 $\mu g\ L^{-1}$ Co e 20 $\mu g\ L^{-1}$ Se, foram determinadas usando curvas analíticas de calibração preparadas em meio de 0,1% v/v de HNO_3 (Figura 20).

As recuperações para cinco amostras de óleo lubrificante foram de 100% (para As e Co) e 83 à 100% para o Se, mostrando que o método proposto é viável para a determinação simultânea desses elementos.

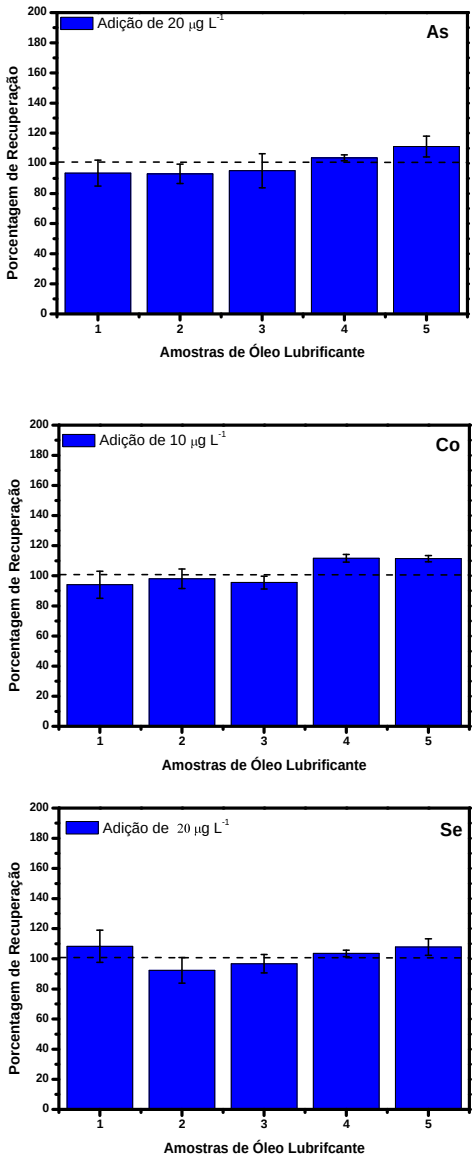


Figura 20: Testes de adição e recuperação em diferentes amostras de óleo lubrificante, utilizando o modificador 5 μg de Pd + 3 μg de Mg.

4.5. Limites de detecção e quantificação para a determinação de As, Co e Se em gasolina, petróleo e óleo lubrificante

Os limites de detecção (LD) foram estimados a partir do desvio de 10 medidas consecutivas das soluções dos brancos analíticos de acordo com a equação 3 σ_{branco}/b, onde σ_{branco} representa o desvio padrão das medidas obtidas

para o branco e b é o coeficiente angular das curvas analíticas. As soluções dos brancos analíticos foram 2% (v/v) de HNO_3 + 6% (v/v) Triton X-100; 1% (v/v) de HNO_3 + 7% (v/v) Triton X-100 + 5% (v/v) hexano; 40 % (v/v) de HNO_3, para gasolina, petróleo e óleo lubrificante, respectivamente.

Os limites de detecção para os elementos, utilizando o método de emulsão de gasolina, foram 7,2 µg L^{-1}para As, 1,0 µg L^{-1} para Co e 5,0 µg L^{-1} para Se. Para o método de emulsão do petróleo foram 7,0 µg L^{-1} para As, 1,3 µg L^{-1} para Co e 5,7 µg L^{-1} para Se. E finalmente, os limites obtidos para a determinação dos elementos em digeridos de óleo lubrificante foram 3,9 µg L^{-1} para As, 1,0 µg L^{-1} para Co e 4,0 µg L^{-1} para Se.

Os limites de quantificação calculados a partir da equação 10 σ_{branco}/b, foram de 24,0 µg L^{-1} (ou 2,4 µg Kg^{-1}) para As, 3,0 µg L^{-1} (ou 0,3 µg Kg^{-1}) para Co e 17,0 µg L^{-1} (ou 1,7 µg Kg^{-1}) para Se, utilizando-se o método de emulsão de gasolina. Para o método de emulsão do petróleo, tem-se 23 µg L^{-1} (ou 2,3 µg Kg^{-1}) para As, 4,3 µg L^{-1} (ou 0,4 µg Kg^{-1}) para Co e 19,0 µg L^{-1} (ou 1,9 µg Kg^{-1}) para Se. Os limites de quantificação para os elementos em digeridos de óleo lubrificante foram 13,0 µg L^{-1} (ou 1,3 µg Kg^{-1}) para As, 3,3 µg L^{-1} (ou 0,3 µg Kg^{-1}) para Co e 13,3 µg L^{-1} (ou 1,3 µg Kg^{-1}) para Se.

Os valores de massa característica, que pode ser definida como a massa de um analito que produz 1% de absorção ou um sinal de 0,0044, foram utilizados para avaliar as condições de operação do equipamento. Para isto, realizou-se a comparação entre os dados fornecidos pelo manual do equipamento e os dados experimentais (Tabela 3) obtidos através de medidas do branco de calibração para os diferentes métodos de análise de amostra de petróleo e derivados.

Tabela 3: Valores de massa característica para cada método de análise

	As		Co		Se	
Amostra	$m_{o(Teórico)}$ (pg)	$m_{o(Experimental)}$ (pg)	$m_{o(Teórico)}$ (pg)	$m_{o(Experimental)}$ (pg)	$m_{o(Teórico)}$ (pg)	$m_{o(Experimental)}$ (pg)
Gasolina		51		23		53
Petróleo	40	45	17	24	45	69
Óleo		41		21		59

Os valores de massa características, obtidos experimentalmente, são maiores do que os do manual do equipamento. Isto se deve ao fato de que, devido à adoção de condições compromissadas, estabelecidas durante o a obtenção do programa de aquecimento, tem – se um aumento na massa característica de cada elemento. Tais diferenças podem ser correlacionadas com as condições de compromisso adotadas durante o estabelecimento do programa de aquecimento.

4.6. Determinação de As, Co e Se em amostras de gasolina, petróleo e óleo lubrificante

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que as concentrações de As e Se em todas as amostras analisadas estão abaixo do limite de detecção. O cobalto foi determinação com boa precisão nas amostras de petróleo utilizando o método da emulsão.

As boas recuperações obtidas: 94 a 112% para As, 92 a 117% para Co e 94 a 129% para Se mostraram que esses elementos podem ser determinados simultaneamente em gasolina, petróleo e óleo lubrificante. Nas amostras de petróleo foram não foram detectadas quantidades de As e Se em nenhuma das amostras analisadas. Apenas em três amostras de petróleo as recuperações de Se foram superiores a 120%.

Tabela 4: Testes de adição e recuperação para a determinação simultânea de As, Co e Se em amostras de gasolina, óleo lubrificante e petróleo

	As		Co		Se	
Amostra	Concentração ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Recuperação %	Concentração ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Recuperação %	Concentração ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Recuperação %
Gasolina 1	<L.D.	110*	<L.D.	103**	<L.D.	106***
Gasolina 2	<L.D.	110*	<L.D.	101**	<L.D.	104***
Gasolina 3	<L.D.	100*	<L.D.	92**	<L.D.	113***
Gasolina 4	<L.D.	98*	<L.D.	95**	<L.D.	99***
Gasolina 5	<L.D.	99*	<L.D.	99**	<L.D.	115***
Petróleo 1	<L.D.	94*	$0,93 \pm 0,02$	117**	<L.D.	97***
Petróleo 2	<L.D.	112*	$0,68 \pm 0,03$	90**	<L.D.	125***
Petróleo 3	<L.D.	114*	$0,80 \pm 0,01$	103**	<L.D.	129***
Petróleo 4	<L.D.	108*	$0,70 \pm 0,02$	90**	<L.D.	121***
Óleo 1	<L.D.	94*	<L.D.	108**	<L.D.	94***
Óleo 2	<L.D.	98*	<L.D.	92**	<L.D.	93***
Óleo 3	<L.D.	95*	<L.D.	97**	<L.D.	95***
Óleo 4	<L.D.	112*	<L.D.	104**	<L.D.	104***

***Adição de 20 µg L^{-1} de solução contendo As (III)**

**** Adição de 10 µg L^{-1} de solução contendo Co (II)**

***** Adição de 25 µg L^{-1} de solução contendo Se (IV)**

5. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidas diferentes estratégias analíticas de preparo de amostras para a determinação simultânea de As, Co e Se por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite em petróleo, gasolina e óleo lubrificante. Após estudos exaustivos de otimização das condições ideais de preparo das amostras foram estabelecidas condições adequadas para se preparar as amostras (Tabela 5).

Os métodos de preparo das amostras por emulsões de gasolina e petróleo contemplam alguns aspectos importantes da Química Analítica moderna, que são: velocidade analítica, conseguida com o preparo rápido das amostras e com o caráter simultâneo do espectrômetro de absorção atômica; minimização do uso de reagentes oxidantes fortes para digestão dessas amostras. As calibrações preparadas com soluções aquosas são vantajosas em relação àquelas preparadas em solventes orgânicos que utilizam padrões organometálicos dos elementos de interesse. Além do custo mais elevado dos padrões organometálicos, eventualmente, essas soluções podem sofrer variações em suas concentrações devido a volatilização do solvente orgânico.

A determinação simultânea de As, Co e Se por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite em digeridos de óleo lubrificante mostrou ser viável.

O modificador químico 20 μg de Pd + 10 μg de Mg apresentou grande eficiência na eliminação da interferência provocada pelo sulfato.

Apesar dos resultados obtidos a partir do procedimento de emulsão das amostras é necessário ressaltar que o uso de solvente orgânico para diluir as amostras acaba gerando resíduos que necessitam ser incinerados após as análises. A elevada diluição das amostras também é um dos pontos a serem revisados em trabalhos futuros. Assim como o uso de mistura oxidante, contendo peróxido de hidrogênio e ácido nítrico, para a análise direta destas amostras.

Tabela 5: Procedimentos analíticos de preparo de amostras utilizados para a determinação simultânea de As, Co e Se em gasolina, óleo lubrificante e petróleo

Gasolina	**Petróleo**		**Óleo Lubrificante**
Emulsão	***Emulsão***	***Digestão***	***Digestão***
5 % (v/v) de gasolina 6 % (v/v) de Triton X-100 2 % (v/v) de HNO_3 8,7 mL de H_2O	0,1 g de petróleo 5 % (v/v) de Hexano 7 % (v/v) de Triton X-100 1% (v/v) HNO_3 8,7 mL de H_2O	0,1 g de petróleo 4 mL de HNO_3 2 mL de H_2O_2 4 mL de H_2O	0,1 g de petróleo 4 mL de HNO_3 2 mL de H_2O_2 4 mL de H_2O

6. **Referências bibliográficas**

[1] Maria, L. C. S.; Amorim, M. C. V.; Aguiar, M. R. M. P.; Santos, Z. A. M.; Castro, P. S. C. B.; Balthazar, R. G.; Petróleo: um tema para o ensino de química, *Química Nova na escola*, **15** (2002) 19-23.

[2] http://www.2petrobras.com.br/potal/Petrobras.htm

[3] Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.*, **17** (2002) 242-247.

[4] Bettinelli, M.; Spezia, S.; Baroni, U.; Bizzarri, G.; Determination of trace elements in fuel oils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after acid mineralization of sample in a microwave oven, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.*, **10** (1995) 555-560.

[5] Cassella, R. J.; Barbosa, B. A. R. S.; Santelli, R. E.; Rangel, A. T.; Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion sample introduction and iridium permanent modifier, *Analytical and Bioanalytical. Chemistry*, **379** (2004) 66-71.

[6] Pereira, R.C.C.; Pasa, V.M.D.; Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline, *Energy and Fuels*, **19** (2005) 426-432.

[7] Luz, R. C. S.; Silva, L. M. S.; Marques, A. B.; Marques, E. P.; Determinação de vanádio em óleo diesel por espectrometria em forno de grafite (GFAAS), *Revista Analytica*, **07** (2003) 48-56.

[8] Gonçalves, I. M.; Murillo, M.; Gonzalez, A. M.; Determination of metals in used lubrificating Oil by AAS using emulsified samples, *Talanta*, **47** (1998) 1033-1042.

[9] Lo Coco, F.; Monotti, P.; Rizzotti, S.; Ceccon, L.; Determination of lead in oil products by derivative potentiometric stripping analysis, *Analytica Chimica Acta*, **386** (1999) 41-46.

[10] Munoz, R. A. A.; Silva, C. S.; Correia, P. R. M.; Oliveira, P. V.; Angnes, L; Potenciometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils after total digestion in a focused microwave-assisted oven, *Microchimica Acta*, **149** (2005) 199-204.

[11] Pournaghi-Azar, M. H.; Ansary-Fard; Differencial pulse anodic stripping voltammetry of lead (II) benzoylacetonate in cloroform: Application to the analysis of free-lead gasoline and gas oil samples, *Talanta*, **46** (1998) 607-614.

[12] Adeyemo, D. J.; Umar, I. M.; Jonah, S. A.; Thomas, S. A.; Agbaji, E. B.; Akaho, E. H. K.; Trace elemental analysis of Nigerian crude oil by INAA using miniature neutron source reactor, *Journal of Raioanalytical And Nuclear Chemistry*; **261** (2004) 229-231.

[13] Khuhawar, M. Y.; Lanjwani, S. N.; Simultaneous high performance liquid chromatographic determination of vanadium, nickel, iron and copper in crude petroleum oils using bis (acetylpivalymethane) ethylenediimine as a complexing reagent, *Talanta*, **43** (1996) 767-770.

[14] Khuhawar, M. Y.; Lanjwani, S. N.; Khaskely, G. Q.; High performance liquid chromatrografic determination of vanadium in crude petroleum oil using bis (salicyaldehyde) tetramethylethylenediimine, Journal of Chromatrography A, 689 (1995) 39-43.

[15] Liang, L.; Horvat, M.; Danilchik, P.; A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products, *The Science of the Total Environment*, 187 (1996) 57-64.

[16] Souza, R. M.; Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards, *Analytical Sciences*, **20** (2004) 351-355.

[17] Brenner, J. B.; Zander A.; Kim, S.; Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon and argon-oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** (1996) 91-97.

[18] Weston, K. C.; Hilligoss, D. R.; Determination of total sulphur in gasoline by ICP OES, *Atomic Spectroscopy*, **22** (2001) 244-249.

[19] Saint'Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Pozebon, D.; Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introdution, *Spectrochimica Acta B*, **57** (2002) 1991-2001.

[20] Saint'Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J.; 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 B*, **59** (2004) 551-558.

[21] Heilmann, J.; Boulyga, S. F.; Heumann, K. G.; Accurate determination of sulphur in gasoline and related fuel samples using dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **380** (2004) 190-197.

[22] Kumar, S. J.; Gangadharan, S.; Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999) 967-971.

[23] Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15** (2000) 1389-1393.

[24] Mora, J; Todoli, J. L.; Sempere, F. J.; Canals, A.; Hernandis, V.; Determination of metals in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a single-bore high-pressure pneumatic nebulizer, *Analyst*, **125** (2000) 2344-2349.

[25] Burguera, J. L.; Salager, R. A.; Burguera, M.; Salager, J. L.; Rondon, C.; Carrero, P.; Gallignani, M.; Brunetto; Briceño, M.; On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15** (2000) 549-555.

[26] Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., Curtius, A. J., Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction, *Spectrochimica Acta Part B*, **55** (2000) 803-813.

[27] Slavin, W; Manning, D. C.; Carnrick, G. R.; The stabilized temperature platform furnace, *Atomic Spectroscopy*, **5** (1981) 137 – 145.

[28] Fresh, G. P. G.; Dakuzaku, C. S.; Gomes Neto, J. A.; Simultaneous multielement graphite furnace atomic absorption spectrometry – A review of the technique and aplications, *Eclética Química*, **25** (2000) 213-226.

[29] Oliveira, P. V.; Correia, P. R. M.; Nomura, C. S.; Espectrometria de absorção atômica multielementar, *Analytica*, **5** (2003) 52-59.

[30] Harnly, J. M.; O'Haver, T. C.; Golden, B.; Wolf, W. R.; Background-Corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer, *Analytical Chemistry*, **51** (1979) 2007-2014.

[31] Schlemmer, G.; Welz, B.;Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry , *Spectrochemica Acta Part B*, **41** (1986) 1157-1165.

[32] Hsiang, M. C.; Sung, Y. H.; Huang, S. D.; Direct and simultaneous determination of arsenic, manganese, cobalt and nickel in urine with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer, *Talanta*, **62** (2004) 791-799.

[33] Oliveira, P. V.; Oliveira, E.; Multielement electrothermal atomic absorption spectrometry: A study on direct and simultaneous determination of chromium and manganese in urine, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **371** (2001) 909-914.

[34] Correia, P. R. M.; Oliveira, P. V.; Oliveira, E.; Simultaneous determination of manganese and selenium in serum by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **57** (2002) 527-535.

[35] Correia, P. R. M.; Oliveira, E.; Oliveira, P. V.; Minimalism approach for determination of Cu, Fe and Zn in serum by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **458** (2002) 321-329.

[36] Dong, X.; Nakaguchi, Y.; Hikari, K.; Determination of chromium, copper, iron, manganese and lead in human hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, **14** (1998) 785-789.

[37] Freschi, G. P. G.; Dakuzaku, C. S.; Moraes, M.; Nóbrega, J. A.; Neto, J. A. G.; Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta B*, **56** (2001) 1987-1993.

[38] Oliveira, A. P.; Moraes, M.; Neto, J. A. G.; Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by simultaneous GFAAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier, *Atomic Spectroscopy*, **23** (2002) 190-195.

[39] Oliveira, A. P.; Moraes, M.; Neto, J. A. G.; Lima, E. C.; Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS, *Atomic Spectroscopy*; **23** (2002) 39-43.

[40] Hammond, J. L.; Lee, Y. I.; Noble, C. O.; Beck, J. N.; Proffitt, C. E.; Sneddon, J.; Determination of Cd, Pb and Ni by simultaneous multielement flame atomic absorption spectrometry in burned and unburned Venezuelan crude oil, *Talanta*, **47** (1998) 261-266.

[41] Anselmi, A.; Tittarelli, P.; Katskov, D. A.; Determination of trace elements by filter furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **57** (2002) 403-411.

[42] Palus, J. Z.; Examination of used oils by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study, *Forensic Science International*, **91** (1998) 171-179.

[43] Krug, F. J.; Métodos de decomposição de amostras, CENA-USP, Piracicaba, 1999.

[44] Korn, M.; Andrade, M. V. A.; Borges, S. S.; Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som, *Revista analytica*, **3** (2003) 34-39.

[45] Curtius, A. J.; Aucelio, R. Q.; Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methdos for the determination of silver in used lubricating oils, *Analyst*, **125** (2000) 1673-1679.

[46] Nascentes, C. C.; Korn, M.; Souza, C. S.; Arruda, M. A. Z.; Use of ultrasonics baths for analytical applications: a new approach for optimization conditions, *Journal Brasilian Chemical Society*, **12** (2001) 57-63.

[47] Mason, T. J.; Sonochemistry, Oxford University Press, 1999

[48] Korn, M.; Borges, S. S.; Sonochemical production of oxidizing species in water solution saturated with carbon tetrachloride, *Química Nova*, **25** (2002) 558-562.

[49] Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, 3th Edição, Completely revised edition, Wiley-VHC, Weinheim, 1999.

[50] Sneddon, J.; Butcher, D. J.; A pratical quide to graphite furnace atomic absorption spectrometry, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1998.

[51] Qiao, H.; Jackson, K. W.; Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochemica Acta Part B*, **46B** (1991) 1841-1859.

[52] Burguera, J. L.; Burguera, M.; Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future, *Talanta*, **64** (2004) 1099-1108.

[53] Shan, T. C.; Uso de microfrascos de digestão em forno de microondas focalizadas como uma alternativa para a preparação de amostras, Dissertação de Mestrado – IQ USP – S.P, 2003.

[54] Ni, Z. M.; Bin, H.; Bin, H. H.; Minimization of sulfate interference in selenium determination by atomic absorption spectroscopy, *Spectrochimica Acta*, **46B** (1994) 947-953.

Currículo Vitae

Dados Pessoais

Nome: Angerson Nogueira do Nascimento
Data de nascimento: 26/09/1979
Local de nascimento: São Paulo

Formação Acadêmica

Ensino Fundamental
E. E. P. S. G. Prof. Raul Brasil
Suzano – SP – 1994

Ensino Médio
E. E. P. S. G. Dr. Washington Luís
Mogi das Cruzes – SP – 1998
Curso: Técnico em Química

Graduação
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP – 2003
Curso: Bacharelado em Química

Atuação Profissional

Estágio no Centro de Biotecnologia da Amazônia – CBA
Manaus – AM – 01/2006 – 04/2006
Coordenadores: Profª Drª Márcia Andréia Mesquita da Silva da Veiga e Prof. Dr. Massayoshi Yoshida

Estágio de Iniciação Científica no Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos – GMEME
Universidade de São Paulo – campus de São Carlos
04/2001 – 12/2003
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio Spinola Machado

Trabalhos apresentados em congressos nacionais

1. **Nascimento, A. N.**; Oliveira, P.V.; Correia, P.R.M.; Determinação simultânea de As, Co e Se em gasolina por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, 2005.

2. Maruchi, A. K.; Rocha, F. R. P.; **Nascimento, A. N.**; Oliveira, P. V.; Especiação de fósforo em plantas empregando diferentes procedimentos de preparo de amostra e sistema de análise em fluxo monossegmentado. 13º Encontro Nacional de Química Analítica, Niterói, Rio de Janeiro, 2005

3. **Nascimento, A. N.**; Machado, S. A. S.; Determinação de etanol em aguardentes utilizando ultramicroeletrodo de Ni, 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. São Carlos, São Paulo, 2003.

4. **Nascimento, A. N.**; Machado, S. A. S.; Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Ni, Co e Ni-Co. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Pocos de Caldas, Minas Gerais, 2003.

5. **Nascimento, A. N.**; Barin, C. S.; Souza, D.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Estudo da oxidação eletroquímica de etanol sobre eletrodos de Ni e Co. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, 2002.

Trabalhos submetidos e em redação

1. **Nascimento, A. N.**; Oliveira, P. V.; Correia, P. R. M.; Simultaneous determination of As, Co e Se in gasoline by ETAAS, ***Atomic Spectroscopy***. (submetido).

2. **Munoz, R. A. A.; Correia, P. R. M.;** Nascimento, A. N.**; Silva, C. S.; Oliveira, P. V.; Angnes, L.;** Evaluation of Focused and Non-Focused Microwave-Assisted Decomposition of Crude Oil and Diesel Fuel Aiming the Determination of Cu, Hg, Pb, and Zn by Stripping Techniques, ***Energy & Fuel*** (em redação).

3. **Nascimento, A.N.**; Odnicki, M.; Machado, S. A. S; Study of eletroxidation of ethanol using electrode de nickel, ***Analytical Letters*** (em redação).

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.