

Denise Regina das Neves

Avaliação de interface de reação e colisão para eliminar interferências poliatômicas na análise de etanol combustível por ICP-MS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

N518a	<p>Neves, Denise Regina das Avaliação de interface de reação e colisão para eliminar interferências poliatômicas na análise de etanol combustível por ICP-MS / Denise Regina das Neves. – Araraquara : [s.n], 2010 78 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: José Anchieta Gomes Neto</p> <p>1. Química analítica. 2. Etanol. 3. Interface de reação e colisão. 4. ICP-MS. I. Título.</p>
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

Denise Regina das Neves

DADOS PESSOAIS

Data de Nascimento: 18/11/1986

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara

Estado Civil: Solteira

Filiação: Aparecida Marina Perez das Neves
Rubens das Neves

FORMAÇÃO ACADÊMICA

GRADUAÇÃO

Bacharel em Química Tecnológica

Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 2004 a 2007

PÓS – GRADUAÇÃO

Mestrado em Química Analítica

Avaliação de interface de reação e colisão para eliminar interferências poliatômicas na análise de etanol combustível por ICP-MS

Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 2008 a 2010

ARTIGO PUBLICADO

NEVES, D. R.; OLIVEIRA, S. R.; Rêgo, J. F.; Flumignan, D. L.; OLIVEIRA, J. E.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Ir and Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ as modifiers for the simultaneous determination of Mn, Ni, Pb, and Sb in fuel ethanol by graphite furnace AAS. Atomic Spectroscopy, v. 31, p. 141-146, 2010.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

NEVES, D. R.; de OLIVEIRA, S. R.; REGO, J. F.; GOMES NETO, J. A. Avaliação da potencialidade de determinação simultânea de Ba, Cr, Mo e V em amostras de álcool combustível por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. 2009.

NEVES, D. R.; SOUZA, V. C. O.; BARBOSA JR., F. ; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de; GOMES NETO, J. A. Sobre a qualidade de álcool combustível por ICP-MS e análise de componentes principais. 2009.

NEVES, D. R.; AMAIS, R. S.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A. Avaliação da eliminação de interferências poliatômicas em álcool combustível em ICP-MS usando interface de colisão e reação (CRI). 2009.

NEVES, D. R.; CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; ADORNO, A. T. Estudo das relações entre as equações Johnson-Mehl-Avrami e Austin Rickett. 2005.

NEVES, D. R.; CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; ADORNO, A. T. Ajuste de equações matemáticas aplicadas à cinética de reação no estado sólido. 2005.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Química dos Alimentos (Carga Horária: 12 horas). Instituto de Química, Unesp/Araraquara, 2006.

Biocombustíveis (Carga Horária: 32 horas). Instituto de Química, Unesp/Araraquara, 2008.

Treinamento de primeiros socorros (Carga horária: 6 horas). Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados - CEMPEQC, 2010.

Combate a princípio de incêndio (Carga horária: 2 horas). Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados - CEMPEQC, 2010.

EI – Empreendedor Individual (Carga horária: 3 horas). Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo, 2010.

AE – Aprender a empreender (Carga horária: 16 horas). Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo, 2010.

D-Olho na Qualidade: 5Ss para os pequenos negócios. (Carga horária: 16h). Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo. 2010.

Boas práticas nos serviços de alimentação. (Carga horária: 40h). Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo. 2010.

DENISE REGINA DAS NEVES

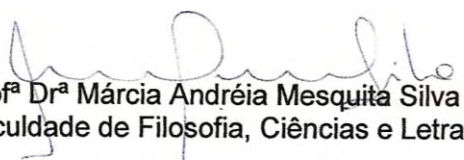
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 04 de outubro de 2010.

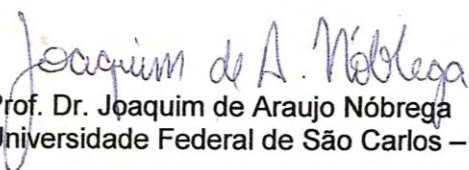
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof.ª Dr.ª Márcia Andréia Mesquita Silva da Veiga
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras– USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. Joaquim de Araujo Nóbrega
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos

À **Deus** pelas oportunidades concedidas.

Aos meus pais **Rubens das Neves e Aparecida Marina Perez das Neves**, que sempre me incentivaram e apoiaram nas decisões importantes e nos momentos mais difíceis, contribuindo diretamente em minha vida e formação.

À minha irmã, **Gislaine Cristina das Neves** que sempre estará comigo ao longo de minha vida.

Ao meu namorado **Alexandre Aparecido Fachinetti** que soube entender, apoiar e muitas vezes ajudar durante estes anos em que me dediquei ao mestrado.

Agradecimentos

Aos meus pais Rubens e Marina e minha irmã Gislaine pelo amor, carinho, apoio e paciência.

Ao meu namorado Alexandre, uma pessoa muito especial, fonte de compreensão, apoio, carinho e ânimo para os momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela oportunidade dada durante o mestrado com o projeto, desenvolvimento e conclusão da dissertação, pela paciência e dedicação ao meu aprendizado, agradeço.

Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo de Nóbrega, de quem possuo grande estima e sempre se fez presente orientando sempre a execução do projeto.

Aos amigos do Grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA), pela amizade e pelos momentos compartilhados no convívio do laboratório, em especial à Silvana Ruella de Oliveira pela dedicação e auxílio durante o mestrado.

Aos amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA), pela companhia e ensinamentos fornecidos ao longo da execução do projeto, em especial à Renata Stábile Amais pela companhia e imensa ajuda.

À minha amiga Tuane Cristina dos Santos que esteve presente durante minha graduação e mestrado encontrando em todos os momentos um motivo para boas gargalhadas, sempre trazendo alegria e força.

A todos os amigos que estiveram presentes ao longo de minha vida contribuindo para a realização de cada etapa vencida.

Ao Instituto de Química de Araraquara, pela oportunidade de estar aprimorando meus conhecimentos através do mestrado.

À Seção de Pós-Graduação pelo assessoramento.

Aos integrantes do Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC) pelo auxílio e

compreensão em todos os momentos, em especial ao Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira e Danilo Luiz Flumignan.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química pela dedicação ao trabalho e cuidado com os alunos.

À FAPESP (Processo nº06/59083-9) e ao CNPq pelo financiamento deste estudo.

*“O maior erro que você pode cometer
É o de ficar o tempo todo com medo de cometer algum.”*

William Shakespeare

“Ninguém é igual a ninguém. Todo o ser humano é um estranho ímpar.”

Carlos Drummond de Andrade

“Só existem dois dias no ano que nada pode ser feito.

Um se chama ontem e o outro se chama amanhã, portanto hoje

é o dia certo para amar, acreditar, fazer e principalmente viver.”

Dalai Lama

RESUMO

A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente empregando interface de reação/colisão (CRI-ICP-MS) foi avaliada para determinação simultânea de Al, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, V e Zn em etanol combustível. Para as análises, amostras de etanol combustível foram diluídas vinte vezes de modo a conter 1% v/v de ácido nítrico e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Y utilizado como padrão interno.

As calibrações foram feitas por ajuste de matriz utilizando etanol P.A.. Como gás de reação/colisão utilizou-se o hidrogênio e como gases auxiliares foram utilizados argônio e oxigênio. A CRI foi fundamental para a determinação da maioria dos analitos, principalmente Fe, Cr, Si e Mg. A escolha da melhor vazão do gás e a otimização dos parâmetros instrumentais foram estudadas utilizando soluções etanólicas contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos. Os limites de detecção para ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{55}Mn , ^{98}Mo , ^{23}Na , ^{58}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{51}V e ^{64}Zn em etanol por CRI-ICP-MS utilizando 20 mL min^{-1} de H_2 no *skimmer* foram 0,2; 0,1; 0,005; 0,3; 0,02; 0,05; 0,8 0,2; 0,01; 0,1; 0,4 e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os limites de detecção para ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{24}Mg , ^{28}Si em etanol utilizando 60 mL min^{-1} de H_2 no *skimmer* foram 0,2; 0,1; 0,2 e $13,9 \mu\text{g L}^{-1}$. A validação do método foi feita por meio de testes de adição e recuperação dos analitos. Os intervalos de recuperação encontrados para ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{55}Mn , ^{98}Mo , ^{23}Na , ^{58}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{51}V , ^{64}Zn , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{24}Mg , ^{28}Si se apresentaram entre 78 e 114%.

Palavras - chave: ICP-MS, Etanol, Interface de reação e colisão

ABSTRACT

The use of inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface (CRI) was evaluated for simultaneous determination of Al, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, V e Zn in ethanol fuel. Samples were diluted 1:20 v/v in a solution containing 1% v/v nitric acid and $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Y used as internal standard. For all elements the instrument was operated in CRI-ICP-MS mode. The use of CRI was mandatory for Fe, Cr, Si e Mg. Hydrogen was evaluated as the reaction/collision gas and argon and oxygen were used as auxiliary gas. Selection of best reaction gas flow rate and optimization of the instrumental parameters were carried out using ethanolic solutions containing analytes at $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Limits of detection for ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{55}Mn , ^{98}Mo , ^{23}Na , ^{58}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{51}V e ^{64}Zn in ethanol fuel by CRI-ICP-MS using 20 mL min^{-1} H_2 in the skimmer cone 0.2; 0.1; 0.005; 0.3; 0.02; 0.05; 0.8; 0.2; 0.01; 0.1; 0.4 and $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The detection limits for ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{24}Mg , ^{28}Si using 60 mL min^{-1} H_2 in the skimmer cone were respectively 0.2; 0.1; 0.2 and $13.9 \mu\text{g L}^{-1}$. Method validation was accomplished by the addition and recovery studies. Recoveries found for ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{55}Mn , ^{98}Mo , ^{23}Na , ^{58}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{51}V e ^{64}Zn , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{24}Mg , ^{28}Si were within the 78 - 114% interval.

Keywords: ICP-MS, Ethanol, Collision/reaction interface

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Componentes básicos de um ICP-MS (Traduzido de THOMAS, 2008)	22
Figura 2- Tocha do ICP-MS (Cortesia Varian Inc.)	23
Figura 3- Esquema da tocha e interface do ICP-MS	24
Figura 4- Sistema de focalização iônica do Varian 820-MS (Cortesia Varian Inc.)	25
Figura 5- Localização da cela dinâmica de reação no ICP-MS (Traduzido de THOMAS, 2008)	27
Figura 6- Cones da interface de um sistema CRI-ICP-MS (Cortesia Varian Inc.)	28
Figura 7- Curvas de (A) pirólise e (B) atomização para GF AAS. 1 = temperatura máxima de pirólise e 2 = temperatura ótima de atomização	31
Figura 8- Espectrômetro de massa com fonte de plasma Varian 820-MS	35
Figura 9- Interface de reação e colisão do Varian 820-MS (Cortesia Varian Inc.)	36
Figura 10- Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite SIMAA 6000	37
Figura 11- Tubo de grafite THGA [®]	37
Figura 12- Diagrama com os principais componentes ópticos do espectrômetro utilizado	38
Figura 13- Gráficos de (A) Intensidade do analito, (B) razão sinal analítico/sinal de fundo (SBR) e (C) concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) para ²⁷ Al	45
Figura 14- Intensidade de sinal do analito em função da vazão de oxigênio no gás auxiliar utilizando solução 5% v/v etanol	46
Figura 15- Intensidade de sinal para o branco analítico com o aumento da porcentagem de etanol em solução utilizando vazão de 12,5 mL min ⁻¹ de O ₂ no gás auxiliar	46
Figura 16- Influência da introdução de (A) H ₂ no cone de amostragem, (B) H ₂ no <i>skimmer</i> , (C) He no cone de amostragem e (D) He no <i>skimmer</i> .	48

Figura 17- Influência da vazão de gás introduzido no <i>skimmer</i> sobre (A) Intensidade de sinal (I_{analito}) e (B) BEC para ^{52}Cr	49
Figura 18- Intensidade de sinal dos analitos de acordo com a vazão e natureza do gás introduzindo no <i>skimmer</i> (A) H_2 e (B) He para uma solução contendo 5% v/v etanol.	50
Figura 19- Curvas de nível do Al para respostas de Intensidade e BEC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52
Figura 20- Curvas para Fe (A) sem correção por Y e (B) com dados corrigidos pela intensidade do Y.	54
Figura 21- Análise por componentes principais. Gráficos de (A) <i>Loadings</i> e (B) <i>Scores</i> .	59
Figura 22- Curvas de (A) pirólise e (B) atomização utilizando Pd/Mg(NO ₃) ₂ e (C) pirólise e (D) atomização utilizando Ir + co-injeção de Pd/Mg(NO ₃) ₂	61
Figura 23- Espelho utilizado para otimização dos tempos de secagem	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Interferências poliatômicas comumente encontradas pela combinação de componentes da matriz e solventes	26
Tabela 2- Condições operacionais das lâmpadas utilizadas	38
Tabela 3- Condições operacionais do ICP-MS	41
Tabela 4- Valores correspondentes às variáveis codificadas	52
Tabela 5- Intensidades, SBR e BEC sem a introdução de gases na interface de reação e colisão (CRI) e introduzindo 20 ml min ⁻¹ de H ₂ no <i>skimmer</i> .	53
Tabela 6- Valores de inclinação da curva para dados de Fe corrigidos pela intensidade de contagem do Y e sem correção	54
Tabela 7- Parâmetros de análise e figuras de mérito para a determinação inorgânica em etanol combustível por ICP-MS	56
Tabela 8- Estudo de adição e recuperação para a determinação de	57
Tabela 9- Faixa de concentração dos analitos determinada nas amostras de etanol combustível	58
Tabela 10- Programa de aquecimento para deposição de Ir	60
Tabela 11- Programa de temperatura para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb por GF AAS	61
Tabela 12- Características analíticas para a determinação de Mn, Ni, Pb e Sb em etanol combustível por GF AAS	62
Tabela 13- Tempos avaliados nas etapas do programa de aquecimento	64
Tabela 14- Programa de aquecimento otimizado para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb por GF AAS	65
Tabela 15- Concentração, em µg L ⁻¹ , dos analitos nas amostras de etanol combustível por ICP-MS e GF AAS	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo. (<i>Background Equivalent Concentration</i>)
CRC	Cela de colisão e reação. (<i>Collision and Reaction Cell</i>)
CRI	Interface de reação e colisão. (<i>Collision and Reaction Interface</i>)
DRC	Cela de reação dinâmica. (<i>Dynamic Reaction Cell</i>)
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo. (<i>Electrodeless Discharge Lamp</i>)
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. (<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama. (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HCL	Lâmpada de cátodo oco. (<i>Hollow Cathode Lamp</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente. (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado. (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LOD	Limite de detecção. (<i>Limit of Detection</i>)

LOQ	Limite de quantificação. (<i>Limit of Quantification</i>)
m_o	Massa característica
PC	Componente principal. (<i>Principal Component</i>)
PCA	Análise de componentes principais. (<i>Principal Component Analysis</i>)
PFA	Perfluoroacetato
Potência RF	Potência de radiofrequência
R	Coeficiente de correlação linear
RSD	Desvio padrão relativo. (<i>Relative Standard Deviation</i>)
SBR	Razão Sinal analítico/ sinal de fundo. (<i>Signal to Background Ratio</i>)
SD	Desvio Padrão. (<i>Standard Deviation</i>)
THGA	Tubo de grafite com aquecimento transversal. (<i>Transversely-Heated Graphite Atomizer</i>)
T_a	Temperatura de atomização
T_p	Temperatura de pirólise

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-MS)	21
1.1.1 Interferências	25
1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE	30
1.2.1 Modificadores químicos	32
1.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	33
2 PROPOSTA DE TRABALHO	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	35
3.1.1 Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente	35
3.1.2 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite	36
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	39
3.3 AMOSTRAS	39
3.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE	40
3.4.1 Avaliação da vazão de O ₂ e diluição de etanol	40
3.4.2 Avaliação da interface de reação e colisão (CRI)	42
3.4.3 Avaliação da potência, vazão de nebulização e profundidade de amostragem	43
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA	44
4.1.1 Avaliação da vazão de O ₂ e diluição de etanol	44
4.1.2 Avaliação da interface de reação/colisão (CRI)	47
4.1.3 Avaliação da potência, vazão de nebulização e profundidade de amostragem	51
4.1.4 Padronização interna	53
4.1.5 Parâmetros de desempenho e determinação de metais em etanol combustível por ICP-MS utilizando introdução direta de amostra	55
4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE	60

4.2.1 Estudos de pirólise e atomização para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb	60
4.2.2 Otimização do programa de aquecimento	63
4.2.3 Análise de amostras e comparação de métodos	65
5 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Desde 1975, com o lançamento do Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool) o etanol vem se difundindo como uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis, sendo uma fonte natural, renovável e de baixo custo¹. O etanol combustível é classificado como hidratado ou anidro. O primeiro usado diretamente como combustível de automóveis e o segundo sendo usado com um aditivo oxigenado misturado à gasolina (em uma faixa de 20 a 25%)² diminuindo assim a emissão de CO e hidrocarbonetos sem perda significativa no desempenho do veículo^{3,4}.

Uma grande vantagem quando trata-se do uso deste tipo de combustível é a diminuição de cerca de 90% na emissão de gases do efeito estufa quando comparado à gasolina. O etanol polui menos o ar por não conter certos poluentes, como o benzeno, que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. O processo de produção e uso do etanol de cana-de-açúcar, que se inicia com o plantio da cana e termina com os gases que saem do escapamento dos carros, é responsável pela absorção de cerca de 90% dos gases de efeito estufa durante o ciclo de vida do combustível⁵. A determinação de metais em combustíveis é de interesse sócio-econômico porque eles podem induzir corrosão ou se depositar sobre componentes internos dos motores, assim, podendo prejudicar o desempenho do combustível devido a reações de decomposição oxidativa, contaminar os catalisadores, e o ambiente por meio da emissão de metais nos gases da combustão⁶. A presença de metais é indesejável, a menos que seja usado como aditivo para conferir uma propriedade característica ao combustível. Normalmente metais potencialmente tóxicos estão presentes em baixas concentrações, a menos que se devam a contaminações⁷. A contaminação pode acontecer no processo de produção, transporte, armazenagem ou por adulteração do produto original⁸.

A Resolução ANP n° 36 de 2005 estabelece limites máximos para alguns metais, sendo estes limites estabelecidos de acordo com o tipo de combustível. Em etanol hidratado são estabelecidos limites máximos para Fe (5 mg/kg) e Na (2 mg/kg), enquanto em etanol anidro é estabelecida a concentração máxima de Cu (0,07 mg/kg)⁹. O Cu é mais prejudicial no etanol anidro, pois quando misturado à gasolina pode promover reações de decomposição oxidativa via radicais livres deteriorando o produto pela formação de goma e diminuindo a eficiência do

combustível. O Fe é responsável pelo aumento no desgaste e pelos depósitos em componentes dos motores reduzindo a vida útil do motor usado com este combustível^{10,11}. Dentre os metais, o zinco pode ser um contaminante em matrizes alcoólicas, pois é empregado nos processos bioquímicos de produção do etanol¹².

Visto que os metais estão presentes em baixas concentrações nos combustíveis, técnicas analíticas sensíveis são requeridas. Algumas técnicas têm sido utilizadas para análise de metais em combustíveis como a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS)¹³⁻¹⁴, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS)^{15,16}, espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP OES)¹⁷⁻¹⁹ e espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)²⁰⁻²².

A espectrometria de absorção atômica em chama pode ser útil na determinação de vários metais em diferentes tipos de amostra, no entanto para concentrações traço é necessário uma pré-concentração da amostra para que seja possível a quantificação do analitos por esta técnica²³, desta maneira tem-se um gasto excessivo de tempo com etapas de preparo da amostra. A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite possibilita uma análise direta do etanol com melhores limites de detecção²⁴.

A espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente é uma técnica multielementar que permite a determinação simultânea de muitos analitos com baixos limites de detecção, sendo a determinação simultânea uma grande vantagem frente a outras técnicas. Entretanto, a presença de íons moleculares no plasma pode tornar-se um problema, como $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}_2^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ que interferem nas razões massa/carga de $^{52}\text{Cr}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$ e $^{56}\text{Fe}^+$, respectivamente, devido à presença de C proveniente da matriz.

Algumas estratégias para reduzir interferências poliatômicas são descritas na literatura, como uso de equações matemáticas e preparo da amostra. Além disso, outras estratégias instrumentais são utilizadas, como cela de reação e colisão (CRC)²⁵, cela dinâmica de reações (DRC)²⁶ e interface de reação e colisão (CRI).

Outro problema comum encontrado quando se trata da técnica ICP-MS é a dificuldade em introduzir no plasma matrizes com elevada carga orgânica^{27,28}, pois pode ocorrer a decomposição incompleta da matriz, o que acarreta em depósitos de carbono nos orifícios dos cones e lentes iônicas, obstruindo a passagem da amostra através da interface e diminuindo a sensibilidade. Outra diferença encontrada

quando trata-se da introdução de solventes orgânicos é que estes por sua vez desestabilizam o plasma consumindo energia quando da dissociação de suas moléculas, podendo ocorrer a extinção do mesmo. De acordo com a amostra utilizada é possível realizar a queima da amostra e posterior dissolução das cinzas ou extração para fase aquosa, no entanto esses procedimentos quando adotados podem levar a um gasto de tempo excessivo, inviabilizando a análise em casos onde um grande número de amostras precisam ser analisadas, podendo também ocorrer contaminações e perdas no decorrer destes processos.

Estes problemas podem ser minimizados diluindo a amostra, aumentando a potência do plasma e/ou diminuindo a vazão de nebulização. A adição de oxigênio ao gás auxiliar também é utilizada, o qual auxilia na decomposição da matriz, no entanto é necessário atentar-se para a vazão adequada pois pode ocorrer a formação de interferências poliatômicas com o elemento oxigênio²⁹.

A presença de oxigênio misturado ao argônio auxiliar resulta, no caso de amostras orgânicas, em um plasma estável alcançando características operacionais próximas às do plasma operando com solução aquosa. No entanto, esta introdução resulta no aumento considerável de íons moleculares de óxido no espectro, especialmente compostos de carbono e oxigênio. Em geral, as interferências poliatômicas mais sérias resultam dos isótopos mais abundantes dos elementos Ar, C, H, N e O. Estes problemas podem ser contornados com ajuste de matriz, uso da padronização interna ou calibração por adição de analito.

Diante do exposto o uso de interface de reação e colisão e a introdução de oxigênio na composição do gás auxiliar são duas estratégias a serem avaliadas no presente trabalho.

1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-MS)

A técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente possui característica multielementar e baixos limites de detecção, ela se baseia na medida da razão massa/carga (m/z) dos íons dos elementos produzidos no plasma.

Vários modelos de ICP-MS estão disponíveis comercialmente, os quais se diferenciam de acordo com o arranjo da interface, sistema de focalização iônica, sistema de separação de massas e câmara de vácuo. Os componentes básicos de um ICP-MS são mostrados na Figura 1.

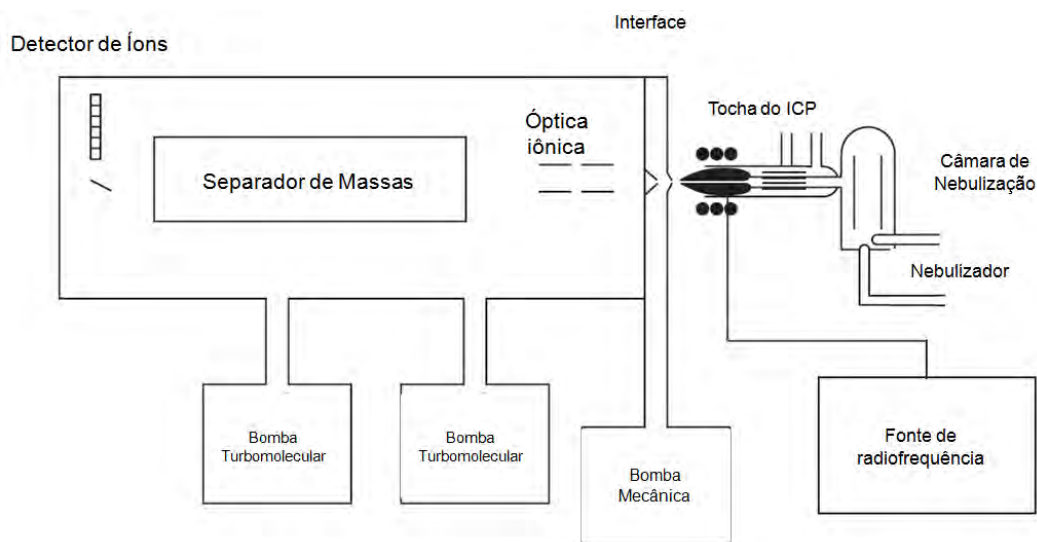


Figura 1- Componentes básicos de um ICP-MS (Traduzido de THOMAS, 2008)

Um ICP-MS consiste de um sistema de introdução de amostras que pode ser constituído por nebulizadores ou micronebulizadores quando trabalha-se com amostras líquidas, no caso de amostras sólidas tem-se a introdução direta, ablação por laser ou centelha e vaporização eletrotérmica. Para introdução de amostras gasosas a geração de hidretos, vapor frio de Hg, cromatografia gasosa, introdução direta de gases entre outras podem ser utilizadas³⁰.

Após o sistema de introdução de amostras está localizada a tocha, onde o plasma é formado e mantido por uma bobina geradora de radiofrequência. O plasma consiste de uma descarga sem eletrodos em um gás que se encontra à pressão atmosférica, o qual é mantido pela energia fornecida por uma fonte de radiofrequência de 27 ou 40 MHz que induz um campo magnético oscilante em uma bobina de cobre.

A energia necessária para formação e manutenção do plasma é fornecida por uma fonte externa geradora de radiofrequência, a qual induz um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente à tocha. Uma bobina de Tesla

fornece os primeiros elétrons e a ação do campo magnético permite a aceleração dos elétrons em trajetórias perpendiculares ao campo descrevendo uma helicóide (vórtice de Reed). O campo magnético é oscilante por ser induzido por uma corrente alternada RF, isso leva à aceleração dos elétrons e íons em contrafluxo em ambos sentidos, facilitando a transferência de energia cinética para os átomos, produzindo mais ionizações, aumentando assim o número de elétrons em um processo em cascata, até atingir o equilíbrio dinâmico. A densidade eletrônica é da ordem de 10^{15} elétrons/cm³, à temperatura de 7.500 K e a densidade de partículas neutras é de 10^{18} /cm³. Nessas condições é atingido um alto grau de ionização simples, para a maioria dos elementos³⁰. O gás geralmente usado para a formação do plasma é o argônio.

A tocha é composta por três tubos concêntricos, onde na secção anular interna é introduzida a amostra transportada pelo gás de nebulização, na intermediária tem-se o gás auxiliar que auxilia na estabilização do plasma e na externa é introduzido o gás do plasma que funciona como isolante térmico e centraliza o mesmo (Figura 2).

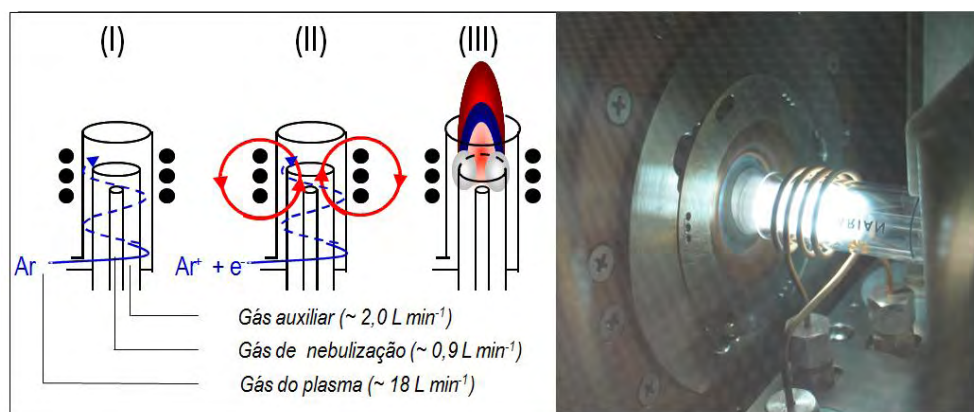


Figura 2- Tocha do ICP-MS (Cortesia Varian Inc.)

Logo após a tocha encontra-se a região de interface que é constituída por dois cones, sendo o primeiro chamado de cone de amostragem e o segundo de *skimmer*. A interface tem como função a formação de uma região de pré-vácuo que auxilia no transporte dos íons que são direcionados ao analisador de massas, isto é possível devido ao gradiente de pressão que é estabelecido (Figura 3). Próximo aos cones estão localizadas as lentes iônicas que focalizam o feixe iônico para a entrada do analisador de massas, este por sua vez permite a passagem de íons de razão m/z

específica que chegam ao detector e são quantificados³¹. O analisador de massas pode ser um quadrupolo, hexapolo, octapolo, setor magnético ou tempo de voo que encontra-se em uma região de vácuo. De acordo com o potencial aplicado nas hastes do analisador de massas uma determinada razão m/z passa através do mesmo e são posteriormente detectadas pelo detector e uma intensidade proporcional à quantidade destes íons presentes na amostra é fornecida.

A amostra, tipicamente líquida, é bombeada ao sistema de introdução de amostras, o qual é composto por um nebulizador e uma câmara de nebulização. A amostra é nebulizada no sistema de introdução sendo produzido um aerossol que é introduzido na base do plasma. Este aerossol passa por diferentes zonas de temperatura ao longo do plasma sofrendo processos de secagem, vaporização, atomização e ionização. Quando ele finalmente chega à zona analítica que está em torno de 7000 K tem-se a presença de átomos excitados e íons que representam a composição da amostra³².

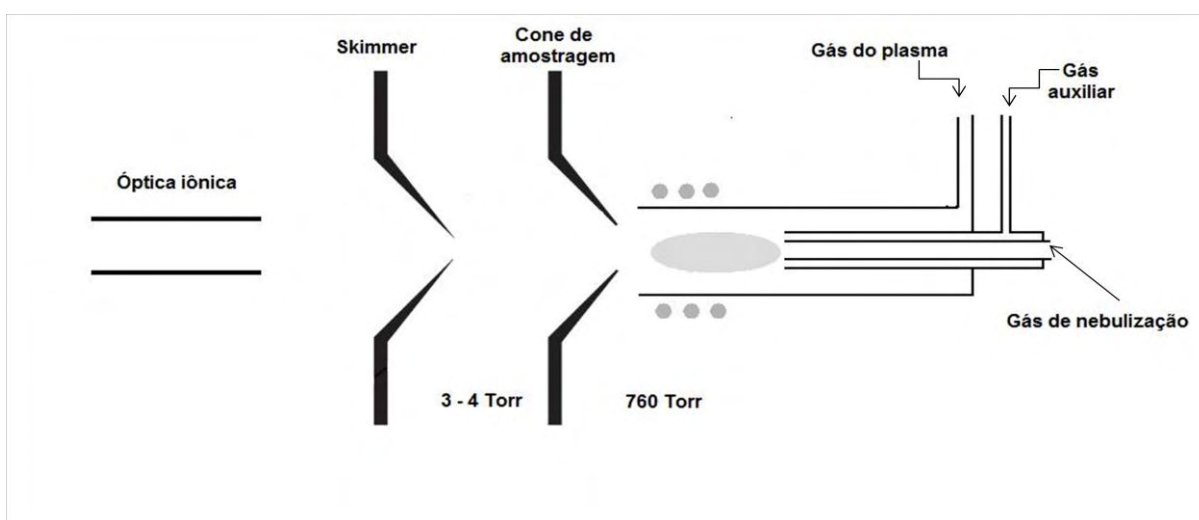


Figura 3- Esquema da tocha e interface do ICP-MS

No processo de nebulização alguns fatores como tensão superficial e viscosidade devem ser considerados, pois influenciam na formação e transporte do aerossol ao plasma.

Muitos dos equipamentos disponíveis comercialmente apresentam os componentes dispostos de forma linear, no entanto uma diferente configuração é encontrada no espectrômetro de massa Varian 820-MS, como mostrado na Figura 4.

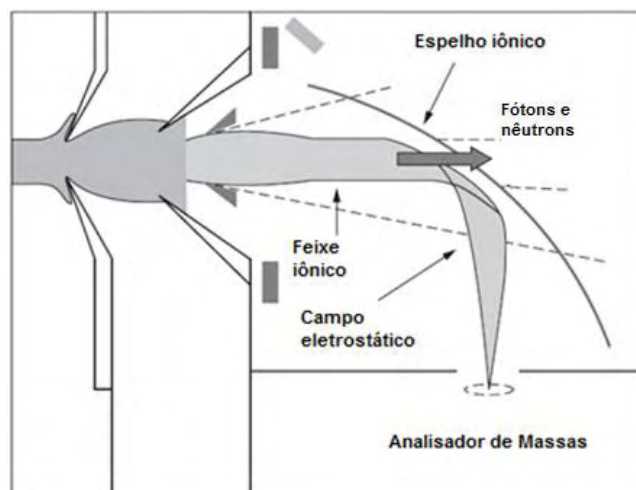


Figura 4- Sistema de focalização iônica do Varian 820-MS (Cortesia Varian Inc.)

Esta configuração faz com que os fótons e nêutrons sejam barrados pelo espelho iônico possibilitando a passagem apenas dos íons para o analisador de massas devido à deflexão produzida pela presença de um campo eletrostático.

1.1.1 Interferências

As interferências encontradas na técnica de ICP-MS são classificadas como espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são causadas por vários fatores estando associadas com o gás utilizado para formação do plasma e de nebulização, componentes, carbono e outros analitos da matriz e a presença de oxigênio e nitrogênio provenientes do próprio ambiente.

As interferências espectrais são subdivididas em interferências isobáricas, poliatômicas, formação íons de dupla carga e óxidos refratários. Quando na razão m/z do isótopo a ser analisado existir um isótopo de outro analito tem-se a interferência isobárica, já que ambos isótopos estão presentes na mesma massa, sendo que a correção para este tipo de interferência é o uso de equações

matemáticas ou a escolha de outro isótopo, quando possível. Um exemplo para este tipo de interferência é o isótopo mais abundante de argônio (massa 40), o qual interfere na determinação do isótopo mais abundante de cálcio.

No caso das interferências poliatômicas temos a recombinação dos analitos com componentes da matriz, do plasma ou do próprio ambiente. O argônio pode se recombinar também com outros analitos ou espécies provenientes da matriz interferindo em diversas razões m/z, estando as interferências mais comuns formadas pela combinação de componentes da matriz e dos solventes mostrada na Tabela 1³².

Tabela 1- Interferências poliatômicas comumente encontradas pela combinação de componentes da matriz e solventes

Elemento/Isótopo	Matriz/Solvente	Interferências
³⁹ K ⁺	H ₂ O	³⁸ ArH ⁺
⁵⁶ Fe ⁺	H ₂ O	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺
⁸⁰ Se ⁺	H ₂ O	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺
²⁸ Si ⁺	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N ⁺
⁴⁴ Ca ⁺	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺
⁵⁵ Mn ⁺	HNO ₃	⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺
²⁴ Mg ⁺	Orgânicos	¹² C ¹² C ⁺
²⁸ Si ⁺	Orgânicos	¹² C ¹⁶ O ⁺
⁵² Cr ⁺	Orgânicos	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺
⁶⁵ Cu ⁺	Minerais	⁴⁸ Ca ¹⁶ OH ⁺
⁶⁴ Zn ⁺	Minerais	⁴⁸ Ca ¹⁶ O ⁺

Estratégias instrumentais são utilizadas na eliminação de interferências poliatômicas decorrentes dos próprios gases do plasma, da adição de oxigênio ou da recombinação de átomos no plasma. Para este fim emprega-se a cela de reação dinâmica (DRC) ou interface de reação e colisão (CRI). Em ambos um gás colisional ou reacional é introduzido ocasionando reações de transferência de carga, transferência de próton ou oxidação. Nos equipamentos que possuem DRC a cela é localizada entre a óptica iônica e o analisador de massas, estando em uma região de vácuo (Figura 5). Os gases usados na cela dinâmica de reação são Xe, CH₄, (CH₃)₂, NH₃, H₂ e He²⁶.

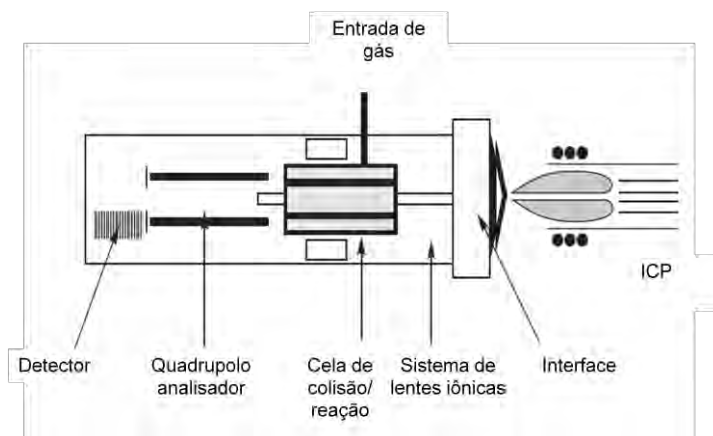
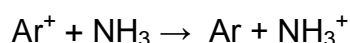


Figura 5- Localização da cela dinâmica de reação no ICP-MS (Traduzido de THOMAS, 2008)

Um exemplo de eliminação de interferência é o uso de NH_3 para eliminar interferência de $^{40}\text{Ar}^+$ sobre $^{40}\text{Ca}^+$. Neste caso uma reação de transferência de carga é observada:



Esta reação ocorre porque o potencial de ionização do NH_3 (10,2 eV) é menor que do Ar (15,8 eV). Por outro lado, o potencial de ionização do Ca (6,1 eV) é menor que o da NH_3 , então a reação $\text{Ca}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ca} + \text{NH}_3^+$ não ocorre³³.

A eliminação de interferências feita através da interface de reação e colisão emprega química similar à da cela dinâmica de reação, porém em condições de pressão e temperatura diferentes. Os gases empregados na interface de reação e colisão são H_2 e He . Neste tipo de configuração os cones, feitos de níquel ou platina, possuem um canal por onde ocorre a introdução dos gases (Figura 6), a qual pode ocorrer tanto no cone de amostragem como no *skimmer*.

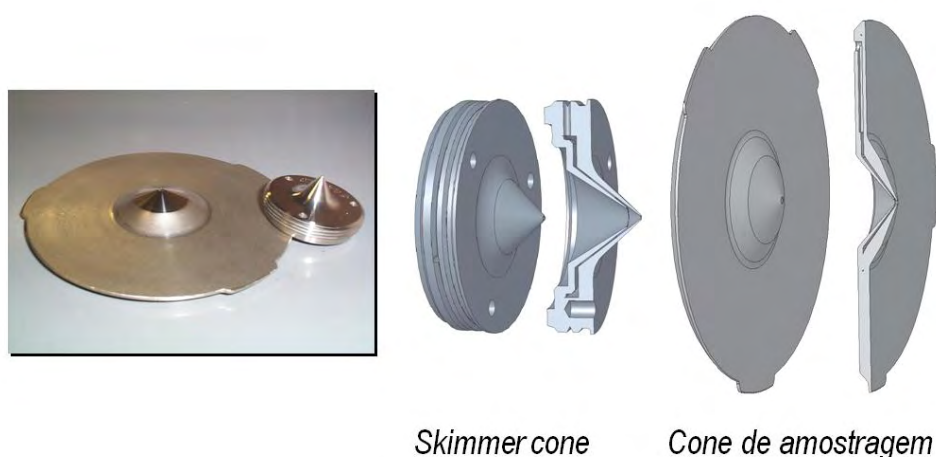


Figura 6- Cones da interface de um sistema CRI-ICP-MS (Cortesia Varian Inc.)

A formação de íons com dupla carga acontece quando o analito possui segunda energia de ionização menor que a primeira energia de ionização do Ar (15,76 eV)³¹. Para monitorar a formação de íons de dupla carga Ba^{++} é geralmente utilizado, o qual possui segunda energia de ionização de 10,00 eV. Durante a análise é desejável que a porcentagem de íons de dupla carga esteja abaixo de 3%, sendo que isto é possível fazendo uma otimização da vazão de nebulização, potência do plasma e posição de amostragem. Ajustando estes parâmetros também é possível minimizar a formação de óxidos refratários resultantes da dissociação incompleta da amostra ou da recombinação no plasma.

As interferências não espectrais estão relacionadas com efeitos da matriz, que podem influenciar no transporte da amostra e efeitos de nebulização que resultam de propriedades físicas (viscosidade, volatilidade ou tensão superficial) da amostra podendo alterar a eficiência no transporte ou na nebulização da amostra, resultando em um aumento ou diminuição da quantidade de amostra no plasma.

Quando a calibração externa é utilizada na quantificação dos elementos, é possível a ocorrência de erros nos resultados devido a efeitos provocados pela matriz. Estes erros podem ser devido a sais dissolvidos nas amostras que causam alterações na taxa de introdução e no transporte das soluções. Além disso, a introdução de amostras no plasma com altos teores salinos, via nebulização pneumática, provoca depósitos que obstruem progressivamente o orifício do cone, afetando a amostragem dos íons.

No estudo de soluções de amostras biológicas digeridas com ácido nítrico, observam-se acentuados efeitos de matriz causados pelo alto teor de sólidos dissolvidos, provenientes da decomposição incompleta da matéria orgânica. O emprego de HNO_3 e H_2O_2 para oxidação de compostos orgânicos pode não ser suficiente para reduzir os sólidos totais em solução, sendo necessário empregar uma mistura digestora contendo HNO_3 , H_2O_2 , e HClO_4 .

Em se tratando do estudo de matrizes orgânicas têm-se um diferente comportamento do plasma quando comparado à introdução de soluções aquosas, sendo que a nebulização e a quantidade de amostra que chega ao plasma são diferentes. Passando o aerossol rico em orgânicos através de uma câmara de nebulização refrigerada por água, a pressão de vapor do solvente é diminuída, reduzindo a quantidade de carbono que alcançará o plasma. Este artifício, acoplado ao aumento da potência de RF aplicada, usada para gerar o ICP, ajuda na estabilização do plasma.

A eficiência na condução de íons de massas diferentes também pode ser afetada, sendo que na interface podem ocorrer perdas de íons de massas baixas devido à presença de altas concentrações de íons de massas altas. As perdas de íons leves do feixe retirado do jato supersônico podem ser atribuídas ao efeito da distribuição da carga na região localizada entre o cone extrator e as lentes iônicas (efeito carga-espaço). Esse efeito é acentuado quando se aplicam potenciais muito altos na lente de extração. Os efeitos espaço-carga são considerados como os principais responsáveis pela discriminação de massas no ICP-MS.

A padronização interna pode ser utilizada para correção de flutuações do sinal decorrentes de variações na viscosidade, densidade e tensão superficial, os quais afetam diretamente o transporte da amostra, melhorando a repetitividade e exatidão. A exatidão é afetada quando ocorre uma diferença entre a matriz da amostra e a matriz do padrão de calibração que afeta diferentemente o sinal do analito, além de ser provocada por desvios de comportamento do sistema analítico em função do tempo. O padrão interno é uma espécie química adicionada a cada amostra e padrão a uma concentração fixa e conhecida. Desta forma a intensidade de sinal do analito deve ser dividida pela intensidade do padrão interno. A escolha do padrão interno deve ser feita de forma que a razão m/z do padrão seja próxima à razão m/z do analito estudado³⁰.

1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

O princípio da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte por átomos gasosos no estado fundamental produzidos por atomizadores. Como os átomos absorvem radiação de comprimentos de onda específicos, eles possuem então espectros de linhas de absorção característicos.

A fonte de radiação pode ser produzida com o próprio elemento a ser determinado, sendo que as mais comumente empregadas são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) e lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL). Há também lâmpadas de arco curto de xenônio que emitem um espectro contínuo.

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite – GF AAS emprega tubos de grafite como atomizadores. A amostra é inserida no tubo através de um orifício e fica acomodada sobre a parede do tubo ou sobre a plataforma de L'vov presente no interior do mesmo. Esta plataforma feita de grafite pirolítico tem como função retardar o aquecimento da amostra, para que não haja gradiente de temperatura entre a superfície do tubo e a atmosfera no interior do mesmo, evitando a condensação da amostra no processo de atomização acarretando em perda na sensibilidade. Dentro do tubo, a amostra é submetida a um tratamento térmico composto por 4 etapas, sendo a primeira correspondente a secagem, para evaporar o solvente; a segunda etapa, chamada de pirólise, tem por objetivo decompor termicamente a matriz. Nesta etapa toda a matriz deve ser removida sem perda do analito de interesse, no entanto isso às vezes não é possível sendo necessário o uso de modificadores químicos. O tempo e temperatura de pirólise são determinados pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz.

A terceira etapa é responsável pela produção de átomos livres no estado vapor (atomização), nela a temperatura deve ser alta o suficiente para garantir a completa e rápida volatilização do analito. É na atomização que é medida a absorção da radiação pelos átomos presentes na nuvem atômica³⁴.

A última etapa é a limpeza que é realizada elevando a temperatura do atomizador até um valor máximo por um curto período de tempo, para que não permaneça no tubo qualquer resíduo. Após a limpeza o tubo é resfriado para que possa começar um novo ciclo de aquecimento.

O ambiente inerte durante o programa de aquecimento é obtido por fluxos de argônio que passam internamente e externamente ao tubo de grafite. Durante a atomização o fluxo interno de gás é interrompido para que haja a formação da nuvem atômica onde os átomos absorvem a radiação emitida, sendo possível a medida da radiação transmitida.

Curvas de temperatura de pirólise e atomização são construídas para encontrar as temperaturas ótimas para o pré-tratamento da amostra e volatilização do analito. Para isto a amostra é introduzida no tubo de grafite, a temperatura de atomização é inicialmente fixada e várias temperaturas de pirólise diferentes são testadas. É feito então um gráfico de absorvância *versus* temperatura de pirólise (Figura 7) e a temperatura de pirólise selecionada deve ser a temperatura máxima em que não se observada perda significativa em sinal analítico. Similarmente, a temperatura de atomização é encontrada mantendo-se a temperatura de pirólise otimizada através da curva de pirólise e a temperatura de atomização é variada. A curva B da Figura 7 representa uma curva de atomização³⁵. A temperatura de atomização é aquela na qual ocorre a formação de átomos livres no estado vapor. Nesta etapa é realizada a leitura da absorvância.

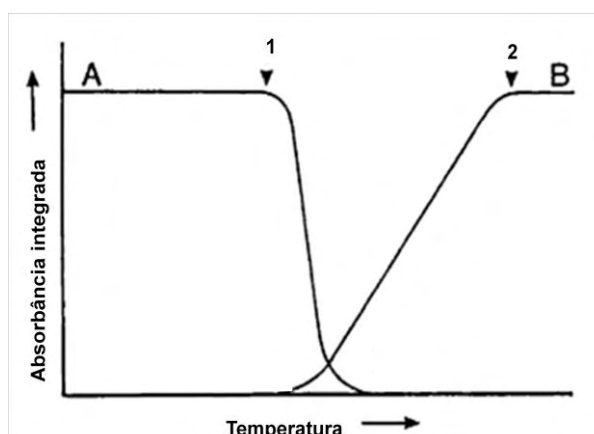


Figura 7- Curvas de (A) pirólise e (B) atomização para GF AAS.
1 = temperatura máxima de pirólise e 2 = temperatura ótima de atomização

Algumas das vantagens desta técnica, além dos baixos limites de detecção, são o pequeno volume de amostra necessário à análise bem como o caráter multielementar quando utilizam-se equipamentos com capacidade para 4 lâmpadas como é o caso do SIMAA 6000 da Perkin Elmer, que permite determinar até seis analitos quando lâmpadas multielementares são utilizadas³⁶.

1.2.1 Modificadores químicos

Modificadores são substâncias adicionadas ao tubo de grafite auxiliando para diminuir a estabilidade térmica dos concomitantes ou convertendo analitos voláteis em espécies mais estáveis termicamente, possibilitando temperaturas de pirólise mais altas sem perda do analito, o que auxilia na remoção da matriz. Vários modificadores são usados e indicados por fabricantes de equipamentos, sendo que a mistura $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi considerada como modificador universal³⁷ por ser adequada a vários elementos.

Para a escolha de um modificador químico devem ser considerados alguns aspectos como capacidade de estabilizar o analito, aplicabilidade a vários elementos em suas diferentes formas, pureza elevada, não reduzir a vida útil do tubo, não conter elemento rotineiramente determinado, possuir baixa toxicidade, ser estável mediante armazenamento e de fácil disponibilidade³⁸.

A modificação pode ser realizada de duas maneiras, modificação química convencional e modificação química permanente³⁹. Na modificação convencional uma solução do modificador é adicionada antes, depois ou conjuntamente com a amostra. Já na modificação permanente uma solução do modificador é adicionada ao tubo de grafite, o qual passa por um pré-tratamento térmico para a deposição do modificador nas paredes do tubo. Os modificadores permanentes mais utilizados são Ir, Zr, Pt, Ru, Rh e W, enquanto $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ são os mais utilizados na modificação convencional⁴⁰.

1.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Quando um grande número de variáveis está presente no estudo a matriz de dados gerada pelas respostas obtidas é muito grande, fato este que dificulta a visualização e interpretação dos resultados. Neste caso geralmente faz-se uso da análise de componentes principais que consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. As n variáveis originais geram através de combinações lineares n componentes principais, sendo que as maiores variâncias são descritas pelas primeiras componentes. Desta forma permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras.

Neste sentido, com a PCA é possível efetuar uma simplificação, redução da dimensão original dos dados, detecção de amostras anômalas, seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão^{41,42}.

2 PROPOSTA DE TRABALHO

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de método de determinação de elementos traço em etanol combustível por espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente empregando interface de reação e colisão e a avaliação da possibilidade de discriminar as amostras de acordo com a composição inorgânica e relacionando-a com a distribuidora de origem.

A análise de alguns dos analitos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite e posterior comparação de resultados também foi foco de estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente

Espectrômetro de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (Varian 820-MS, Mulgrave, Australia) com sistema de interface de reação e colisão (CRI) foi utilizado para as medidas (Figura 8). Este instrumento é equipado com amostrador automático SPS3 e controlador de fluxo de gás para adição de oxigênio no gás auxiliar (AGM-1, Varian). Argônio (99.999 %) foi usado como gás formador do plasma, oxigênio (99.99%) como componente do gás auxiliar e hélio e hidrogênio (99.999 %) foram avaliados como gases colisionais e/ou reacionais. Todos os gases eram procedentes da White Martins (Sertãozinho, SP).



Figura 8- Espectrômetro de massa com fonte de plasma Varian 820-MS

A introdução das amostras foi feita via nebulizador concêntrico e câmara de nebulização tipo Scott de perfluoroacetado (PFA). Outras condições instrumentais e operacionais são apresentadas na Tabela 3.

O equipamento utilizado possui interface de reação e colisão (Figura 9), sendo este um arranjo mais simples quando comparado aos demais dispositivos utilizados para eliminação de interferências. Os gases utilizados na interface, hidrogênio e hélio, também são mais fáceis de manipular quando comparados à NH_3 e CH_4 . Os gases são introduzidos na interface através do cone de amostragem e/ou *skimmer* para auxiliar na eliminação de interferências. O gás é introduzido em um dos cones e as espécies presentes originalmente no plasma quando passam através do orifício dos cones interagem com o gás que é introduzido sofrendo colisão e/ou reação gerando uma nova composição para o plasma original, livre de interferências⁴³.

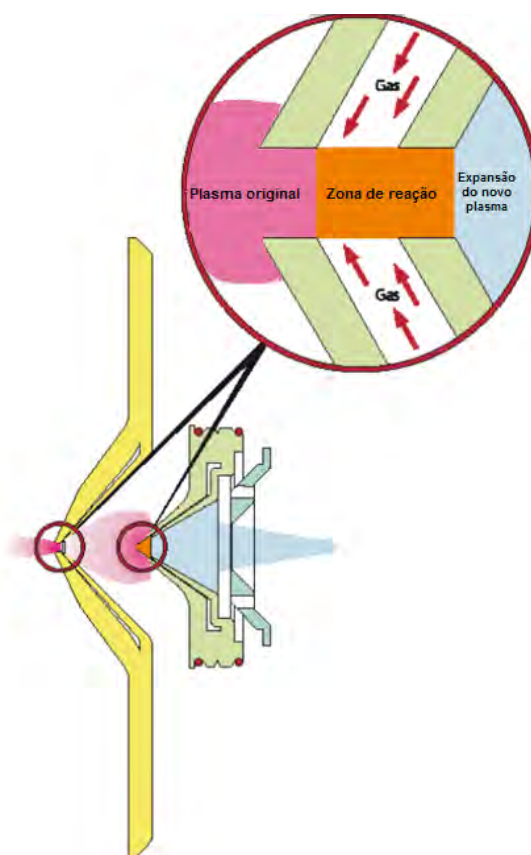


Figura 9- Interface de reação e colisão do Varian 820-MS (Cortesia Varian Inc.)

3.1.2 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000 (Figura 10), equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman, amostrador

automático Perkin Elmer, modelo AS-72 e tubo de grafite pirolítico tipo THGA[®] contendo plataforma de L'vov integrada (Figura 11).



Figura 10- Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite SIMAA 6000

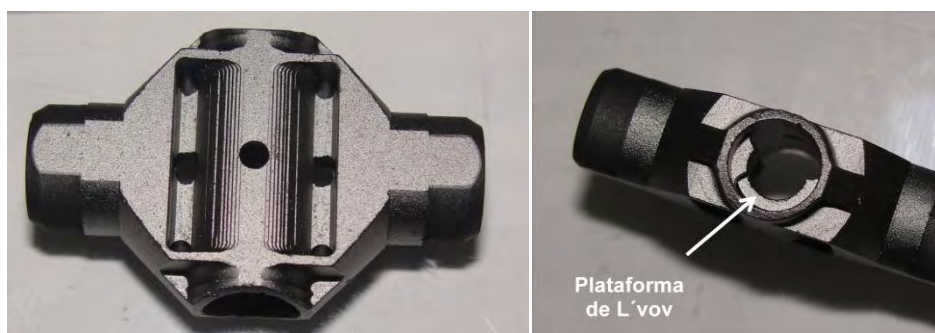


Figura 11- Tubo de grafite THGA[®]

O espectrômetro de absorção atômica utilizado é capaz de detectar simultaneamente até 6 elementos (em função da combinação de um policromador Echelle em configuração tetraédrica com um detector de estado sólido contendo 60 fotodinodos independentes). Os componentes principais que constituem o espectrômetro estão apresentados na Figura 12. Os feixes de radiação emitidos por até quatro lâmpadas HCL ou EDL são colimados e direcionados por espelhos ao interior do tubo de grafite, onde ocorre absorção de parte desses feixes por átomos

gasosos no estado fundamental. Os feixes de radiação que não foram absorvidos passam por uma fenda e atingem o sistema dispersor do espectrômetro, o qual os separa de acordo com comprimentos de onda selecionados.

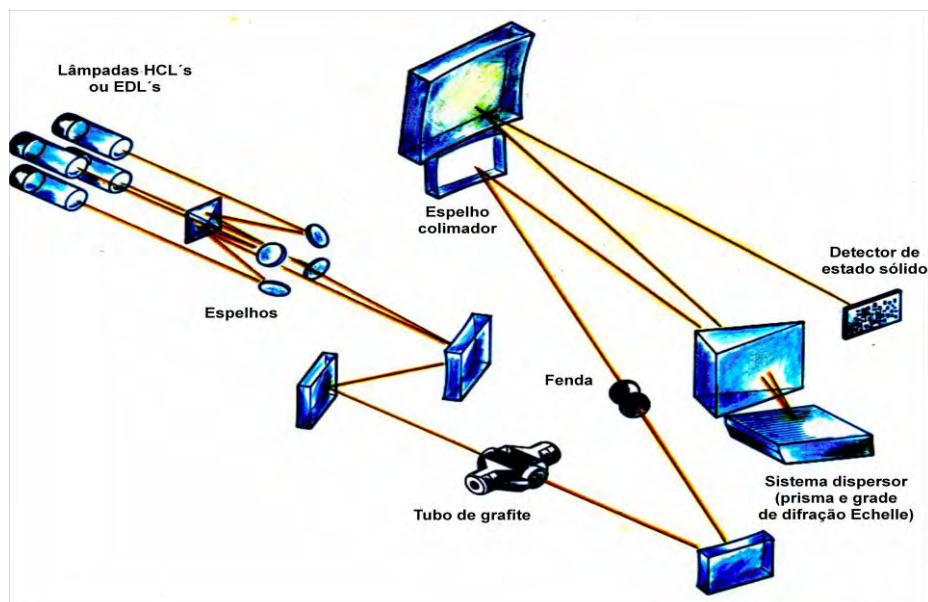


Figura 12- Diagrama com os principais componentes ópticos do espectrômetro utilizado

Um detector de estado sólido contém um arranjo de 60 fotodínodos dispostos bidimensionalmente e controlados independentemente. O detector está conectado com oito canais paralelos de processamento dos sinais e, desta forma, as diferentes radiações separadas em duas dimensões são registradas⁴⁴.

As lâmpadas utilizadas foram de cátodo oco para os elementos descritos na Tabela 2. Argônio com 99,999% de pureza (White Martins) foi empregado como gás protetor do tubo de grafite e como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹.

Tabela 2- Condições operacionais das lâmpadas utilizadas

<i>Elemento</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>Corrente (mA)</i>
Mn	279,5	20
Ni	232,0	25
Pb	283,3	10
Sb	217,6	20

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (resistividade 18,2 M Ω cm) obtida a partir de um sistema Millipore Milli-Q Academic e HNO₃ 65 % (v v⁻¹) (Merck, Darmstadt, Alemanha) purificado por destilação foi empregado.

As soluções analíticas foram preparadas por diluição dos padrões monoelementares Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, V e Zn (1000 mg L⁻¹, Quemis High Purity). Além disso, as soluções foram preparadas utilizando álcool etílico hidratado P.A. (Merck) para simular a matriz orgânica. Solução 1000 mg L⁻¹ Pd foi preparada por diluição do estoque 10000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ (Merck). Solução 1000 mg L⁻¹ Mg foi preparada por dissolução de 100 mg de Mg(NO₃)₂ Suprapur[®] (Merck) em cerca de 3 mL de água e diluição a 10 mL. Solução 1000 mg L⁻¹ Ir (IrCl₃, Fluka) foi usada diretamente sem qualquer diluição.

Para prevenir a contaminação, toda a vidraria utilizada no preparo das soluções foi mantida em banho 10% (v/v) HNO₃ por 24 h, enxaguadas abundantemente com água deionizada e secos em capela de fluxo laminar previamente ao uso.

3.3 AMOSTRAS

Neste trabalho foram analisadas 155 amostras de etanol combustível, que foram fornecidas pelo Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados - CEMPEQC. Essas amostras foram coletadas aleatoriamente em postos de combustível da região centro-oeste do estado de São Paulo. Para análise por ICP-MS as amostras foram diluídas em água em uma proporção 1:20 v/v, acidificadas resultando em solução 1% (v/v) HNO₃ e 10 μ g L⁻¹ ⁸⁹Y utilizado como padrão interno para ²⁴Mg, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁵⁸Ni, ⁹⁸Mo, ¹²¹Sb, ¹³⁸Ba. Os elementos ²³Na, ²⁷Al, ²⁸Si, ⁵¹V e ²⁰⁸Pb foram determinados sem correção por padrão interno. Para as análises por GF AAS as

amostras foram diluídas 1:1 (v/v) e acidificadas a fim de produzir solução 1% (v/v) HNO₃.

No estudo de adição e recuperação de analito feito por ICP-MS, 10 amostras foram diluídas 1:20 v/v, adicionados os analitos de interesse resultando em concentração de 7,0 µg L⁻¹ Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e V; 6,5 µg L⁻¹ Fe e Zn; 8 µg L⁻¹ Mg, Na e Sb, 20 µg L⁻¹ Si. As soluções foram acidificadas a fim de produzir solução 1% (v/v) HNO₃. Os brancos foram preparados por diluição do etanol P.A., por adição de ácido nítrico e padrão interno (ICP-MS), assim como feito nas amostras.

3.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

3.4.1 Avaliação da vazão de O₂ e diluição de etanol

A primeira etapa experimental deste trabalho foi avaliar a melhor concentração de etanol que viabilizasse a determinação dos constituintes inorgânicos em etanol combustível, bem como a vazão de O₂ necessária à introdução da amostra sem comprometer a sensibilidade, os limites de detecção (baixo fundo) e a estabilidade do plasma. Para isso foram testadas soluções 0, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 80 e 100% (v/v) de etanol hidratado P.A. *, contendo 10 µg L⁻¹ de cada analito. Para cada solução foi preparado um branco analítico correspondente. Todas as soluções foram preparadas em 1% (v/v) HNO₃ e medidas em 5 replicatas. As condições de análise são mostradas na Tabela 3.

Primeiramente optou-se por estudar analitos que apresentam interferência poliatômica devido à presença de carbono proveniente da carga orgânica da amostra e do O₂, devido à sua introdução na composição do plasma, pois seriam feitos testes posteriores de eliminação de interferências. As principais interferências

* **Nota:** Em todo o texto quando tratar-se de porcentagem de etanol refere-se à porcentagem de etanol hidratado (Teor alcoólico: 92,6 a 93,8%).

que ocorrem nas massas dos analitos de interesse são apresentadas no Apêndice A⁴⁵. Com isto os isótopos estudados foram ²⁴Mg, ²⁶Mg, ²⁷Al, ²⁸Si, ²⁹Si, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe .

As principais interferências poliatômicas esperadas são ¹²C₂⁺, ¹²C¹⁴N⁺, ¹²C¹⁶O⁺, ⁴⁰Ar¹²C⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ as quais interferem nos isótopos ²⁴Mg, ²⁶Mg, ²⁸Si, ⁵²Cr e ⁵⁶Fe, respectivamente.

Os isótopos foram monitorados utilizando as seguintes vazões de de O₂ no gás auxiliar: 0; 12,5; 112,5 e 262,5 mL min⁻¹. Cabe ressaltar que os experimentos na ausência de O₂ continham no máximo 60% (v/v) de etanol, pois utilizando concentrações superiores ocorria a extinção do plasma.

Tabela 3- Condições operacionais do ICP-MS

Parâmetros	Valores
Potência de RF (W)	1400
Gerador de radiofrequência (MHz)	27
Diâmetro interno do tubo injetor (mm)	2,0
Vazões dos gases:	
Plasma (L min ⁻¹)	18
Auxiliar (L min ⁻¹)	1,8
Nebulizador (L min ⁻¹)	0,95
Sheath gas (L min ⁻¹)	0,15
Vazão de gás no <i>skimmer</i> (mL min ⁻¹)	20 ou 60
Vazão de O ₂ no gás auxiliar (mL min ⁻¹)	12,5
Profundidade de amostragem (mm)	6
<i>Dwell time</i> (s)	10
<i>Scans/Replicata</i>	20
<i>Replicatas</i>	5
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	Ni
Temperatura da câmara de nebulização (°C)	2,0

As melhores condições foram selecionadas de acordo com os valores de intensidade do analito, razão sinal analítico/sinal de fundo (SBR) e concentração

equivalente ao sinal de fundo (BEC) que foram calculadas segundo as equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$\text{Intensidade do Analito} = I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}} \quad (1)$$

$$SBR = \frac{I_{\text{analito}}}{I_{\text{branco}}} \quad (2)$$

$$BEC = \frac{C_{\text{analito}}}{SBR} \quad (3)$$

A intensidade de sinal é dada em contagens por segundo (c/s) e o BEC na mesma unidade da concentração do analito, ($\mu\text{g L}^{-1}$).

3.4.2 Avaliação da interface de reação e colisão (CRI)

A segunda etapa foi o estudo da interface de reação/colisão na eliminação de interferências. Foi avaliada a introdução de H_2 e He tanto no cone de amostragem quanto no *skimmer*.

Primeiramente foi feito um estudo preliminar com objetivo de observar em qual dos cones e qual gás (H_2 ou He) promove a diminuição das interferências poliatômicas. Para isso, foram monitoradas as intensidades em contagens por segundo (c/s) nas massas de interesse. Este monitoramento foi realizado durante 60 s para cada vazão de gás introduzido na interface. A vazão de gás foi variada de 20 mL min^{-1} no intervalo de 0 a 120 mL min^{-1} , sendo esta a faixa permitida pelo equipamento. Posteriormente à escolha do gás e em qual dos cones introduzir o mesmo, foi avaliada a variação na intensidade de cada isótopo na melhor condição do estudo preliminar avaliando parâmetros como intensidade do analito, BEC e SBR. As condições operacionais são as mesmas apresentadas na Tabela 3, utilizando $12,5 \text{ mL min}^{-1}$ de O_2 no gás auxiliar e concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em soluções com 5 e 10% v/v de etanol, condições resultantes do experimento anterior.

3.4.3 Avaliação da potência, vazão de nebulização e profundidade de amostragem

Com a finalidade de otimizar os parâmetros operacionais, foi realizado um planejamento central composto no qual a potência foi variada de 600 a 1400 W, a vazão de nebulização de 0,9 a 1,1 mL min⁻¹ e a profundidade de amostragem de 6 a 14 mm. Os analitos foram divididos em 3 grupos, já que analitos não avaliados anteriormente foram acrescentados ao estudo. Esses analitos adicionais foram avaliados sem a presença de gases na CRI, pois não apresentam significativas interferências poliatômicas usando-se 20 mL min⁻¹ de H₂ no cone *skimmer*, com a finalidade de verificar eventual influência sobre a sensibilidade. Cabe ressaltar que neste estudo a concentração dos analitos foi de 10 µg L⁻¹. Os grupos foram *sem CRI, com 20 mL min⁻¹ H₂ no skimmer e com 60 mL min⁻¹ H₂ no skimmer*. Os analitos estudados em cada grupo são mostrados abaixo:

Sem CRI: ²³Na, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ¹²¹Sb, ¹³⁷Ba, ¹³⁸Ba, ²⁰⁸Pb.

Com 20 mL min⁻¹ H₂ no skimmer: ²³Na, ²⁶Mg, ²⁷Al, ⁵¹V, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ¹²¹Sb, ¹³⁷Ba, ¹³⁸Ba, ²⁰⁸Pb.

Com 60 mL min⁻¹ H₂ no skimmer: ²⁴Mg, ²⁸Si, ⁵²Cr, ⁵⁶Fe.

3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

Os analitos selecionados para avaliação e comparação com os resultados obtidos por ICP-MS foram Mn, Ni, Pb e Sb.

Foi realizado estudo das temperaturas de pirólise e atomização sendo avaliados como modificadores o nitrato de paládio/magnésio e o modificador permanente Ir com co-injeção de nitrato de paládio/magnésio. A influência da matriz para os analitos também foi avaliada.

O programa de aquecimento foi otimizado tendo como parâmetros para a avaliação a intensidade da absorbância integrada e o perfil do pico atômico transiente para cada analito. Foram estudados os tempos de rampa e patamar referentes à segunda secagem e pirólise e tempo de patamar da atomização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA

4.1.1 Avaliação da vazão de O₂ e diluição de etanol

Sem a adição de oxigênio e utilizando 12,5 mL min⁻¹ de O₂ foram introduzidas no plasma soluções contendo no máximo 60% (v/v) de etanol. Quando baixas vazões de oxigênio são utilizadas e soluções com alta porcentagem de etanol são introduzidas no plasma, observou-se uma coloração verde provavelmente devido às bandas de Swan do C₂, pois nessas condições a quantidade de matéria orgânica no plasma é elevada⁴⁶.

Para avaliar as melhores condições de análise foram construídos gráficos de intensidade do analito, SBR e BEC em função da concentração de etanol em solução para as diferentes vazões de oxigênio. Os gráficos para o ²⁷Al (possíveis interferências: ¹⁵N¹²C⁺, ¹⁴N¹³C⁺) podem ser observados na Figura 13. Para este isótopo as maiores intensidades e SBR são encontradas utilizando-se baixa vazão de O₂ e baixas porcentagens de etanol em solução, já que nestas condições a quantidade de oxigênio e carbono no plasma, que podem se combinar para formação de ions poliatômicos com outros elementos, são menores.

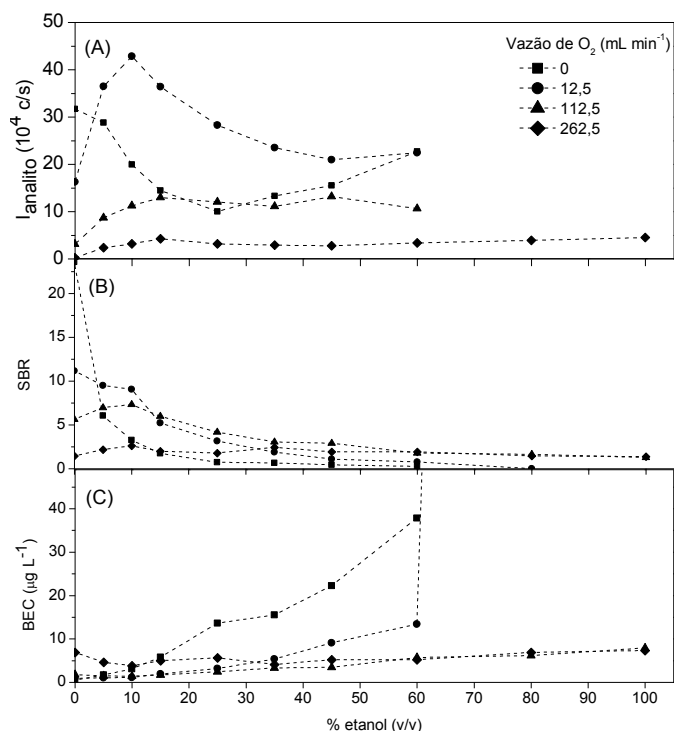


Figura 13- Gráficos de (A) Intensidade do analito, (B) razão sinal analítico/sinal de fundo (SBR) e (C) concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) para ²⁷Al

Quando, para soluções contendo 5% v/v etanol, a vazão de O₂ na composição do gás auxiliar foi aumentada observou-se diminuição nas intensidades de sinal para os analitos (Figura 14) provavelmente devido à formação de óxidos. A energia de dissociação relativamente alta para CO⁺ ($D_0 = 8,33$ eV), aliada a quantidade de carbono introduzida no plasma quando soluções etanólicas são utilizadas favorecem a formação de CO⁺. No entanto, se um excesso de oxigênio é introduzido no plasma, este pode reagir com os metais formando MO⁺, apesar das energias de dissociação serem baixas como no caso de ZnO⁺ (1,65 eV)⁴⁷, fazendo com que as intensidades de sinal sejam menores.

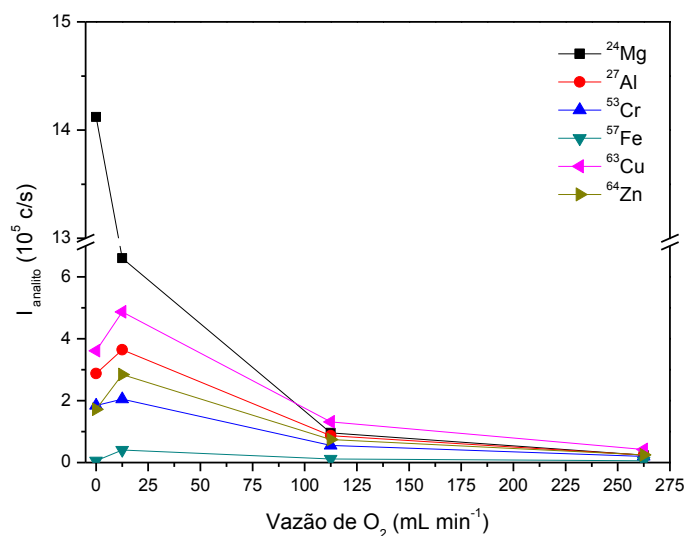


Figura 14- Intensidade de sinal do analito em função da vazão de oxigênio no gás auxiliar utilizando solução 5% v/v etanol

Utilizando $12,5 \text{ mL min}^{-1}$ de O_2 no gás auxiliar, quando o percentual de etanol é aumentado a intensidade de sinal para o branco analítico apresenta aumento acentuado para os isótopos ^{26}Mg , ^{27}Al e ^{53}Cr (Figura 15). Este aumento de intensidade observado pode ser proveniente da formação de $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, respectivamente, pois nestas condições a quantidade de carbono presente no plasma é maior favorecendo a formação destas espécies.

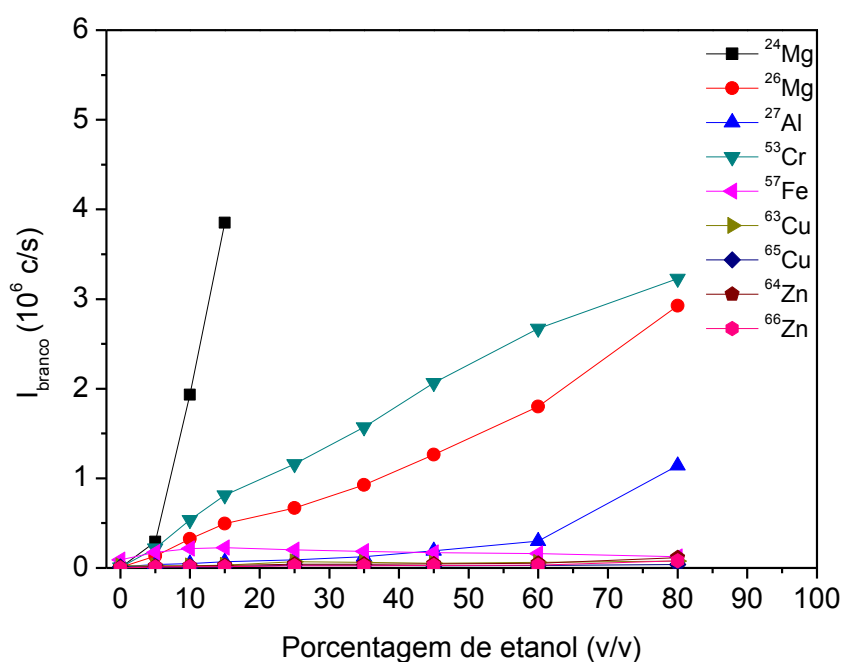


Figura 15- Intensidade de sinal para o branco analítico com o aumento da porcentagem de etanol em solução utilizando vazão de $12,5 \text{ mL min}^{-1}$ de O_2 no gás auxiliar

Para o isótopo ^{24}Mg não é possível obter os valores de intensidade para soluções com percentuais de etanol maiores de 25% pois as contagens para este analito nestas condições é muito alta saturando o detector, devido à presença de $^{12}\text{C}_2^+$, por isso não são apresentadas no gráfico. A saturação do detector ocorre também para a razão m/z 28 e 29 (Si: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$), 52 (Cr: $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$), 54 e 56 (Fe: $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) para todas as porcentagens de etanol avaliadas.

Buscando uma condição de compromisso para a análise dos isótopos selecionados, na qual se pretendeu uma maior sensibilidade para a análise bem como o menor desgaste dos cones e melhor estabilidade do plasma, optou-se pelo uso de baixas concentrações de etanol em solução e baixa vazão de oxigênio na composição do gás auxiliar, portanto optou-se por soluções contendo 5% v/v de etanol e vazão de O_2 de $12,5 \text{ mL min}^{-1}$, já que nestas condições observaram-se as melhores respostas (Intensidade e SBR altos e BEC baixo).

4.1.2 Avaliação da interface de reação/colisão (CRI)

Na avaliação preliminar da CRI foram utilizadas soluções com 5% v/v de etanol, contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito e introduzindo $12,5 \text{ mL min}^{-1}$ de O_2 na composição do gás auxiliar. As demais condições operacionais são as mesmas apresentadas na Tabela 3.

De acordo com a Figura 16 o cone de amostragem não se mostrou eficiente na diminuição das interferências, pois não promoveu redução significativa da intensidade com o aumento da vazão de He ou H_2 . Diferentemente do cone de amostragem, a introdução de He ou H_2 no *skimmer* se mostrou eficiente, uma vez que é observada diminuição significativa das contagens por segundo nas massas de interesse.

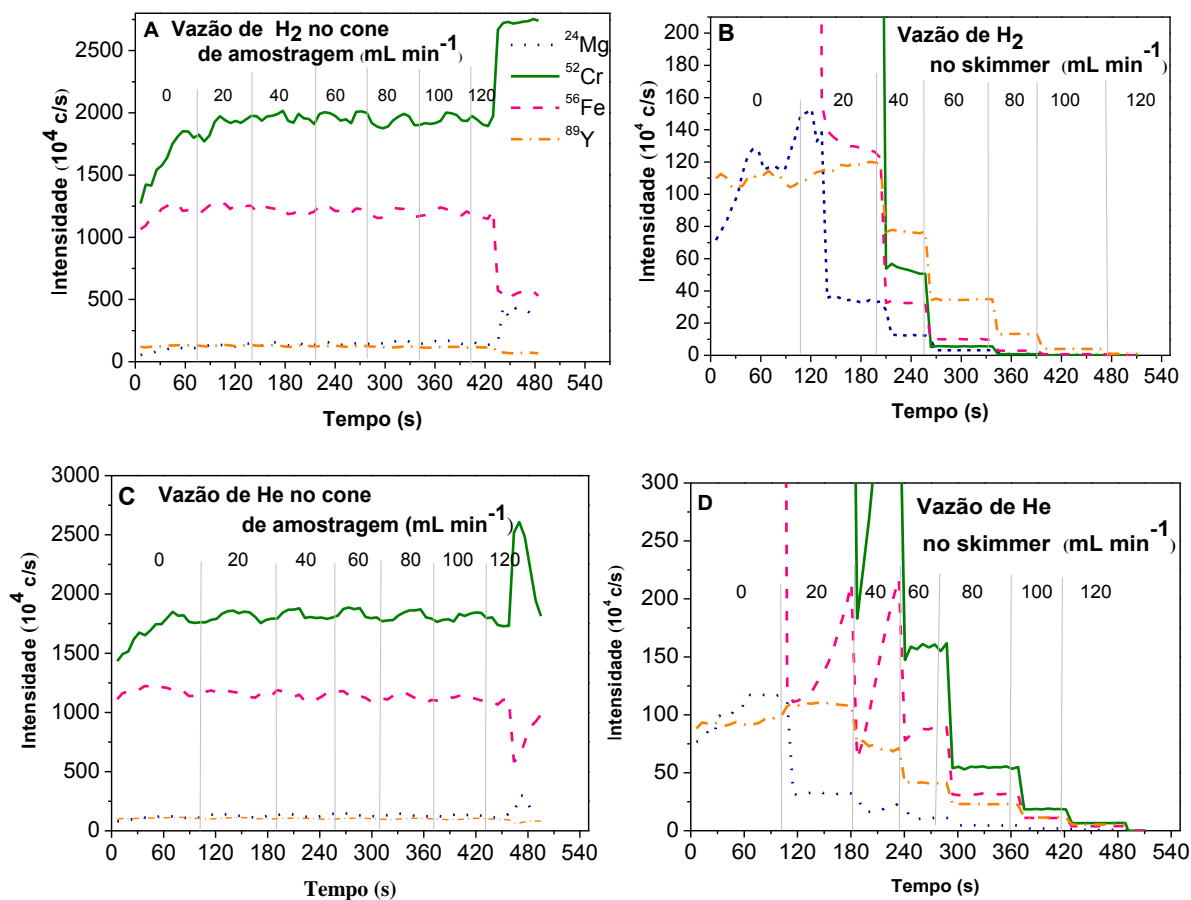


Figura 16- Influência da introdução de (A) H₂ no cone de amostragem, (B) H₂ no *skimmer*, (C) He no cone de amostragem e (D) He no *skimmer*.

Soluções com 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos de interesse em 5% v/v de etanol e seus respectivos brancos analíticos foram estudadas nas vazões de 0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 mL min^{-1} de He ou H₂ no *skimmer*.

Analisando o gráfico de intensidade do analito para o ^{52}Cr (Figura 17) as maiores intensidades são observadas com o uso de He, ou seja, o He causa uma menor desfocalização do $^{52}\text{Cr}^+$. No entanto os valores de BEC apresentados nesta condição são altos, sendo que o menor BEC encontrado sem significativa perda de sensibilidade é com o uso de 60 mL min^{-1} de H₂. Nesta condição, a intensidade encontrada é de 28137 c/s. Se uma vazão de 80 mL min^{-1} for utilizada o BEC é mais baixo (1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), porém a intensidade é baixa (4844 c/s). Os valores de intensidade de fundo, intensidade do analito e *background* para os isótopos mais abundantes dos analitos em estudo são mostrados no Apêndice B, sendo que alguns valores não são mostrados na tabela devido à saturação do detector na razão m/z do analito.

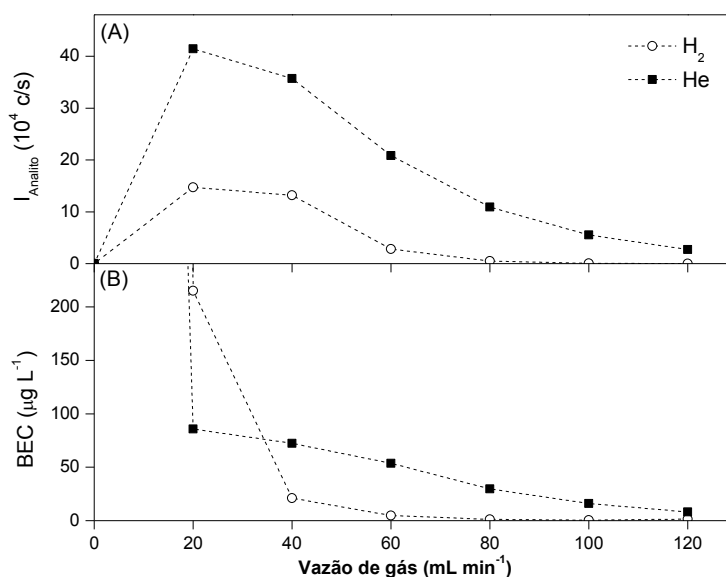


Figura 17- Influência da vazão de gás introduzido no *skimmer* sobre (A) Intensidade de sinal (I_{analito}) e (B) BEC para ^{52}Cr

Como observado na tabela apresentada no Apêndice B as intensidades de fundo e BEC são menores quando o H_2 é introduzido no *skimmer* para a maioria dos analitos, principalmente para ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{52}Cr e ^{56}Fe , indicando que os processos reacionais são capazes de eliminar com maior eficiência as interferências de $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}_2^+$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, respectivamente, as quais causam elevação do fundo espectral. Para o isótopo ^{28}Si os valores de *background* se apresentaram altos em todas as vazões testadas.

Observando o comportamento de todos os analitos estudados, tem-se que a introdução de hidrogênio apresentou maior eficiência na eliminação de interferências poliatômicas do que hélio. Para ^{26}Mg , ^{27}Al e ^{51}V a melhor vazão de H_2 foi de 20 mL min⁻¹, enquanto para ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{52}Cr e ^{56}Fe 60 mL min⁻¹ mostrou-se mais adequado. O *background* para ^{28}Si nesta condição ainda é alto, porém optou-se por deixá-lo neste grupo a fim de verificar se seria possível sua quantificação. O isótopo ^{29}Si apresentou intensidades baixas para todas as vazões de H_2 estudadas, possivelmente, devido à elevada formação de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ (potencial de ionização 8,55 eV)⁴⁸, devido à presença de C, O_2 e H_2 no plasma. A adoção de uma única vazão de H_2 , 20 ou 60 mL min⁻¹, inviabiliza a análise para vários analitos simultaneamente, já que a análise de ^{26}Mg , ^{27}Al e ^{51}V utilizando 60 mL min⁻¹ de H_2 levaria a grande perda em sensibilidade e a análise de ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{52}Cr e ^{56}Fe utilizando 20 mL min⁻¹ de H_2 apresentaria valores elevados de *background*.

As intensidades dos analitos nas soluções contendo 5% v/v etanol, utilizando He ou H₂ no *skimmer* são observadas na Figura 18. Para uma mesma vazão de gás (H₂ ou He) introduzida na interface a redução na intensidade de sinal é maior quando H₂ é utilizado, mostrando que com uma vazão menor de hidrogênio é possível eliminar interferências que só seriam eliminadas utilizando vazões mais altas de He.

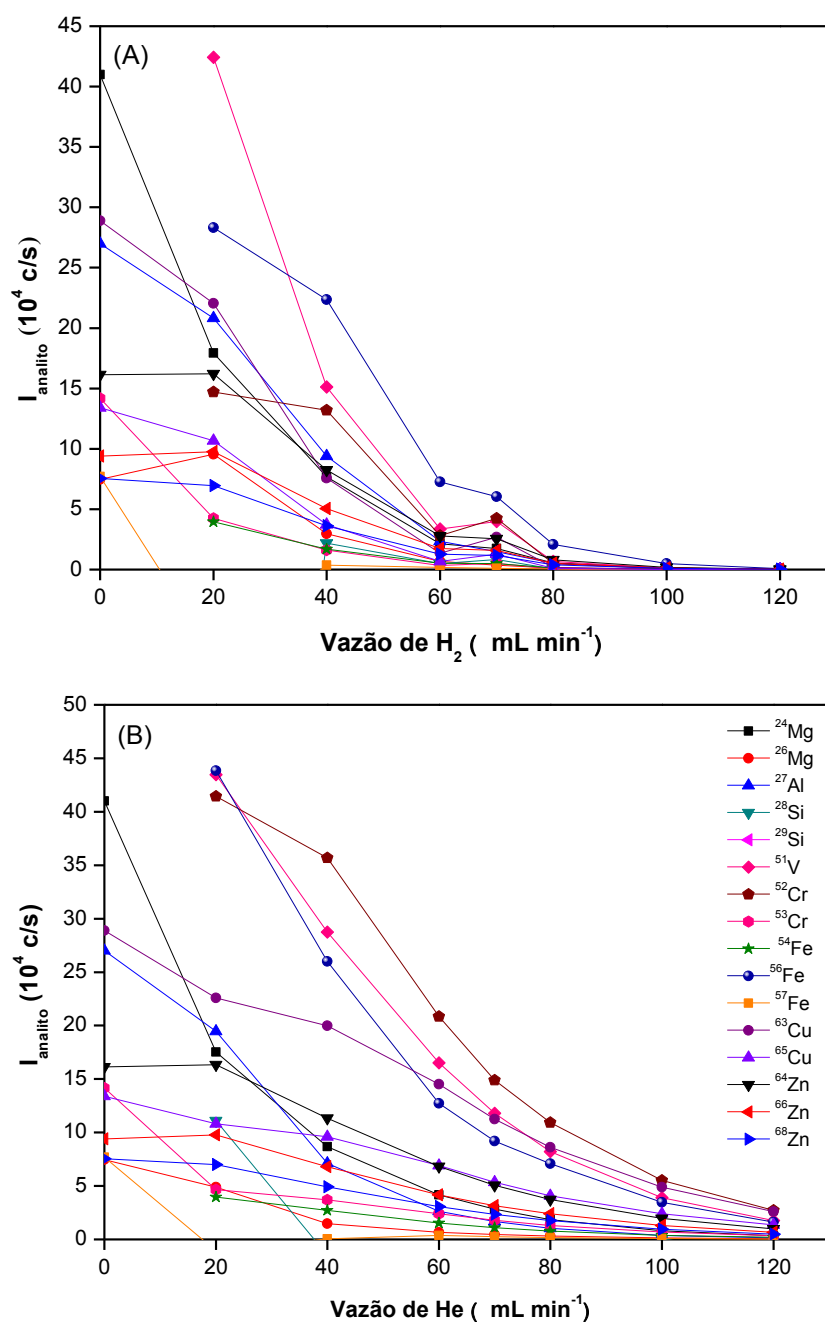


Figura 18- Intensidade de sinal dos analitos de acordo com a vazão e natureza do gás introduzindo no *skimmer* (A) H₂ e (B) He para uma solução contendo 5% v/v etanol.

4.1.3 Avaliação da potência, vazão de nebulização e profundidade de amostragem

Na terceira etapa experimental, foi realizada a avaliação da potência do plasma, vazão do gás de nebulização e profundidade de amostragem. Assim, realizou-se um planejamento composto central para a escolha das melhores condições. Foram avaliadas as potências de 600, 800, 1000, 1200 e 1400 W; vazões de nebulização de 0,90; 0,95; 1,00; 1,05 e 1,10 mL min⁻¹ e profundidades de amostragem de 6, 8, 10, 12 e 14 mm.

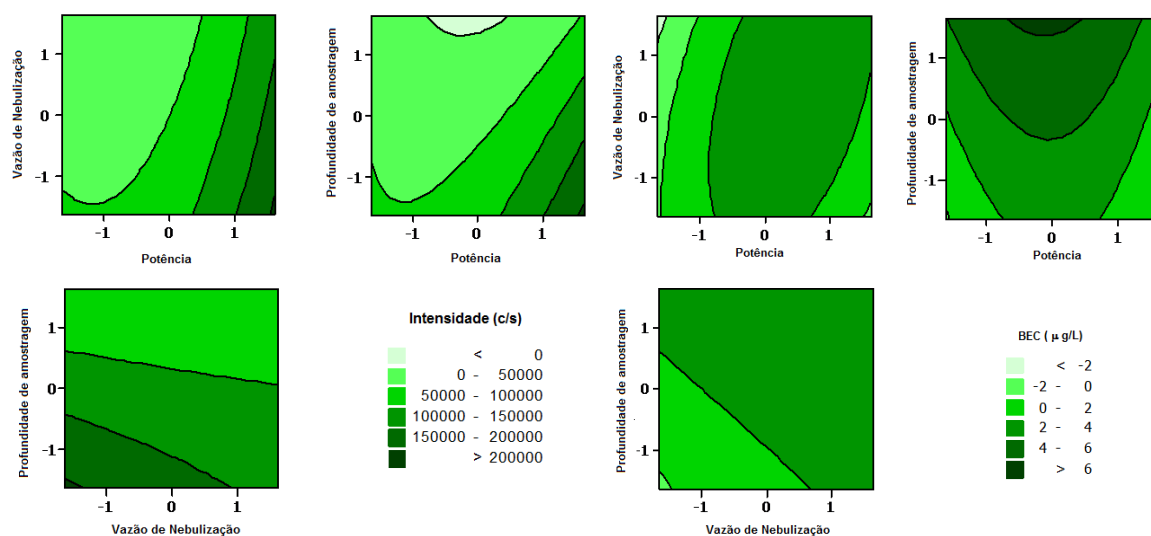
Para cada condição do planejamento foram calculados os valores de intensidade, SBR e BEC e então construídas curvas de nível para melhor visualização dos resultados e, portanto, tornar possível a escolha de uma condição onde todos ou a maioria dos analitos apresentasse maiores intensidades e menores concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC). Como observado para o ²⁷Al (Figura 19) foram também construídas as curvas para os demais analitos em estudo, sendo que todos apresentaram melhores respostas em regiões do gráfico com alta potência de radiofrequência aplicada, baixa vazão de nebulização e menor profundidade de amostragem. Isso porque nestas condições, é favorecida a ionização dos elementos estudados e a minimização da formação de óxidos e outras possíveis interferências, aumentando a intensidade de sinal e diminuindo o sinal de fundo.

Utilizando alta potência a decomposição da matriz é favorecida sendo também aumentada a dissociação dos óxidos. Baixas vazões de nebulização acarretam em maior tempo de residência dos analitos no plasma, favorecendo a ionização dos átomos. A menor profundidade de amostragem utilizada faz com que a amostragem de íons feita pela interface ocorra em uma região mais quente, já que os cones estão mais próximos do plasma, isto faz com que a formação de óxidos seja minimizada.

Os correspondentes valores para as variáveis codificadas presentes na Figura 19 são apresentados na Tabela 4, sendo que a variável -1,633 e 1,633 correspondem às extremidades dos gráficos e não são mostradas na figura.

Tabela 4- Valores correspondentes às variáveis codificadas

Variável Codificada	Potência de RF (W)	Vazão de Nebulização ($L\ min^{-1}$)	Posição de amostragem (mm)
-1,633	600	0,90	6
-1	800	0,95	8
0	1000	1,00	10
1	1200	1,05	12
1,633	1400	1,10	14

**Figura 19-** Curvas de nível do AI para respostas de Intensidade (c/s) e BEC ($\mu g\ L^{-1}$)

Os valores estabelecidos foram: potência de 1400 W, vazão de nebulização de $0,95\ mL\ min^{-1}$ e profundidade de amostragem de 6 mm.

Como citado no item 3.4.3 os isótopos ^{23}Na , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{138}Ba e ^{208}Pb foram estudados sem o uso da CRI e com $20\ mL\ min^{-1}$ de H_2 no *skimmer*. Os parâmetros obtidos para este estudo são mostrados na Tabela 5 para os isótopos mais abundantes.

Os isótopos ^{23}Na , ^{55}Mn , ^{63}Cu e ^{64}Zn quando analisados com $20\ mL\ min^{-1}$ de H_2 apresentam diminuição da intensidade de fundo, aumento da razão sinal analítico/sinal de fundo e diminuição do *background*, favorecendo a análise nesta condição. Para ^{59}Co e ^{121}Sb observou-se aumento da intensidade de fundo, diminuição do SBR e aumento do BEC, porém ainda assim os valores apresentados são satisfatórios para a análise.

O isótopo ^{138}Ba apesar de apresentar aumento na intensidade de fundo, mostrou aumento no SBR e diminuição do *background*. Para ^{58}Ni a introdução de 20 mL min^{-1} de H_2 no *skimmer* desfavorece a análise, no entanto afim de permanecer com apenas duas condições de análise foi introduzido neste grupo.

Tabela 5- Intensidades, SBR e BEC sem a introdução de gases na interface de reação e colisão (CRI) e introduzindo 20 ml min^{-1} de H_2 no *skimmer*.

	Vazão de H_2 no <i>skimmer</i> (mLmin^{-1})	I_{fundo} (c/s)	$I_{\text{padrão}}$ (c/s)	I_{analito} (c/s)	SBR	BEC
^{23}Na	0	451297	920106	468809	1,0	9,6
	20	178399	483649	305249	1,7	5,8
^{55}Mn	0	7973	411437	403464	51	0,20
	20	5757	386928	381172	66	0,15
^{58}Ni	0	59840	335804	275964	5	2,2
	20	85870	230699	144829	2	5,9
^{59}Co	0	412	337326	336914	818	0,01
	20	987	249710	248723	252	0,04
^{63}Cu	0	17431	208228	190798	11	0,91
	20	9747	147562	137815	14	0,71
^{64}Zn	0	126336	220877	94542	0,7	13,4
	20	106117	239153	133036	1,3	7,9
^{121}Sb	0	14	139762	139748	9982	0,001
	20	171	316411	316240	1855	0,005
^{138}Ba	0	391	283327	282936	724	0,014
	20	769	645637	644868	839	0,012
^{208}Pb	0	120524	187117	66593	0,6	18,1
	20	196019	495498	299478	1,5	6,6

4.1.4 Padronização interna

Devido ao grande número de metais em estudo buscou-se selecionar um padrão interno que atendesse a maioria dos analitos. Ítrio foi avaliado por possuir razão massa/carga intermediária (m/z 89), podendo ser usado como padrão interno para uma ampla gama de analitos. Para esta avaliação soluções padrão foram preparadas em meio aquoso, 5% (v/v) etanol P.A. e 5% (v/v) amostra, todos acidificados para 1% v/v HNO_3 . Curvas foram construídas sem a correção por padrão interno e com os dados corrigidos ($I_{\text{analito}}/I_{\text{Ítrio}}$).

O comportamento do Fe (Figura 20), bem como os valores das inclinações correspondentes às curvas (Tabela 6) mostram que o uso de padrão interno corrige possíveis diferenças na composição da matriz.

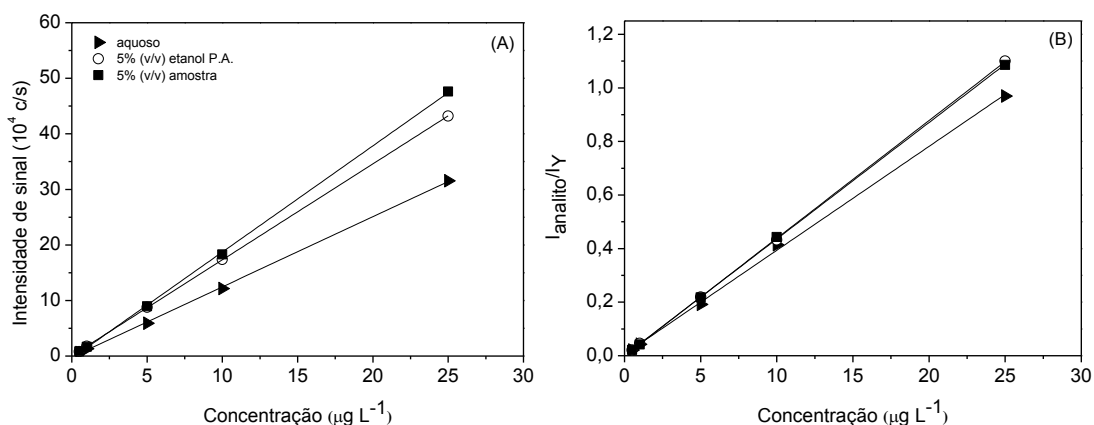


Figura 20- Curvas para Fe (A) sem correção por Y e (B) com dados corrigidos pela intensidade do Y.

Assim como o comportamento apresentado pelo Fe para os analitos Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb e Zn a correção por padrão interno foi a melhor escolha por fornecer menor diferença nas inclinações das curvas, comparando os três meios. Para os analitos Al, Na, Pb e Si não é necessária a correção por Y, portanto não foi utilizada nestes casos.

As inclinações obtidas com o uso de etanol P.A. no preparo das soluções são mais próximas às obtidas nas curvas preparadas por adição de analito, devido a esse fato optou-se por fazer a calibração por ajuste de matriz a fim de diminuir os erros.

Tabela 6- Valores de inclinação da curva para dados de Fe corrigidos pela intensidade de contagem do Y e sem correção

Tipo de curva	Inclinação	
	Sem correção	Corrigido por ^{89}Y
Meio Aquoso	12628	0,039
5% (v/v) etanol P.A.	17272	0,044
5% (v/v) amostra	19118	0,044

Mesmo com o uso do padrão interno a calibração por ajuste de matriz, utilizando etanol P.A. mostrou-se mais adequada à análise por contornar efeitos de transporte, além disto, as interferências formadas devido à presença de C proveniente da matriz estariam presentes também nos padrões.

4.1.5 Parâmetros de desempenho e determinação de metais em etanol combustível por ICP-MS utilizando introdução direta de amostra

Os limites de detecção (LOD) para a análise direta de etanol combustível foram calculados incluindo os conceitos de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e razão sinal analítico/ sinal de fundo (SBR)^{49,50}. O LOD foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times R.S.D.}{100}$$

Onde, R.S.D. corresponde ao desvio padrão relativo para 10 medidas do branco.

Os LODs e as sensibilidades são mostrados na Tabela 7. Bons coeficientes de correlação lineares para todos os analitos foram obtidos (> 0.99). Os desvios padrão relativos obtidos à partir de 10 leituras de uma solução 5% v/v etanol contendo 6,0 µg L⁻¹ Al e V; 5,0 µg L⁻¹ Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo e Ni; 4,5 µg L⁻¹ Fe e Zn; 6 µg L⁻¹ Mg, Na e Sb e 15 µg L⁻¹ Si também são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros de análise e figuras de mérito para a determinação inorgânica em etanol combustível por ICP-MS

Analito	Vazão de H ₂ (mL min ⁻¹)	Padrão interno	LOD (µg L ⁻¹)	Slope	Coeficiente de correlação	RSD (%)
²⁷ Al	20	sem	0,20	5628	0,999	0,5
¹³⁸ Ba	20	⁸⁹ Y	0,11	0,1005	0,999	1,1
⁵⁹ Co	20	⁸⁹ Y	0,05	0,0246	0,996	0,5
⁵² Cr	60	⁸⁹ Y	0,18	0,0059	0,996	1,2
⁶³ Cu	20	⁸⁹ Y	0,33	0,0132	0,996	1,1
⁵⁶ Fe	60	⁸⁹ Y	0,09	0,0209	0,998	0,4
²⁴ Mg	60	⁸⁹ Y	0,24	0,0031	0,996	0,6
⁵⁵ Mn	20	⁸⁹ Y	0,02	0,0362	0,996	0,6
⁹⁸ Mo	20	⁸⁹ Y	0,05	0,0201	0,996	0,8
²³ Na	20	sem	0,80	79969	0,996	0,8
⁵⁸ Ni	20	⁸⁹ Y	0,17	0,0110	0,995	0,6
²⁰⁸ Pb	20	sem	0,01	26293	0,995	0,6
¹²¹ Sb	20	⁸⁹ Y	0,11	0,0453	0,999	0,4
²⁸ Si	60	sem	13,90	221	0,994	1,3
⁵¹ V	20	sem	0,41	12416	0,997	1,6
⁶⁴ Zn	20	⁸⁹ Y	0,26	0,0115	0,993	0,6

A exatidão do método foi avaliada por testes de adição e recuperação usando 10 amostras de etanol combustível enriquecidas com 7,0 µg L⁻¹ Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e V; 6,5 µg L⁻¹ Fe e Zn; 8 µg L⁻¹ Mg, Na e Sb e 20 µg L⁻¹ Si acidificadas a 1% (v/v) HNO₃. As recuperações estão na faixa de 78 a 114 %. A Tabela 8 contém os valores das recuperações obtidas e RSD para os isotópos mais abundantes dos analitos de interesse, pois neste trabalho optou-se pela escolha dos isótopos mais abundantes.

Amostras de etanol combustível provenientes de diferentes postos revendedores foram analisadas no ICP-MS e os seguintes analitos foram determinados: Al (m/z 27), Ba (m/z 138), Co (m/z 59), Cr (m/z 52), Cu (m/z 63), Fe (m/z 56), Mg (m/z 24), Mn (m/z 55), Mo (m/z 98), Na (m/z 23), Ni (m/z 58), Pb (m/z 208), Sb (m/z 121), Si (m/z 28), V (m/z 51) e Zn (m/z 64). Para a análise das amostras soluções de calibração foram preparadas em intervalos de concentração de 2 a 14 µg L⁻¹ Al e V, 1 a 13 µg L⁻¹ Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e Pb, 1 a 12,5 µg L⁻¹ Fe e Zn, de 2,5 a 14 µg L⁻¹ Mg, Na e Sb e 5 a 35 µg L⁻¹ Si.

Tabela 8- Estudo de adição e recuperação para a determinação de Na, Mg, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Sb, Ba e Pb em etanol combustível

Analito	Faixa de recuperação (%)	RSD _{máximo} (%)
²³ Na	85 - 111	10
²⁴ Mg	90 - 107	10
²⁷ Al	78 - 112	7
²⁸ Si	79 - 91	9
⁵¹ V	92 - 108	9
⁵² Cr	85 - 114	7
⁵⁵ Mn	87 - 109	10
⁵⁶ Fe	92 - 110	10
⁵⁸ Ni	84 - 110	9
⁵⁹ Co	84 - 104	9
⁶³ Cu	87 - 109	8
⁶⁴ Zn	81 - 111	9
⁹⁸ Mo	94 - 106	9
¹²¹ Sb	84 - 106	9
¹³⁸ Ba	91 - 104	9
²⁰⁸ Pb	84 - 102	10

Um total de 155 amostras foi analisado, sendo que as concentrações de Ba, Mo, Sb, Si e V estavam abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as amostras. O limite de detecção para o Si encontra-se alto provavelmente devido à interferências poliatômicas que não puderam ser completamente eliminadas, as prováveis interferências para a m/z 28, na qual encontra-se o isótopo mais abundante de Si são $^{14}\text{N}_2^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ e $^{27}\text{AlH}^+$. As concentrações de Fe e Na encontradas estão abaixo dos limites estabelecidos pela ANP (Fe: 5 mg/Kg, Na: 2 mg/Kg) para estes metais em etanol hidratado. A faixa de concentração para cada analito em estudo encontrada nas amostras é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9- Faixa de concentração dos analitos determinada nas amostras de etanol combustível

Analito	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	32,7 - 410,9
Ba	< 0,1
Co	5,6 - 26,1
Cr	12,3 - 77,2
Cu	22,9 - 205,4
Fe	6,0 - 123,7
Mg	16,6 - 203,9
Mn	1,7 - 15,4
Mo	< 0,05
Na	54,0 - 183,5
Ni	14,3 - 73,0
Pb	5,6 - 38,3
Sb	< 0,1
Si	< 13,9
V	< 0,4
Zn	17,2 - 399,8

Devido ao grande número de amostras a análise de componentes principais foi utilizada para observar a possibilidade de as amostras apresentarem concentrações específicas de um dado metal de acordo com sua distribuidora de origem. As concentrações de 11 metais nas amostras foram utilizadas na análise de componentes principais, sendo que as concentrações de Ba, Mo, Sb, Si e V não foram empregadas no estudo por estarem abaixo do LOD em todas as amostras.

Como pode ser observado nos gráficos de *scores* (Figura 21) não foi possível fazer a classificação das amostras de acordo com suas distribuidoras de origem. O que pôde ser observado é a presença de algumas amostras com altas concentrações de Fe e Pb (3° quadrante do gráfico de *scores* PC1 x PC6), Mn e Mg (4° quadrante do gráfico de *scores* PC2 x PC3), Cr e Co (1° quadrante do gráfico *scores* PC2 x PC3) e Al (2° quadrante do gráfico de *scores* PC4 x PC5).

As altas concentrações observadas em algumas amostras não estão relacionadas às distribuidoras, as quais foram representadas pelas letras B, C, D, E, L, M, Q, T e U.

A PCA mostrou que com seis componentes principais é possível descrever 81,2% dos dados, sendo 25,5% da variância total descrita pela primeira componente

principal, 15,6% por PC2, 14,2% por PC3, 10,6% por PC4, 9,2% por PC5 e 6,1% por PC6.

Essas diferenças na concentração de metais apresentadas por algumas das amostras se deve a contaminações ocorridas durante o transporte e armazenamento do combustível nos tanques presentes nos postos revendedores.

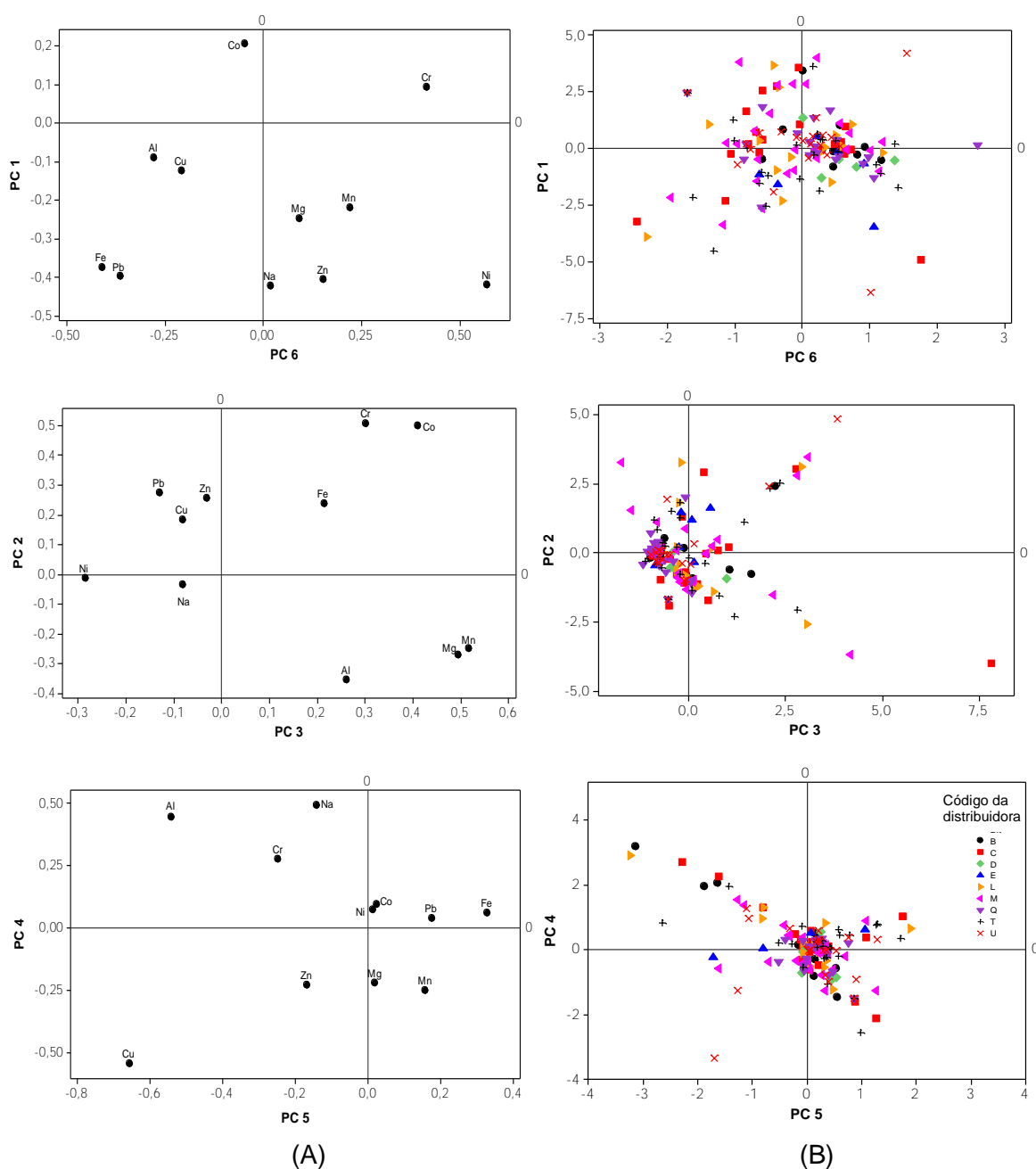


Figura 21- Análise por componentes principais. Gráficos de (A) *Loadings* e (B) *Scores*.

4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

4.2.1 Estudos de pirólise e atomização para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb

Para o estudo de pirólise e atomização foi utilizada uma solução contendo 50% (v/v) etanol combustível, 1% v/v HNO₃ e 25 µg L⁻¹ Mn, Ni, Pb e Sb. Foram feitas curvas de pirólise e atomização (Figura 22) utilizando Pd/Mg(NO₃)₂ e Ir + co-injeção de Pd/Mg(NO₃)₂ como modificadores.

Para a deposição do modificador permanente no tubo de grafite foi utilizada uma solução 1000 mg L⁻¹ Ir, sendo o tubo submetido ao programa de aquecimento descrito na Tabela 10. Para a deposição 50µL da solução 1000 mg L⁻¹ Ir são pipetados e injetados no tubo de grafite. Este procedimento é feito 10 vezes sendo que ao fim do processo um total de 500 µg Ir foram depositados no tubo de grafite⁵¹. Após este processo o tubo estava recoberto e pronto para ser utilizado.

Para a introdução das soluções de modificador convencional antes de cada injeção o amostrador pipetava 5 µL de uma solução 1000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂, 3 µL de uma solução 1000 mg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ e 20 µL da solução a ser analisada.

Tabela 10- Programa de aquecimento para deposição de Ir

Etapa	T (°C)	t _{rampa} (s)	t _{patamar} (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
1	110	5	25	250
2	150	10	25	250
3	600	10	20	250
4	1200	10	20	250
5	2000	3	2	250
6	2200	0	5	0

O programa de aquecimento utilizado nos estudos de pirólise e atomização é apresentado na Tabela 11, sendo que utilizando a combinação Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂ como modificadores as temperaturas de pirólise e atomização estabelecidas foram 1200 e 2300°C, respectivamente. Quando o tubo foi recoberto com 500 µg de Ir e realizou-se a co-injeção de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂ as temperaturas de pirólise e atomização foram 1500 e 2400°C.

Tabela 11- Programa de temperatura para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de rampa (s)	Tempo de patamar (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem 1	110	5	30	250
Secagem 2	130	15	30	250
Pirólise	1200 ^a , 1500 ^b	10	20	250
Atomização	2300 ^a , 2400 ^b	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

^a Pd/Mg(NO₃)₂, ^b Ir + Co-injeção de Pd/Mg(NO₃)₂

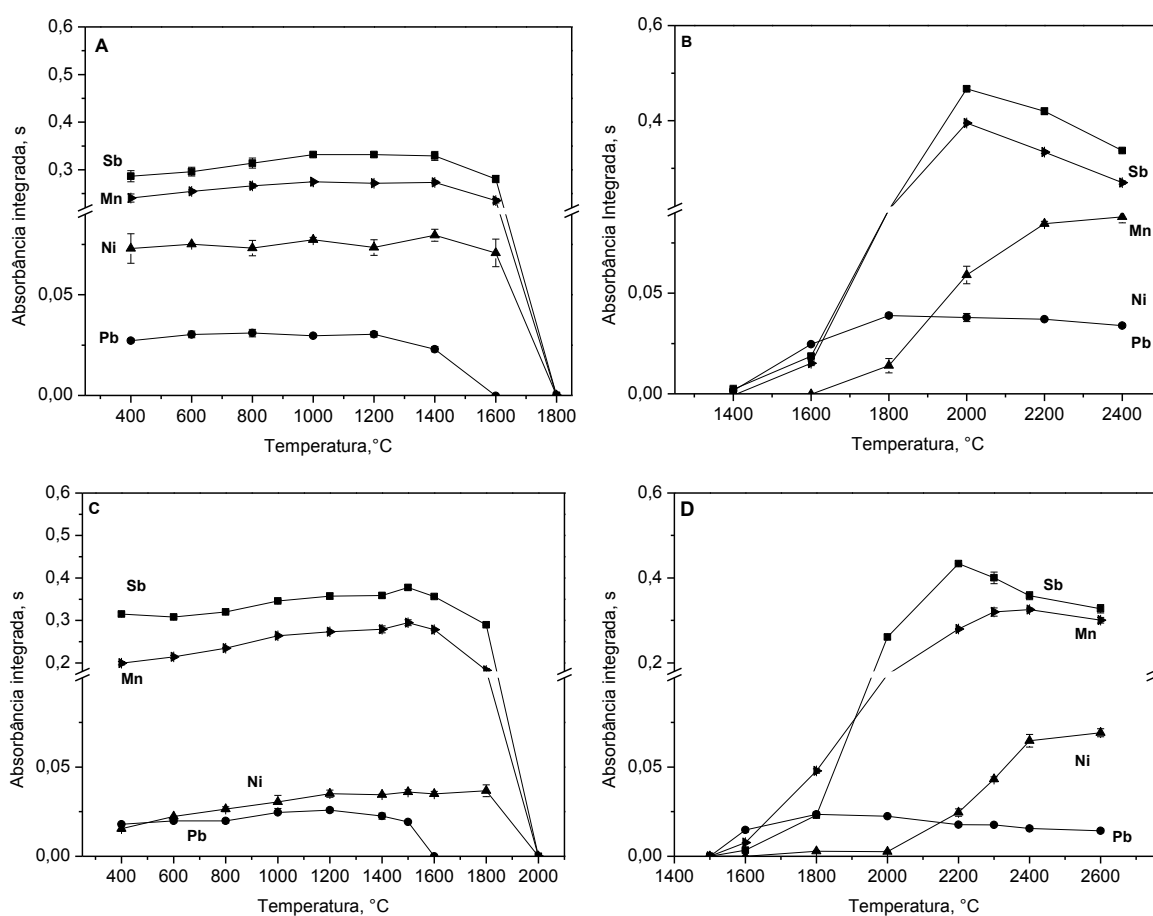


Figura 22- Curvas de (A) pirólise e (B) atomização utilizando Pd/Mg(NO₃)₂ e (C) pirólise e (D) atomização utilizando Ir + co-injeção de Pd/Mg(NO₃)₂

Os limites de detecção (LODs) e os desvios padrão relativos obtidos à partir de 12 leituras de uma solução 50% v/v etanol, 1% v/v HNO₃ e contendo 4,0 µg L⁻¹ de Mn e Sb e 7,0 µg L⁻¹ de Ni e Pb são apresentados na Tabela 12.

Para este tipo de amostra não é necessária alta temperatura de pirólise para remoção da matriz, o que nos possibilita a análise utilizando Pd/Mg(NO₃)₂ como modificador. O uso deste modificador forneceu menor temperatura de pirólise e

melhores limites de detecção. Os desvios relativos para Ni e Sb são menores quando este modificador é usado, já para Mn e Pb apresentam-se maiores, no entanto ainda são satisfatórios estando abaixo de 10%. As massas características, assim como os sinais de fundo observados também são melhores quando este modificador é empregado.

Tabela 12- Características analíticas para a determinação de Mn, Ni, Pb e Sb em etanol combustível por GF AAS

Modificador	Analito	T _p (°C)	T _a (°C)	m _o (pg)	LOD (µg L ⁻¹)	RSD (%)	A _{background}	Massa de modificador (µg)
Pd/Mg(NO ₃) ₂	Mn	1200	2300	6	0,13	4	0,0473	(5) Pd, (3) Mg
	Ni			25	1,22	7	0,0707	
	Pb			60	1,15	6	0,0423	
	Sb			50	0,09	5	0,0214	
Ir + co-injeção de Pd/Mg(NO ₃) ₂	Mn	1500	2400	8	1,8	2	0,0718	(500) Ir, (5) Pd, (3) Mg
	Ni			56	10,5	9	0,0887	
	Pb			67	4,4	4	0,0687	
	Sb			60	0,10	9	0,0311	

A massa característica (m_o), que corresponde à massa de um elemento (em pg) que absorve 1% da potência da radiação analítica incidente, foi calculada pela expressão:

$$m_o = \frac{V * C * (0,0044)}{(A_{amostra}) - (A_{branco})}$$

Onde:

V = volume injetado de amostra, em µL;

C = concentração da amostra, em µg L⁻¹;

A_{amostra} = absorvância integrada da amostra;

A_{branco} = absorvância integrada do branco.

Os limites de detecção para a análise direta de etanol combustível foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC. O limite de detecção (LOD) é a concentração mínima de uma solução de um elemento, que pode ser claramente diferenciada de zero e que produz um sinal de absorção igual a três vezes o desvio

padrão SD de 10 ou mais medidas do sinal observado para um branco da amostra^{52,53}. O LOD foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$LOD = \frac{3 * SD}{Inclinação}$$

Onde:

SD = desvio padrão para 12 medidas do branco.

Inclinação = inclinação da curva de calibração

O limite de quantificação (LOQ) representa o menor valor quantificável da concentração de um elemento em solução, que produz um sinal de absorção com desvio padrão relativo (RSD.), geralmente de 10% o qual pode ser obtido multiplicando-se por dez o desvio padrão (SD) de 10 ou mais medidas do sinal observado para um branco da amostra. O cálculo do limite de quantificação foi feito de acordo com a equação:

$$LOQ = \frac{10 * SD}{Inclinação}$$

Onde:

SD = desvio padrão para 12 medidas do branco

Inclinação = inclinação da curva de calibração

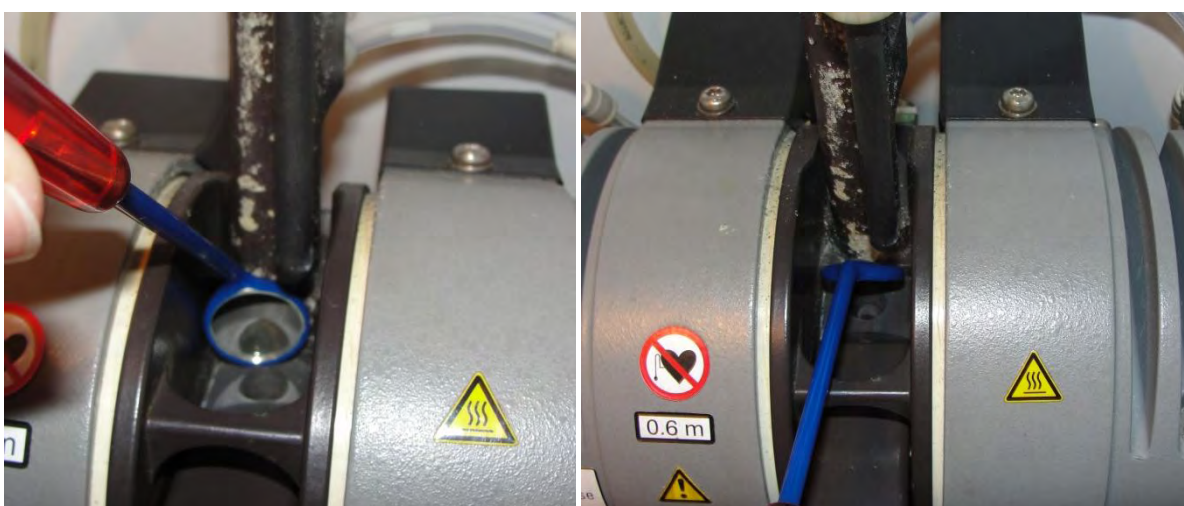
4.2.2 Otimização do programa de aquecimento

Depois de estabelecido qual o melhor modificador a ser empregado, os tempos de secagem, pirólise e atomização foram otimizados a fim de encontrar uma condição de sensibilidade máxima. Partindo do programa de aquecimento utilizado nos estudos de pirólise e atomização (Tabela 11), o qual utiliza os tempos de secagem estabelecidos na Condição 1 da Tabela 13, foram testadas os tempos de atomização referentes às condições 2 e 3.

Tabela 13- Tempos avaliados nas etapas do programa de aquecimento

Etapa	Condição 1		Condição 2		Condição 3	
	t_{rampa} (s)	T_{patamar} (s)	t_{rampa} (s)	T_{patamar} (s)	t_{rampa} (s)	T_{patamar} (s)
Secagem 2	15	30	15	20	10	20
Pirólise	10	20	10	30	5	20
Atomização	0	5	0	4	0	3

Quando foram utilizados 4 s na atomização as absorbâncias aumentaram ocorrendo também uma diminuição dos sinais de fundo. Os perfis dos picos não apresentaram diferenças significativas. Estabelecendo 4 s de tempo de patamar na atomização foram testados então os tempos da segunda secagem. Primeiramente diminuiu-se o tempo de patamar para 20 s, depois aumentou-se o tempo de rampa para 10 s. Para cada mudança feita no programa de aquecimento na etapa de secagem era observada a condensação do vapor proveniente do tubo de grafite com a ajuda de um espelho colocado logo acima do orifício do tubo como mostrado na Figura 23. A melhor condição foi estabelecida considerando-se que de 5 a 10 s antes do final da segunda etapa de secagem não deveria ser mais observada a condensação do vapor no espelho. Também foram observadas as absorbâncias e os sinais de fundo.

**Figura 23-** Espelho utilizado para otimização dos tempos de secagem

A melhor condição encontrada foi utilizando 15 s de rampa e 20 s de patamar para a segunda secagem.

Na pirólise o tempo de patamar foi aumentado para 30 s e depois o tempo de rampa diminuído para 5 s, sendo a melhor condição 5 s de rampa e 20 s de patamar. O programa de aquecimento otimizado é mostrado na Tabela 14.

Tabela 14- Programa de aquecimento otimizado para análise simultânea de Mn, Ni, Pb e Sb por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de rampa (s)	Tempo de patamar (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem 1	110	5	30	250
Secagem 2	130	15	20	250
Pirólise	1200	5	20	250
Atomização	2300	0	4	0
Limpeza	2450	1	3	250

Utilizando Pd/Mg(NO₃)₂ como modificador e o programa estabelecido na Tabela 14 foi avaliada a exatidão do método através de testes de adição e recuperação usando 10 amostras de etanol combustível enriquecidas com 8,0 µgL⁻¹ Mn e Sb e 10,0 µgL⁻¹ de Ni e Pb e acidificadas a 1% (v/v) HNO₃. As recuperações foram de 97 a 104% para Mn, 84 a 116% para Ni, 83 a 119% para Pb e 92 a 104% para Sb.

4.2.3 Análise de amostras e comparação de métodos

Utilizando os métodos propostos foram feitas análises de 155 amostras de etanol combustível por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (Tabela 9) e de 45 amostras por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. As concentrações de algumas das amostras analisadas por ambas as técnicas estão apresentadas na Tabela 15.

Para estimar o desvio padrão das medidas foi realizado o cálculo de acordo com a equação (4):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (4)$$

Onde:

SD = desvio padrão;

X_i = valor individual de uma medição;

\bar{X} = média das determinações;

N = número de determinações.

O desvio padrão relativo (RSD) foi calculado de acordo com a equação (5):

$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} * 100 \quad (5)$$

Onde:

SD = desvio padrão

\bar{X} = média das determinações

Tabela 15- Concentração, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos analitos nas amostras de etanol combustível por ICP-MS e GF AAS

Amostra	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	ICP-MS			GF AAS		
	Mn	Ni	Pb	Mn	Ni	Pb
11	< LOQ	41,6 \pm 2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
12	< LOQ	32 \pm 1	7,1 \pm 0,6	< LOQ	< LOQ	8 \pm 0,5
13	1,74 \pm 0,12	31,8 \pm 0,5	6,6 \pm 0,5	1,66 \pm 0,05	< LOQ	< LOQ
14	< LOQ	33,4 \pm 0,3	6,5 \pm 0,6	1,19 \pm 0,02	< LOQ	< LOQ
15	1,68 \pm 0,12	41,7 \pm 1,8	< LOQ	1,74 \pm 0,14	< LOQ	< LOQ
16	1,61 \pm 0,09	38,6 \pm 0,2	6,9 \pm 0,6	1,71 \pm 0,09	< LOQ	< LOQ
17	< LOQ	38 \pm 2,1	7,8 \pm 0,4	1,17 \pm 0,02	< LOQ	8,2 \pm 0,8
18	1,91 \pm 0,08	43 \pm 0,9	7,1 \pm 0,4	1,95 \pm 0,02	< LOQ	< LOQ
19	3,08 \pm 0,26	45,1 \pm 1,2	< LOQ	3,32 \pm 0,23	< LOQ	< LOQ
20	2,03 \pm 0,16	48,6 \pm 1,7	< LOQ	2,1 \pm 0,15	< LOQ	< LOQ

Os resultados das determinações foram avaliados por meio de testes estatísticos. A concordância entre as médias foi verificada pelo teste *t* de *Student* e as variâncias foram comparadas por meio do teste F^{54-56} . Os resultados das análises das amostras foram comparados por meio do teste *t* de acordo com a Equação 6,

para verificar se existe diferença significativa entre as médias dos resultados obtidos pelos métodos propostos.

$$t_{\text{calc}} = \frac{d}{S_{\text{agrupado}}} * \sqrt{\frac{n_1 * n_2}{n_1 + n_2}} \quad (6)$$

Onde:

$$S_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

d: diferença entre os valores das médias de cada método,

s: desvio padrão das médias,

n: número de repetições,

t_{calc} : valor de t para comparação com o t_{tabelado} para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade,

S_{agrupado} : desvio padrão agrupado fazendo uso de ambos os grupos de dados.

O teste *t de Student* mostrou que os resultados obtidos para Sb, Mn e Pb foram concordantes entre os dois métodos ao nível de 95% de confiança para as amostras em que foi possível quantificar os analitos. Para o Ni, através da técnica de GF AAS não foi possível sua quantificação, no entanto por ICP-MS na maioria das amostras ele está presente. A concentração de níquel determinada por ICP-MS na maioria das amostras esteve entre 30 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este fato pode ser explicado por duas hipóteses: a introdução de H_2 na interface de reação/colisão para eliminação de interferências não foi efetiva para este analito, ou devido ao fato de os cones utilizados serem de níquel, estes podem sofrer desgaste ao longo das análises liberando Ni^+ que é detectado como sendo proveniente da amostra, pois no dia em que as amostras foram analisadas as contagens fornecidas pelo branco analítico apresentaram-se altas fornecendo BEC's elevados para amostras de concentrações menores de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A concentração do Sb esteve abaixo do limite de detecção dos métodos, exceto para as amostras 38 e 53 por GF AAS. Apesar de os limites de detecção obtidos por ICP-MS serem menores do que por GF AAS a diluição realizada nas amostras para análise por esta técnica foi maior, por isso alguns analitos foram quantificados pelo segundo método e não pelo primeiro.

5 CONCLUSÕES

O uso de oxigênio na composição do gás auxiliar foi uma alternativa encontrada para a decomposição da matriz orgânica sendo que uma vazão de $12,5 \text{ mL min}^{-1}$ viabilizou a introdução de soluções contendo até 5% v/v de etanol no ICP-MS, maiores percentuais provocam elevados valores de BEC. A introdução de gases no cone de amostragem não foi eficaz, mas foi eficiente no *skimmer*, sendo o gás H_2 mais eficiente que o He na eliminação de interferências, pois os fundos espectrais observados geralmente são menores quando este gás é introduzido. Duas vazões de H_2 foram selecionadas sendo elas 20 e 60 mL min^{-1} para a análise de todos analitos propostos.

Os analitos que utilizaram 20 mL min^{-1} de H_2 no *skimmer* foram ^{23}Na , ^{27}Al , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{121}Sb , ^{138}Ba e ^{208}Pb , ao passo que para ^{24}Mg , ^{52}Cr , ^{56}Fe e ^{28}Si foi utilizada vazão de 60 mL min^{-1} .

Uma condição de compromisso foi alcançada para todos os analitos, estabelecendo-se potência de RF de 1400 W , vazão de nebulização de $0,95 \text{ mL min}^{-1}$ e profundidade de amostragem de 6 mm .

As concentrações de ^{121}Sb , ^{51}V , ^{98}Mo e ^{28}Si apresentaram-se abaixo dos limites de detecção alcançados para a técnica de ICP-MS em todas as amostras analisadas.

No geral, as recuperações encontradas pelo método proposto por ICP-MS apresentaram valores satisfatórios, dentro da faixa 80 a 120% . Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os resultados obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) estando estes resultados concordantes em um nível de confiança de 95% para ^{55}Mn , ^{208}Pb e ^{121}Sb . Para ^{58}Ni os resultados apresentaram-se diferentes levando-nos a duas hipóteses quando os altos valores de BEC obtidos para amostras de concentração menor de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ são considerados: a introdução de H_2 na interface de reação/colisão para eliminação de interferências não foi efetiva para este analito ou devido ao fato de os cones utilizados serem de níquel, estes podem sofrer desgaste ao longo das análises liberando Ni^+ que é detectado como sendo proveniente da solução introduzida.

Uma alternativa para este problema seria utilizar cones de platina para avaliar a origem desta interferência, pois se realmente fossem provenientes do desgaste dos cones não seria detectado $^{58}\text{Ni}^+$ com o uso de cones de platina, se ainda assim fossem observadas contagens nesta razão m/z , seriam provenientes de interferências poliatômicas não eliminadas pela CRI. No entanto, neste trabalho não foi realizada esta avaliação.

O método proposto por ICP-MS utilizando a interface de reação e colisão mostrou-se adequado para a maioria dos analitos, eliminando as interferências poliatômicas existentes nas razões m/z de interesse fornecendo baixos limites de detecção e adequada precisão.

A introdução de 60 mL min^{-1} de hidrogênio no *skimmer* não apresentou adequada eficácia para eliminação de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ na determinação de ^{28}Si em etanol combustível, pois o limite de detecção obtido é alto para a análise deste tipo de amostra, já que os *backgrounds* obtidos também apresentaram-se altos.

Não foi possível realizar a caracterização das amostras seguindo como critério a distribuidora da qual eram provenientes, pois a presença dos metais em altas concentrações quando comparadas às demais amostras se deve provavelmente às contaminações decorrentes do transporte ou do armazenamento do combustível nos tanques dos postos revendedores.

REFERÊNCIAS

- 1 BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2273-2282, 2009.
- 2 LEÃO, R. M. **Álcool energia verde**. São Paulo: Iqual, 2002. 255 p.
- 3 OLIVEIRA, M. E. D.; VAUGHAN, B. E.; RYKIEL JUNIOR, E. J. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint. **BioScience**, v. 55, n. 7, p. 593-602, 2005.
- 4 COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: engine performance and emissions. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 287-293, 2010.
- 5 DIAS, C. **Como e porque o álcool combustível melhora a sua vida e a do planeta**: etanol uma atitude inteligente. São Paulo: Globo, 2009. Disponível em: <http://www.etanolverde.com.br/upload/arquivos/cartilha_nova.pdf>. Acesso em: 3 jul. 2010.
- 6 TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; SANTOS, H. C. dos; JESUS, D. S. de; COSTA, A. C. S. Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 12, p. 2555-2565, 2005.
- 7 SAINT´PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 605-613, 2005.
- 8 OLIVEIRA, M. F. de; BALBO, V. R.; ANDRADE, J. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Quantitative assay of copper, iron, nickel, and zinc in fuel ethanol samples by flame atomic absorption spectrometry. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 44, n. 6, p. 430-434, 2008.
- 9 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP nº 36, de 2005. estabelece as especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 dez. 2005. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=reference.htm\\$3.0\\$s=%3C/b%3E%20%3E%20%3Cb%3E\\$p=leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml?f=templates$fn=reference.htm$3.0$s=%3C/b%3E%20%3E%20%3Cb%3E$p=leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml)>. Acesso em: 28 jul. 2010.

- 10 SAIN'T PIERRE, T. D. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometria de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado**. 2004. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- 11 SILVA, J. E. da; SILVA, F. A. da; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R. F.; SILVA, V. L. da; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, n. 3, p. 522-526, 2006.
- 12 SILVA, F. M. da. **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 13 OLIVEIRA, A. P.; OKUMURA, L. L.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Avaliação do método das adições de analito para a determinação de sódio em álcool combustível por espectrometria de emissão atômica em chama. **Eclética Química**, v. 27, p. 285-291, 2002. Número especial.
- 14 CASTRO, G. R. de; OLIVEIRA, J.D. de; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; PADILHA, C. C. F.; PRADO, A. G. S. Application of cellulose modified with p-aminobenzoic groups in preconcentration system for determination of Cu, Fe, Ni, and Zn in fuel ethanol samples by flame atomic absorption spectrometry. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1325-1340, 2007.
- 15 SAINT'PIERRE, T. D.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, n. 1, p. 59-67, 2003.
- 16 SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L.; CURTIUS, A. J.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1626-1630, 2008.
- 17 SANT'ANA, F. W.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J. Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n. 1, p. 67-74, 2007.
- 18 SOUZA, R. M.; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. ICP OES Simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, n. 9, p. 1615-1622, 2008.
- 19 EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 3, p. 232-235, 2002.

20 TORMEN, L.; CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in fuel ethanol by ICP-MS using direct sample introduction by a microconcentric nebulizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 9, p. 1300-1304, 2008.

21 SAINT'PIERRE, T. D.; TORMEN, L.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1340-1344, 2006.

22 WOODS, G. D.; FRYER, F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 3, p.753-761, 2007.

23 CASTRO, G. R. de; OLIVEIRA, J. D. de; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; PADILHA, C. C. F.; PRADO, A. G. S. Application of cellulose modified with p-aminobenzoic groups in preconcentration system for determination of Cu, Fe, Ni, and Zn in fuel ethanol samples by flame atomic absorption spectrometry. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1325-1340, 2007.

24 AMORIM, V. R.; CALDAS, N. M.; RAPOSO, J. L.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de; GOMES NETO, J. A. Simultaneous determination of Ba, Cr, Mo (Group 1), and Cu, Fe, Ni, and Pb (Group 2) in commercial fuel ethanol by graphite furnace AAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 29, p. 230-235, 2008.

25 McCURDY, E.; WOODS, G. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 5, p. 607-615, 2004.

26 BATISTA, B. L. **Avaliação do uso da cela de reação dinâmica em espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (DRC-ICP-MS) para determinação de elementos traço em sangue**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

27 DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A. J. Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, v. 379, n.1, p. 175-183, 1999.

28 RODUSHKIN, I.; ODMAN, F.; APPELBLAD, P. K. Multielement determination and lead isotope ratio measurement in alcoholic beverages by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, n. 4, p. 243-257, 1999.

29 DURRANT, S. F. Alternatives to all-argon plasmas in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): an overview. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 347, n. 10-11, p. 389-392, 1993.

- 30 GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA, 1999. p.118.
- 31 JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Chapman & Hall, 1992. 380 p.
- 32 THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 376 p.
- 33 TANNER, S. D.; BARANOV, V. I. Theory, design and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, v. 20, n. 2, p. 45-52, 1999.
- 34 DEAN, J. R. **Atomic absorption and plasma spectrometry**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1997. 206 p.
- 35 LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. 342 p.
- 36 OLIVEIRA, A. P. **Determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- 37 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1999. 941 p.
- 38 ROBINSON, J. W. **Atomic spectroscopy**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 391 p.
- 39 OLIVEIRA, A. P. de; GOMES NETO, J. A.; FERREIRA, M. M. C. Uso da análise exploratória de dados na avaliação de modificadores químicos para determinação direta e simultânea de metais em álcool combustível por GFAAS. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 7-12, 2006.
- 40 FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, n. 23, p. 32-43, 2006. Disponível em:
<http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/23/art03.pdf> Acesso em: 5 jul. 2010.
- 41 MATOS, G. D.; PEREIRA FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, n. 6, p. 38-50, 2003. Disponível em:
<http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/06/6%20Art%20Quimiometria.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2010.

- 42 SILVA, F. V.; KAMOGAWA, M. Y.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através da análise exploratória. **Eclética Química**, v. 27, 2002. Número especial. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-467020020002000008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 11 jul. 2010.
- 43 VARIAN INC. **810-MS and 820-MS**: ICP mass spectrometers. Mulgrave, 2006. Disponível em: <<http://www.varianinc.com/image/vimage/docs/products/spectr/icpms/brochure/si-0231.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2009.
- 44 OLIVEIRA, S. R. de. **Avaliação da padronização interna na determinação de chumbo em vinagre por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 45 MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 150-155, 1998.
- 46 MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. X. **Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry**. 2nd. ed. New York: VCH, 1992. 984 p.
- 47 AMAIS, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 146-150, 2010.
- 48 LIDE, D. R. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 89th ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 10/206-10/223.
- 49 THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGUESS, K. The concept of background equivalent concentration in spectroscopy. **Spectroscopy**, v. 15, n. 1, p. 33-36, 2000.
- 50 THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of detection in spectroscopy. **Spectroscopy**, v. 18, n.12, p.112-114, 2003.
- 51 CALDAS, N. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2008. 142 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 52 CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, 1999.
- 53 LEITE, F. **Validação em análise química**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2002. 278 p.

54 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. p. 68-73.

55 BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 2. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1985. 259 p.

56 VOGEL, A. **Química analítica quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. p. 115-116.

APÊNDICES

APÊNDICE A- Características dos isótopos avaliados

Tabela 1 - Isótopos, abundância isotópica, potencial de ionização e interferências dos analitos estudados

Isótopo	Abundância isotópica (%)	Potencial de Ionização (eV)	Possíveis interferências poliatômicas
²³ Na	100	1,54	⁷ Li ¹⁶ O ⁺
²⁴ Mg	79,0	7,64	²³ NaH ⁺ , ¹² C ₂ ⁺
²⁶ Mg	11,0	7,64	¹² C ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ₂ H ₂ ⁺
²⁷ Al	100	5,99	¹² C ¹⁵ N ⁺ , ¹³ C ¹⁴ N ⁺
²⁸ Si	92,2	8,15	¹⁴ N ₂ ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺ , ²⁷ AlH ⁺
²⁹ Si	4,7	8,15	¹⁴ N ₂ H ⁺ , ¹² C ¹⁷ O ⁺ , ¹³ C ¹⁶ O ⁺
⁵¹ V	100	6,75	³⁶ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ NH ⁺ , ¹⁵ N ¹⁸ O ₂ ⁺
⁵² Cr	83,8	6,77	³⁶ Ar ¹⁶ C ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ NH ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺
⁵³ Cr	9,5	6,77	⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺
⁵⁵ Mn	100	7,43	⁴⁰ Ar ¹⁴ NH ⁺
⁵⁴ Fe	5,8	7,90	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺
⁵⁶ Fe	91,7	7,90	³⁸ Ar ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁵ NH ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁷ OH ⁺ , ²⁸ Si ₂ ⁺
⁵⁷ Fe	2,2	7,90	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH ⁺
⁵⁸ Ni	68,1	7,64	²⁹ Si ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ OH ⁺
⁵⁹ Co	100	7,88	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁹ F ⁺ , ³⁶ Ar ²³ Na ⁺
⁶³ Cu	69,2	7,73	³⁶ Ar ¹² C ¹⁴ NH ⁺ , ²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ ,
⁶⁴ Zn	48,6	9,39	⁴⁰ Ar ²⁴ Mg ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺
⁶⁶ Zn	27,9	9,39	⁴⁰ Ar ²⁶ Mg ⁺ , ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺
⁹⁸ Mo	24,1	7,09	-
¹²¹ Sb	57,4	8,61	-
¹³⁸ Ba	71,7	5,21	-
²⁰⁸ Pb	52,4	7,42	-

APÊNDICE B- Parâmetros dos isótopos estudados na avaliação da interface de reação e colisão

Tabela 1 – Intensidades de fundo, intensidade do analito e valores de background para os isótopos estudados utilizando diferentes vazões de H₂ ou He no skimmer

Analito	Parâmetro	Vazão de He no skimmer (mL min ⁻¹)						Vazão de H ₂ no skimmer (mL min ⁻¹)							
		0	20	40	60	80	100	120	0	20	40	60	80	100	120
²⁴ Mg	I fundo (C/s)	162181	101231	72336	44020	15795	5693	1932	162181	67575	15554	2401	454	80	14
	I analito (C/s)	410033	175227	86873	41598	18388	8081	3376	410033	179328	76730	21291	5366	1227	231
	BEC (µg L ⁻¹)	4,0	5,8	8,3	10,6	8,6	7,0	5,7	4,0	3,8	2,0	1,1	0,8	0,7	0,6
²⁷ Al	I fundo (C/s)	76099	46875	14892	2482	974	429	227	76099	40292	21074	5636	1063	168	20
	I analito (C/s)	269969	194497	71094	26250	10432	3811	1315	269969	208135	93984	23393	5092	997	165
	BEC (µg L ⁻¹)	2,8	2,4	2,1	0,9	0,9	1,1	1,7	2,8	1,9	2,2	2,4	2,1	1,7	1,2
²⁸ Si	I fundo (C/s)	-	-	-	-	-	-	-	-	165607	17727	2585	354	34	
	I analito (C/s)	-	-	-	-	-	-	-	-	21847	4826	623	91	13	
	BEC (µg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	75,8	36,7	41,5	39,1	27,2	
⁵¹ V	I fundo (C/s)	-	445	291	201	78	39	18	-	536	138	32	6	2	1
	I analito (C/s)	-	434657	287365	165228	82089	39049	17766	-	424143	151179	33699	6643	1162	164
	BEC (µg L ⁻¹)	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
⁵² Cr	I fundo (C/s)	-	3554633	2577199	1119083	325768	88346	22336	-	3164317	278054	13601	587	26	9
	I analito (C/s)	-	414443	356809	208586	109313	53363	27306	-	147108	132046	28137	4844	640	60
	BEC (µg L ⁻¹)	-	86	72	54	30	16	8	-	215,1	21,1	4,8	1,2	0,4	1,5
⁵⁶ Fe	I fundo (C/s)	-	663619	1021757	608200	180396	49565	12831	-	682612	34185	2966	477	114	26
	I analito (C/s)	-	438452	259923	127288	70831	34831	16109	-	283046	223613	72553	20737	4894	892
	BEC (µg L ⁻¹)	-	15	39	48	25	14	8	-	24,1	1,5	0,4	0,2	0,2	0,3
⁶³ Cu	I fundo (C/s)	5701	2472	2454	1859	1075	620	344	5701	2764	837	166	30	7	2
	I analito (C/s)	288947	225847	199944	145278	86227	48753	26048	288947	220363	75653	13652	1896	220	14
	BEC (µg L ⁻¹)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	1,1
⁶⁴ Zn	I fundo (C/s)	9768	11391	7953	4856	2733	1494	760	9768	11163	5481	1720	508	117	20
	I analito (C/s)	161416	163255	113274	68139	37343	19675	9951	161416	162191	82524	27775	8099	1894	344
	BEC (µg L ⁻¹)	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6