

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

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

ADRIANA PAIVA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química .

Orientador: **Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto**

Araraquara

Junho/2002

COMISSÃO EXAMINADORA

- **Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)-Instituto de Química – UNESP**
- **Prof^a. Dr^a. Solange Cadore – Instituto de Química - UNICAMP**
- **Prof^a. Dr^a. Marisa Spirandelli Crespi – Instituto de Química - UNESP**

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome : Adriana Paiva de Oliveira

1.2 Nascimento: 26/02/77.

1.3 Nacionalidade: Brasileira.

1.4 Naturalidade: São Paulo-SP.

1.5 Estado civil: solteira.

1.6 Filiação: Pai: Luiz Carlos Batista de Oliveira

Mãe: Edite Lira de Paiva.

1.7 Profissão: Bacharel em Química

1.8 Documento de identidade: 25.608.318-6

1.9 Cadastro de Pessoa Física :186.726.198 70

1.10 Endereço: Av. Sebastião Lacerda Corrêa, 1121 casa05

São José – Araraquara -SP

CEP: 14800-480.

1.11 Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

Rua Prof. Francisco Degni, s/n

Quitandinha

CEP: 14800-900 Araraquara -SP

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Bacharel em Química

Curso de Química, concluído em 31/07/2000, no Instituto de Química Universidade Estadual Paulista -UNESP.

2.2 Mestre em Química

Curso de Pós-Graduação em Química

Área de Concentração em Química Analítica, concluído em / /2002, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista -UNESP.

3 TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

OLIVEIRA, A.P.; DAKUZAKU, C.S.; FRESCHI, G.P.G.; GOMES NETO, J.A.; MORAES, M. Minimization of lead and copper interferences on spectrophotometric determination of cadmium using electrolytic deposition and ion-exchange in multi-commutation, *Talanta*, v.53, n° 3, p.497-503, 2000.

GOMES NETO, J.A.; OLIVEIRA, A.P.; DAKUZAKU, C.S.; FRESCHI, G.P.G.; MORAES, M.; CRESPI, M.S. Deposição eletrolítica catódica e anódica simultâneas para minimizar interferências de cobre e chumbo na determinação espectrofotométrica de cádmio em água e alimentos via reação com Verde de Malaquita e iodeto, *Química Nova*, v.24, n° 6, p.743-747, 2001.

GOMES NETO, J.A.; OLIVEIRA, A.P.; MORAES, M.; LIMA, E.C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in Fuel Ethanol by GFAAS, *Atomic Spectroscopy*, v.23, n°2, p.39-43, 2002.

MORAES, M.; OLIVEIRA, A.P.; OKUMURA, L.L.; GOMES NETO, J.A. 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, 2002. **ACEITO.**

4 TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

OLIVEIRA A.P.; GOMES NETO, J.A.; MORAES, M.; CARDOSO, A.A. Minimization of lead and copper interferences on spectrophotometric determination of cadmium using electrodeposition and ion-exchange in multi-commutation flow system, apresentado na *European Conference on Analytical Chemistry- Euroanalysis XI, Lisboa, 2000.*

OLIVEIRA, A.P.; GOMES NETO, J.A.; FERNANDES, K.G.; FILHO, V.R.A.; LIMA, E.C. Emprego de W-Rh como modificador permanente na determinação direta e simultânea de elementos-traço em álcool combustível, apresentado no *XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química, 2001, Araraquara*

OLIVEIRA A.P.; OKUMURA, L.L.; MORAES, M.; GOMES NETO, J.A. Determinação de sódio em álcool combustível por fotometria de chama utilizando o método da compatibilização de matriz, apresentado no *XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química, 2001, Araraquara.*

OLIVEIRA, A.P.; GOMES NETO, J.A.; FERNANDES, K.G.; FILHO, V.R.A.; LIMA, E.C. Determinação direta simultânea de Mn, Fe, Ni, Cu, Al e As em álcool combustível, por GFAAS, apresentado no *11º Encontro Nacional de Química Analítica- ENQA, Campinas, 2001.*

OLIVEIRA, A.P.; GOMES NETO, J.A.; MORAES, M.; LIMA, E.C. Direct Determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in Fuel Alcohol by GFAAS with Transversely Heated Graphite Atomizer and Longitudinal Zeeman-effect Background Correction, apresentado no *Seventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Florianópolis, 2002.*

FILHO, V.R.A.; OLIVEIRA, A.P.; GOMES NETO, J.A.; LIMA, E.C. Determinação simultânea de As, Cu, Mn e Sb em águas minerais por GFAAS empregando W-Rh como modificador permanente, apresentado na *25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ, Poços de Caldas, 2002.*

*Este trabalho é dedicado primeiramente a
Deus que me deu essa imensa dádiva que é viver.*

*Aos meus pais **Edite e Luiz** que sempre me apoiaram
nesta longa caminhada com muito amor e carinho.
Ao meu irmão **Bruno**, meu eterno companheiro e amigo.
Obrigada por tudo o que me ensinaram. Amo muito vocês!!!*

AGRADECIMENTOS

Nesta grande batalha e maravilha que é viver sempre aprendemos e ensinamos muito as pessoas, por isso estes são meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram nesta minha breve estada neste planetinha azul.

Aos meus pais **Edite e Luiz** por terem me dado esta oportunidade de estar neste planeta e estarem próximos de mim em todos os momentos, mesmo à distância, sempre dentro do meu coração.

Ao meu irmão **Bruno**, uma pessoa muito especial e batalhadora, merece minha eterna admiração. Muita força e garra nesta caminhada!!!!

Este trabalho foi realizado graças à colaboração de muitas pessoas, não somente física, mas também com muita amizade e companheirismo.

Ao professor **Dr. José Anchieta Gomes Neto**, por sua orientação, compreensão, conselhos e amizade. Já são cinco anos de convivência, trabalho, luta e evolução profissional....uma boa parceria....não é?! Valeu!

À professora **Dra. Mercedes de Moraes**, pelo carinho, amizade, paciência e dedicação. Um anjo que sempre tem um sorriso e uma palavra amiga em todos os momentos...obrigada!

Aos meus colegas de equipe (grupo de espectroanalítica e automação): **Andréa, Volnei, Kelly, Elis, Marcelo, Gian, Carol, Cássia, Helenice, Tina e Danielle**, por estarem sempre juntos durante a realização deste trabalho.

Aos meus companheiros de participação do DAWS: **Coquinho, Jú-Flor, Cipó, Slow e Beija-Flor** por toda a batalha em prol dos alunos da graduação no ano de 1998.

Aos meus companheiros e amigos da **Associação do Ex-alunos do Instituto de Química da UNESP**, pela confiança do cargo de secretária-geral.....o churrasco este ano será um sucesso novamente.

Aos meus eternos amigos (caso esqueça alguém, me desculpem): **Coco, Paulete, Saúva, Lika, República Sobradinho e agregadas, Massaro, Barbie, Emy, Noemi, Selminha, Léo, Lú, PC, Rilmara, Diana, Iracema, Duende, Jataí, Soledad, Julinha, Frangão.....MUITO OBRIGADA!!!!!!!!!!!!!!**

Às professoras **Hideko, Marisa e Helena** por todos os ensinamentos concedidos durante o estágio docência.

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação: **Izolina, Vilma e Sandra** pelo atendimento sempre atencioso e amigo.

Às bibliotecárias **Valéria e Bel** pela dedicação e auxílio na correção das referências bibliográficas.

Ao **Bira** e a **Helena** pelo auxílio no Xerox.

Ao pessoal do **Pólo Computacional**, por me salvar nos momentos de alto risco do computador de serviço.

Ao pessoal do **Centro de Ciências de Araraquara**, o qual trabalhei por um ano e tive o imenso prazer de lidar com crianças.

Ao **CNPq**, pela bolsa concedida.

À **FAPESP**, pelo auxílio financeiro.

À **ANP, FINEP, CTPetro**, pelo auxílio financeiro.

E a todos, meus sinceros agradecimentos.

ENQUANTO

Busque agir para o bem, enquanto

você dispõe de tempo.

É perigoso guardar uma cabeça

cheia de sonhos, com as mãos

desocupadas.

ANDRÉ LUIZ

DIFICULDADES

Recebe cada provação sem revolta.

Nem desânimo.

Toda dor tem seu lado positivo.

Não te deixes levar pelo desânimo e segue para frente.

O objetivo de toda a dificuldade é renovar a alma,

a fim de elevar o ser às esferas maiores.

Amanhã, quando esta dor passar, estarás mais forte e mais

sensível,

compreendendo melhor o amor e a sabedoria.

CLAYTON R. LEVY

CÂNTICO II

Não sejas o de hoje.

Não suspires por ontens...

não queiras ser o de amanhã.

Faze-te sem limites no tempo.

Vê a tua vida em todas as origens.

Em todas as existências.

Em todas as mortes.

E sabes que serás assim para sempre.

Não queiras marcar a tua passagem.

Ela prossegue:

É a passagem que se continua.

É a tua eternidade.

És tu.

Cecília Meirelles

SUMÁRIO

| | |
|---|--------|
| SUMÁRIO | xiii |
| LISTA DE FIGURAS | xvii |
| LISTA DE TABELAS | xxi |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | xxiv |
| Resumo | xxviii |
| Abstract | xxx |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Álcool Etílico Combustível: Usos e Contribuições à sociedade | 1 |
| 1.2 A Espectrometria de Absorção Atômica | 2 |
| 1.3 Nitrato de paládio e nitrato de magnésio e W/Rh: um breve relato | 5 |
| 2. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA EM GFAAS: UMA BREVE REVISÃO | 9 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 15 |
| 3.1. Materiais | 15 |
| 3.1.1. Instrumentos e acessórios | 15 |
| 3.1.2. Reagentes, soluções e amostras | 17 |
| 3.1.3. Descontaminação e armazenamento | 19 |
| 3.1.3.1. Copinhos do amostrador automático | 19 |
| 3.1.3.2. Frascos para armazenagem e vidraria | 20 |
| 3.1.3.3. Armazenamento | 20 |
| 3.2. Método | 20 |
| 3.2.1. Otimização do programa de aquecimento do tubo de grafite usado na determinação de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni. | 20 |

| | |
|--|----|
| 3.2.2. Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando Pd + Mg(NO ₃) ₂ como modificador | 23 |
| 3.2.2.1. Comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando Pd + Mg(NO ₃) ₂ como modificador. | 23 |
| 3.2.2.2. Preparo das amostras | 25 |
| 3.2.2.3. Estudo das massas características em etanol diluído(1+1) nos meios 0,028 e 0,14mol L ⁻¹ HNO ₃ , na ausência e na presença de Pd + Mg(NO ₃) ₂ | 25 |
| 3.2.2.4. Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade | 26 |
| 3.2.2.5. Avaliação da exatidão do método empregando o teste da adição e recuperação do analito | 27 |
| 3.2.2.6. Avaliação da exatidão do método, empregando a comparação dos resultados com outro método . | 28 |
| 3.2.3. Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando W/Rh modificador permanente. | 28 |
| 3.2.3.1. Recobrimento da plataforma do tubo de grafite com o modificador permanente W/Rh | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.3.2. Comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando como modificador permanente W/Rh | 30 |
| 3.2.3.3. Preparo de amostras | 31 |
| 3.2.3.4. Estudo das massas características em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ , na ausência e na presença de W/Rh | 31 |
| 3.2.3.5. Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade | 32 |
| 3.2.3.6. Avaliação da exatidão do método empregando da adição e recuperação do analito | 32 |
| 3.2.3.7. Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método | 33 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 4.1. Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando como modificador Pd + Mg(NO ₃) ₂ | 34 |
| 4.1.1. Estudo do comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, utilizando Pd + Mg(NO ₃) ₂ como modificador | 34 |
| 4.1.2. Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade | 45 |
| 4.1.3. Estudo das massas características em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ , na ausência e na presença de Pd + Mg(NO ₃) ₂ | 49 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.4. Avaliação da exatidão do método empregando o teste da adição e recuperação de analito | 51 |
| 4.1.5. Avaliação da exatidão do método, empregando a comparação dos resultados com outro método | 52 |
| 4.2. Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando W/Rh como modificador permanente | 56 |
| 4.2.1. Estudo do comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, utilizando W/Rh como modificador permanente | 56 |
| 4.2.2. Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade | 65 |
| 4.2.3. Estudo das massas características em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ , na ausência e na presença de modificador permanente W/Rh | 70 |
| 4.2.4. Avaliação da exatidão do método empregando o teste da adição e recuperação do analito | 71 |
| 4.2.5. Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método | 73 |
| 5. CONCLUSÕES | 76 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 78 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema de um espectrômetro de absorção atômica em chama (A) e em forno grafite (B) | 4 |
| Figura 2: Principais componentes do Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, Modelo SIMAA 6000 | 16 |
| Figura 3: Representação do tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA) | 17 |
| Figura 4: Sistema de descontaminação dos copos do auto-amostrador: (A) Visão Lateral do suporte de vidro com copos do auto-amostrador e ponteiros (B) Visão Lateral do suporte de vidro em refluxo com solução 10% (v/v) HNO ₃ | 19 |
| Figura 5: Perfil de sinal transiente típico para Cu quando se utiliza uma temperatura de atomização ótima. Sinal de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada). A=Absorbância | 22 |
| Figura 6: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L ⁻¹ HNO ₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO ₃) ₂ | 35 |
| Figura 7: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L ⁻¹ (v/v) HNO ₃ obtidos na ausência (A) de modificador (T _p = 1200°C e T _a = 2200°C) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO ₃) ₂ (T _p = 1400°C e T _a = 2000°C) | 36 |
| Figura 8: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO ₃) ₂ | 37 |

- Figura 9: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L⁻¹(v/v) HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador (T_p = 1200°C e T_a= 2200°C) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ (T_p = 1400°C e T_a= 2000°C) 38
- Figura 10: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,028mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B)de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ 40
- Figura 11: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1)em meio 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador (T_p = 1200°C e T_a= 2200°C) e na presença (B)de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ (T_p = 1400°C e T_a= 2000°C) 41
- Figura 12: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B)de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ 42
- Figura 13: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,14 mol l⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador (T_p = 1200°C e T_a= 2200°C) e na presença (B)de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ (T_p = 1400°C e T_a= 2000°C) 43

- Figura 14: Curvas analíticas (2,0;5,0;10;20;30;40;50) $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) nos meios 0,028, 0,084 e 0,14 mol L^{-1} HNO_3 em presença de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 46
- Figura 15: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50 pg de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L^{-1} HNO_3 obtidos na ausência (A) e na presença (B) do modificador permanente W /Rh 57
- Figura 16: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L^{-1} HNO_3 obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) 58
- Figura 17: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L^{-1} HNO_3 obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh 59
- Figura 18: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L^{-1} HNO_3 obtidos na ausência (A) do modificador ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) 60
- Figura 19: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,028 mol L^{-1} HNO_3 obtidos na ausência (A) e na presença (B) do modificador permanente W/Rh 61

- Figura 20: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p = 1000^\circ\text{C}$ e $T_a = 2000^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2100^\circ\text{C}$) 62
- Figura 21: Curvas de pirólise e de atomização de correspondentes a 50pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) e na presença (B) do modificador permanente W/Rh 63
- Figura 22: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) do modificador permanente W/Rh ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) 64
- Figura 23: Perfil do tempo de vida útil do tubo de grafite em 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 65
- Figura 24: Curvas analíticas (2,0;5,0;10;20;30;40;50) $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) nos meios $0,028, 0,084, 0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ em presença de W/Rh 66

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Aplicações da técnica GF-SIMAAS | 11 |
| Tabela 2: Condições monoelementares recomendadas para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em THGA | 23 |
| Tabela 3: Sequência do programa de recobrimento do atomizador com o modificador químico permanente W/Rh | 29 |
| Tabela 4: Programa de aquecimento do atomizador utilizado no estudo dos elementos Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível | 34 |
| Tabela 5: Coeficientes angulares (B) e de correlação (R^2) das curvas analíticas representadas na Figura 14 | 48 |
| Tabela 6: Influência da matriz e da concentração de ácido nítrico e na sensibilidade | 49 |
| Tabela 7: Temperaturas de pirólise ($T_p, ^\circ\text{C}$) e de atomização ($T_a, ^\circ\text{C}$) e massas características (m_0, pg) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1;v/v) HNO_3 | 51 |
| Tabela 8: Recuperações obtidas em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível após adição de $30\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni nos meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 , utilizando Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador | 52 |
| Tabela 9: Resultados em $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni ($n=3$) em amostras de álcool etílico hidratado combustível determinadas pelo método proposto (GF-SIMAAS) e pela espectrometria de absorção atômica monoelementar (GFAAS) | 53 |

| | |
|---|----|
| Tabela 10: Características analíticas e condições operacionais utilizada no método proposto para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível utilizando Pd + Mg(NO ₃) ₂ como modificador | 55 |
| Tabela 11: Programa de aquecimento do atomizador utilizado no estudo de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível | 56 |
| Tabela 12: Coeficientes angulares (B) e de correlação (R ²) das curvas analíticas representadas na Figura 24 | 68 |
| Tabela 13: Influência da matriz e da concentração de ácido nítrico e na sensibilidade | 69 |
| Tabela 14 :Temperaturas de pirólise (T _p , °C) e de atomização (T _a , °C) e massas características (m ₀ , pg) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1;v/v) HNO ₃ | 71 |
| Tabela 15: Recuperações obtidas em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível após adição de 30 µg L ⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni nos meios 0,028 e 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ , utilizando W/Rh como modificador permanente | 72 |
| Tabela 16: Recuperações obtidas em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível após adição de 30µg L ⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni no meio 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ , utilizando W/Rh + [Pd + Mg(NO ₃) ₂] como modificadores químicos | 73 |
| Tabela 17: Resultados em µg.L ⁻¹ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni (n=3) em amostras de álcool etílico hidratado combustível determinadas pelo método proposto (GF-SIMAAS) e pela espectrometria de absorção atômica monoelementar (GFAAS) | 74 |

| | |
|--|----|
| Tabela 18: Características analíticas e condições operacionais utilizada no método proposto para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível utilizando W/Rh como modificador permanente | 75 |
|--|----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------|---|
| AA | Absorção Atômica , das iniciais em inglês de <i>Atomic Absorption</i> |
| AAS | Espectrometria de Absorção Atômica , das iniciais em inglês de <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| AEHC | Álcool Etilico Hidratado Combustível |
| B | Coefficiente Angular |
| BG | Absorção de fundo , das iniciais em inglês de <i>background</i> |
| EDL | Lâmpada de Descarga sem Eletrodo , das Iniciais em inglês de <i>Electrodeless Discharge Lamp</i> |
| ETAAS | Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica , das iniciais em inglês de <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> . |

| | |
|------------|---|
| EtOH | Álcool Etílico |
| FAAS | Espectrometria de Absorção Atômica em Chama , das iniciais em inglês de <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> . |
| GFAAS | Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite , das iniciais em inglês de <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> . |
| GF- SIMAAS | Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar Simultânea em Forno de Grafite , das iniciais em inglês de <i>Graphite Furnace Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| HCL | Lâmpada de Cátodo Oco , das iniciais em inglês <i>Hollow Cathode Lamp</i> . |
| m_0 | Massa Característica |
| P.A. | Para Análise |

| | |
|----------------|--|
| R ² | Coefficiente de correlação |
| RSD | Desvio Padrão Relativo , das iniciais em inglês de <i>Relative Standard Deviation</i> . |
| SEM | Microscopia de Varredura Eletrônica , das iniciais em inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i> |
| SIMAAS | Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar Simultânea , das iniciais em inglês de <i>Simultaneous Multi Element Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| TCAAS | Espectrometria Absorção Atômica com Atomização em filamento de tungstênio das iniciais em inglês de <i>Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| THGA | Tubo de grafite com aquecimento transversal , das iniciais em inglês de <i>Transversely-Heated Graphite Atomizer</i> |

T_p **Temperatura de pirólise**

T_a **Temperatura de atomização**

OLIVEIRA, A. P. *Determinação direta e simultânea de elementos-traço em álcool combustível comercial por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite*. Araraquara, 2002. 93p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

RESUMO

Este trabalho propõe um método para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), empregando tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA) e corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal. Foram avaliados dois tipos de modificadores: a mistura nitrato de paládio + nitrato de magnésio, e o modificador permanente W/Rh.

No primeiro caso, as curvas analíticas foram obtidas injetando-se 10 μL das soluções de referência (2,0, 5,0, 10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio 0,28 mol L^{-1} HNO_3) + 10 μL de etanol P.A. + 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Para determinar os analitos, foram injetados 10 μL de amostra + 10 μL de solução 0,28 mol L^{-1} HNO_3 + 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. No teste de adição e recuperação, foram injetados 10 μL de amostra + 10 μL de solução 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio 0,28 mol L^{-1} HNO_3 + 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Todas as medidas foram feitas em absorbância integrada e em triplicata. O programa de aquecimento otimizado (temperatura, tempo de rampa, tempo de patamar) foi o seguinte: secagem 1 (120°C, 1 s, 10 s); secagem 2 (150°C, 5 s, 25 s); pirólise (1200°C, 10 s, 20 s); atomização (2200°C, 1 s, 6 s) e limpeza (2550°C, 1 s, 3 s). As massas características foram 37 pg Al, 73 pg As, 31 pg Cu, 16 pg Fe, 9 pg Mn e 44

pg Ni e o tempo de vida do atomizador foi equivalente a aproximadamente 250 ciclos de aquecimento. Os desvios padrões relativos ($n=12$) foram $\leq 3\%$, $\leq 6\%$, $\leq 2\%$, $\leq 3,4\%$, $\leq 1,3\%$ e $\leq 2\%$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. As recuperações dos analitos adicionados às amostras coletadas em postos de abastecimento da cidade de Araraquara variaram entre 77-112%, 92-114%, 104-113%, 91-116%, 91-122% e 93-116% para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. Os resultados obtidos com o método proposto foram concordantes com àqueles obtidos por GFAAS monoelementar com 95% de confiabilidade.

Para o modificador permanente W/Rh, as curvas analíticas e as determinações foram feitas similarmente às do Pd/Mg(NO₃)₂, com exceção da adição de modificador. O programa de aquecimento otimizado (temperatura, tempo de rampa, tempo de patamar) foi o seguinte: secagem 1 (120°C, 1 s, 10 s); secagem 2 (150°C, 5 s, 25 s); pirólise (1200°C, 10 s, 20 s); atomização (2200°C, 1 s, 6 s) e limpeza (2550°C, 1 s, 3 s). As massas características foram 78 pg Al, 53 pg As, 10 pg Cu, 14 pg Fe, 9 pg Mn e 14 pg Ni. O tempo de vida do atomizador foi equivalente a aproximadamente 750 ciclos de aquecimento*. Os desvios padrões relativos ($n=12$) foram $\leq 3,7\%$, $\leq 4,1\%$, $\leq 3\%$, $\leq 1,5\%$, $\leq 1,2\%$ e $\leq 2,2\%$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. As recuperações dos analitos variaram entre 84-103%, 77-89%, 106-119%, 85-88%, 97-103% e 98-123% para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. Com a estratégia de adição de Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ sobre o filme de W/Rh, os resultados do teste da adição e recuperação e da determinação dos 6 analitos foram concordantes com os obtidos com a detecção simultânea usando-se apenas Pd + Mg(NO₃)₂.

Palavras-chave: álcool combustível, elementos-traço, determinação simultânea, GFAAS

* Um recobrimento com W/Rh a cada 250 ciclos de aquecimento

OLIVEIRA, A. P. Simultaneous and Direct Determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in Fuel Ethanol by Graphite Furnace Absorption Atomic Spectrometry Araraquara, 2002. 93p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

ABSTRACT

This work describes a method for direct and simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry (GFAAS) with transversely heated graphite atomizer (THGA) and longitudinal Zeeman-effect background corrector. The following modifiers were evaluated: a) the mixture $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 3 \mu\text{L Mg}(\text{NO}_3)_2$; b) W/Rh as permanent modifier.

Regards to $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, analytical curves were obtained by injecting 10 μL of each analytical solutions (2.0, 5.0, 10, 20, 30, 40 and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni in 0.28 mol L^{-1} HNO_3) plus 10 μL of ethanol P.A. plus 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ plus 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. For determination, 10 μL of samples plus 10 μL of 0.28 mol L^{-1} nitric acid solution plus 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 3 \mu\text{L Mg}(\text{NO}_3)_2$ were sequentially injected. For analyte addition tests, 10 μL sample plus 10 μL of 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni containing 0.28 mol L^{-1} HNO_3 plus 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ plus 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ were sequentially injected. All measurements were carried out in triplicate and integrated absorbance. The optimized heating program of graphite tube (temperature, ramp time, hold time) was: dry 1 (120°C, 1 s, 10 s); dry 2 (150°C, 5 s, 25 s); pyrolysis (1200°C, 10 s, 20 s); atomization (2200°C, 1 s, 6 s) and clean (2550°C, 1 s, 3 s). The characteristic masses were calculated as 37 pg Al, 73 pg As, 31 pg Cu, 16 pg Fe, 9 pg

Mn and 44 pg Ni. The lifetime of atomizer was equivalent to *ca.* 250 heating cycles. Relative standard deviations ($n=12$) were $\leq 3\%$, $\leq 6\%$, $\leq 2\%$, $\leq 3.4\%$, $\leq 1.3\%$ and $\leq 2\%$ for Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni, respectively. The recoveries of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni added to fuel ethanol samples varied from 77 to 112%, 92 to 114%, 104 to 113%, 91 to 116%, 91 to 122% and 93 to 116%, respectively. Accuracy was checked for Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni determination in 20 samples purchased at a local gas stations in Araraquara city, Brazil. A paired-t test showed that the results were in agreement at the 95% confidence level with those obtained by single-element GFAAS.

Regarding the use of W/Rh, analytical curves and determination of analytes were obtained in a similar way to that of Pd/Mg(NO₃)₂, exception to the modifier addition. The optimized heating program of graphite tube (temperature, ramp time, hold time) was: dry 1 (120°C, 1 s, 10 s); dry 2 (150°C, 5 s, 25 s); pirolisis (1200°C, 10s, 20 s); atomization (2200°C, 1 s, 6 s) e clean (2550°C, 1 s, 3 s). The characteristic masses were calculated as 78 pg Al, 53 pg As, 10 pg Cu, 14 pg Fe, 9 pg Mn and 14 pg Ni. The lifetime of atomizer was equivalent to a *ca.* 750 heating cycles*. Relative standard deviations ($n=12$) were $\leq 3.7\%$, $\leq 4.1\%$, $\leq 3\%$, $\leq 1.5\%$, $\leq 1.2\%$ e $\leq 2.2\%$ for Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni, respectively. The recoveries of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni added to fuel ethanol samples varied from 84 to 103%, 77 to 89%, 106 to 119%, 85 to 88%, 97 to 103% and 98 to 123%, respectively. But with the strategic addition of Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ on the W/Rh film, the results obtained for all 6 analites were in agreement at the 95% confidence level with those obtained by simultaneous detection and Pd + Mg(NO₃)₂.

Keywords: fuel ethanol, trace elements, simultaneous determination, GFAAS

* One film of W/Rh each 250 heating cycles

1.INTRODUÇÃO

1.1. *Álcool Etílico Hidratado Combustível: usos e contribuições à sociedade.*

Nas sociedades contemporâneas, verifica-se uma imensa utilização de energia, característica do próprio modelo de desenvolvimento adotado em tais sociedades, que por motivos econômicos e de especificidade induziu o uso do petróleo como sua principal fonte. Com a crise do petróleo, na década de 70, a busca por novas fontes de energia tornou-se indispensável.

O álcool etílico é considerado um combustível alternativo e altamente viável. A sua produção é obtida através da biomassa, caracterizando-o assim como um combustível renovável e limpo.^{1,2,3} A adição de etanol como aditivo à gasolina pode contribuir para a redução da poluição em várias partes do mundo, pois dispensa o emprego do chumbo tetraetila como aditivo, sendo esta uma das espécies mais tóxicas existentes no ar das grandes cidades.

No Brasil, em 1975 foi estabelecido pelo governo o decreto nº 76 593, criando o Programa Nacional do Álcool, cuja finalidade foi a produção de combustível limpo e renovável e eventual aditivo para gasolina e diesel. Além disso, a sua implantação atingiu outros objetivos como: redução da dependência de energia importada e de fonte não renovável, diminuição dos problemas ambientais causados pelos derivados do petróleo e o desenvolvimento de uma tecnologia nacional na área de energias alternativas. Do ponto de vista técnico e econômico, o Pró-álcool constitui-se no mais bem sucedido programa de energias alternativas renováveis desenvolvido no mundo. Hoje, o etanol é reconhecido mundialmente pelas suas vantagens sociais, ambientais e econômicas.⁴ Na safra 2001/2002 foram produzidas

326 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, num total de 157 milhões de toneladas de açúcar e 13,0 bilhões de litros de álcool, sendo 6,8 bilhões de litros de álcool hidratado. No Brasil 19% dos veículos da frota nacional são movidos à álcool etílico hidratado combustível (AEHC).²

O monitoramento quantitativo de elementos metálicos em combustíveis (gasolina, álcool, diesel) é de relevância econômica para a indústria de combustíveis assim como para as áreas automobilísticas e ambiental. A presença de metais em combustíveis pode reduzir o desempenho dos motores e contribuir na contaminação do ambiente ¹. Através de um controle analítico eficiente dos teores de aditivos inorgânicos incidentais ou acidentais, é possível gerenciar, desde a produção até os pontos de distribuição, a qualidade dos combustíveis oferecidos ao consumidor.

Como a presença de metais no álcool combustível pode comprometer o desempenho dos motores, um controle de qualidade envolvendo o monitoramento de metais torna-se relevante para os setores da indústria e serviços. Devido aos baixos teores dos metais usualmente presentes no álcool etílico hidratado combustível, técnicas analíticas sensíveis são requeridas tais como: a espectrometria de absorção atômica em chama ^{5,6}, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ⁷, a espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente ⁸, a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente ⁹ ou a eletroanálise ¹⁰.

Apesar do avanço tecnológico na área da instrumentação analítica, existem ainda algumas dificuldades na análise química de combustíveis (gasolina, diesel e álcool) associadas às baixas concentrações dos íons metálicos usualmente presentes e à complexidade da matriz orgânica. Limites de determinação satisfatórios podem ser atingidos empregando-se técnicas analíticas sensíveis. A dimensão da complexidade da matriz vai depender da técnica analítica e amostras envolvidas. As técnicas

analíticas baseadas na espectrometria atômica (AAS, ICP-AES e ICP-MS) são bastante apropriadas para a determinação de elementos-traço em combustíveis.

1.2. A Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) pode ser empregada na determinação quantitativa de muitos elementos (metais e semi-metais) em uma ampla variedade de amostras alimentícias, biológicas, ambientais, geológicas, entre outras.¹¹ O princípio da técnica baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental (Figura 1). O processo de formação de átomos gasosos no estado fundamental, denominado atomização, pode ser obtido via chama, via eletrotérmica, ou por reação químicas específicas, como a geração de vapor frio de Hg. Atomizadores eletrotérmicos compreendem principalmente os tubos de grafite, filamentos de tungstênio, tubos de quartzo (para a geração de hidretos), tubos metálicos ou cerâmicos*. A espectrometria de absorção em chama (FAAS) é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg L^{-1} . Já a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), seja em forno de grafite (GFAAS) como em filamento de tungstênio (TCAAS), é mais indicada ou quando a quantidade de amostra é limitada ou os elementos de interesse estiverem presentes nas amostras em níveis de concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} .

Dentre as várias técnicas disponíveis para a determinação de elementos-traço a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite é amplamente utilizada em análises de rotina em função de vários fatores: requer pequenos volumes de amostra, o atomizador age como reator químico, atinge excelentes limites de detecção após a separação do analito e matriz no reator, decomposição prévia da amostra não é requerida (análise direta), tem caráter

multielementar (até 6 elementos atualmente, mas com potencial para mais elementos com a proposta recente de espectrômetro com fonte contínua**), rapidez, baixo custo operacional relativo, espectro simples, proporciona pré-tratamentos químicos e térmicos da amostra, entre outros. Uma outra grande vantagem desta técnica é a análise direta de amostras sólidas e de suspensões, permitindo o mínimo de preparo de amostra, sem utilizar os procedimentos convencionais de digestão via úmida em sistemas abertos ou fechados, minimizando a contaminação e reduzindo o tempo e o custo de análise.^{12,13}

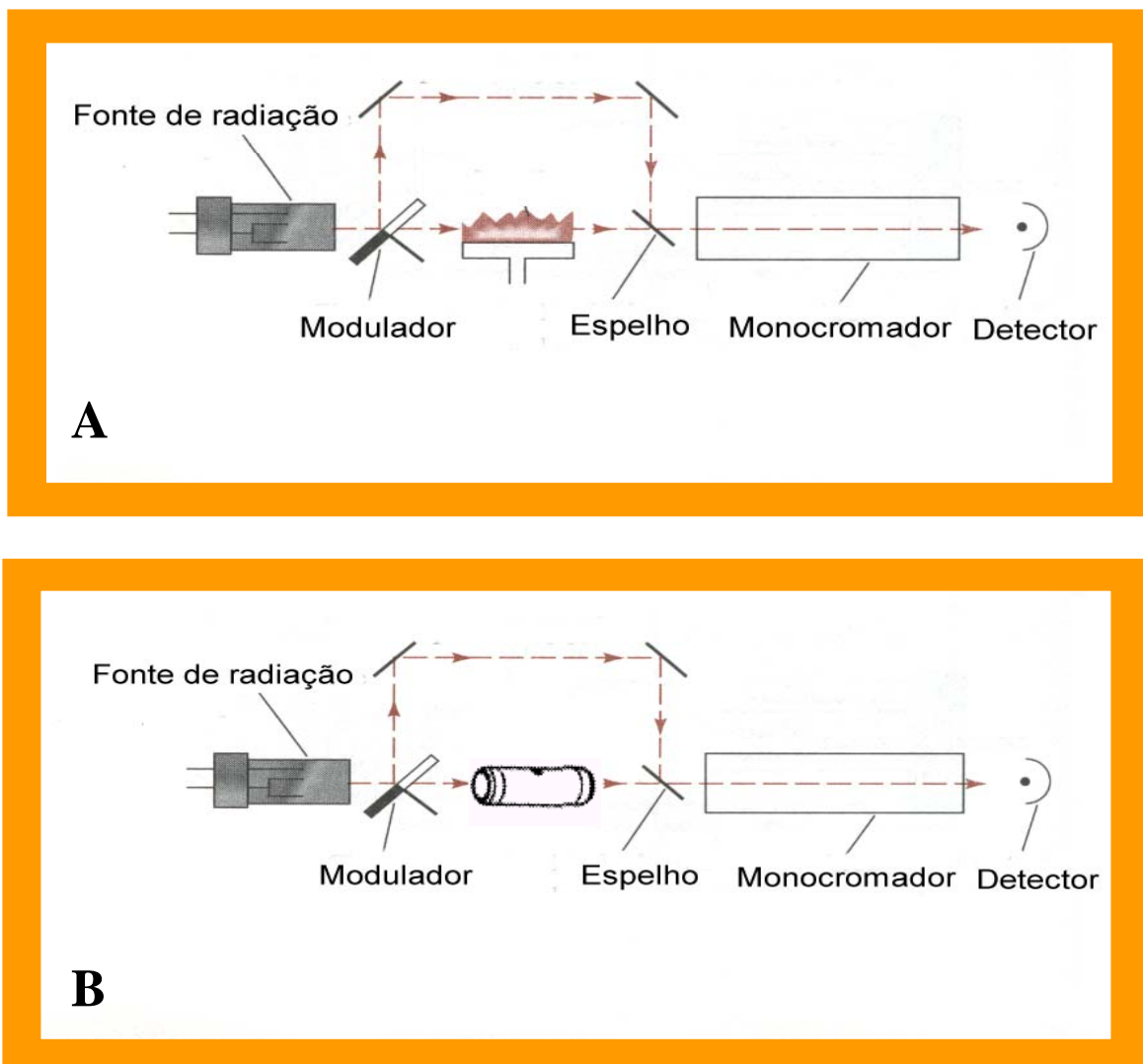


Figura 1- Esquema de um espectrômetro de absorção atômica em chama (A) e em forno de grafite (B).

* Fonte: Gaspar, A.; Berndt, H. *Spectrochim. Acta PtB*, v.55, p.587-597, 2000.

** Fonte: Becker-Ross, H.; Florek, S.; Franken, H.; Radziuk, B.; Zeiher, M. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.15, p.851-861, 2000.

1.3. Os modificadores $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ e W/Rh : um breve relato.

O uso de modificadores químicos nas análises por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite é, na maioria da vezes, uma condição essencial para reduzir ou eliminar a volatilização do elemento de interesse e interferências na forma vapor¹². O modificador químico converte o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise e/ou converte os concomitantes em uma forma mais volátil, promovendo a separação analito-matriz. Diversas substâncias vem sendo utilizadas como modificadores químicos, porém a mistura $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ ficou conhecida no começo dos anos 90 como “modificador universal”, por apresentar um bom desempenho para cerca de 21 elementos determinados por ETAAS¹⁴.

Em 1991, Qiao e Jackson apresentaram uma proposta de mecanismo físico de modificação por paládio quando soluções aquosas eram analisadas¹⁵. Durante o ciclo de aquecimento do atomizador, o paládio (tipicamente $Pd(NO_3)_2$) é reduzido a Pd metálico durante a etapa de pirólise, em seguida o analito se deposita na superfície do Pd e é difundido no mesmo após sua fusão, formando assim uma liga que estabiliza o analito a temperaturas de pirólise mais elevadas. A liberação do analito do paládio fundido é limitada pela velocidade de difusão do analito para fora da gota de paládio. Estudos de superfície dos tubos de grafite por microscopia eletrônica de varredura (SEM – *scanning electron microscopy*) indicaram que a utilização apenas de Pd como modificador produziu grandes gotas fundidas de Pd, e uma difusão lenta do analito dessas gotas produziu sinais de absorvância temporalmente atrasados e mais largos. Quando misturado com magnésio, o paládio distribuiu-se mais uniformemente sobre a superfície do tubo de grafite, ao contrário do observado

quando somente paládio era utilizado como modificador (acúmulo nas extremidades do tubo), o que levou a produção de gotas menores de Pd fundido, resultando em sinais de absorvância temporalmente mais estreitos devido à difusão mais rápida do analito.

Geralmente, altas concentrações da solução do modificador químico, de alta pureza, são acrescentados às soluções analíticas de referência e às soluções das amostras com o auxílio de amostrador automático.

Os modificadores clássicos apresentam algumas limitações tais como: longos programas de aquecimento, problemas de hidrólise, contaminação/ efeito de memória, ação corrosiva no tubo de grafite, absorção de fundo, incompatibilidade do modificador com matrizes reais, baixas temperaturas de pirólise (T_p), exigindo grande massa de modificador; efeito de sobreestabilização, que estabiliza o analito além do necessário retendo-o no tubo; entre outras ¹⁶.

A solução do modificador químico também pode ser introduzida no tubo de grafite, e submetida a um tratamento térmico adequado, promovendo a modificação da superfície gráfica para posterior amostragem da solução (ou suspensão) a ser analisada. Nesses casos, a modificação da superfície do tubo deve ocorrer antes de cada amostragem, se o elemento a ser determinado necessitar de altas temperaturas de atomização, o que provocaria a volatilização do modificador ¹⁷. Se a temperatura de atomização utilizada for menor do que a temperatura de vaporização do modificador, diversas amostragens podem ser feitas com uma única modificação do tubo de grafite, tornando possível a execução de vários ciclos de aquecimento antes que um outro procedimento seja efetuado. Nesse caso, o modificador é considerado permanente ¹⁸.

Os modificadores permanentes oferecem uma melhor possibilidade para o controle de algumas limitações causadas pelo modificadores usuais. Os programas de aquecimento são mais rápidos; durante a deposição do modificador na superfície do

tubo de grafite as impurezas voláteis do modificador são eliminadas, diminuindo os limites de detecção; entre outros.¹⁶.

Aproximadamente, 16 elementos são considerados modificadores permanentes em potencial: os metais nobres com altas temperaturas de vaporização (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru), os elementos formadores de carbetos (Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr) ou os carbetos “covalentes” (B, Si).

Aplicações de modificadores permanentes em amostras reais em determinações diretas em ETAAS foram poucos exploradas até o momento. Para uma melhor estabilização térmica de analitos voláteis, preferencialmente são utilizados modificadores de metais nobres de baixa volatilidade (Ir, Rh, Ru) sozinhos ou em superfícies gráficas tratadas anteriormente com metais formadores de carbetos (W, Zr), formando os pares W-Ir¹⁹, W-Ru²⁰, W-Rh^{21,22,23} e Zr-Ir²⁴. A eficiência dos metais nobres como modificadores aplicados num atomizador tratado com metais formadores de carbetos provém da alta temperatura de vaporização (T_{vap}), que torna mais dispersa e uniforme a distribuição do modificador e melhora a estabilidade térmica¹⁶. Nestes casos, são aconselhadas injeções à quente e múltiplas injeções²¹. No caso dos metais formadores de carbetos, mais especificamente o W tem sido utilizado como modificador químico em ETAAS para vários elementos. A estabilização térmica do analito ocorre através das interações entre as várias espécies de W formadas no atomizador de grafite, como por exemplo, a substituição isomórfica de um átomo de W pelo WO_x ou pela formação de compostos de W com o analito (Pb_xWO_3 , $\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, etc.).

Este modificador apresentou resultados promissores em suspensões: Cd em amostras de peixes²², Pb em sedimentos²⁵, Bi em urina e sangue²⁶, Cd, Cu e Pb em amostras biológicas e sedimentos²⁷ e As em sedimentos e solos²⁸. Também foi obtidos excelentes resultados na determinação de Cd, Pb e Se em águas²¹. Nestes trabalhos foi observado que o tempo de vida útil do atomizador com depósito de W-

Rh (250 μ g W + 200 μ g Rh) foi de aproximadamente 250-300 ciclos e dependendo das condições experimentais e do tipo de amostra este tratamento pode ser repetido de duas ou até quatro vezes, demonstrando uma economia no uso de tubos de grafite. Trabalhos recentes também aplicam o uso do modificador permanente W/Rh em conjunto com a adição de Rh como estabilizador térmico em amostras de sangue ²⁹.

2. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA EM GFAAS: UMA BREVE REVISÃO.

Na década de 1950, o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica, embora monoelementar, revolucionou o campo da química analítica. O primeiro protótipo de absorção atômica em chama (obtida através de uma mistura de gases combustível e comburente) foi proposto por Alan Wash¹². Em 1959, Boris L'vov, propõe um tubo de grafite como atomizador no lugar da chama^{11,12}, e com isto surge a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS).

Hoje, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares. Para se realizar medidas monoelementares por GFAAS é necessário estabelecer um programa de aquecimento apropriado para as etapas de secagem, pirólise e atomização. Uma vez otimizado, este programa permite evaporar o solvente, bem como eliminar os constituintes da matriz antes da atomização do analito, a fim de reduzir eventuais interferências¹³. Como cada elemento requer um programa de aquecimento específico, os ciclos podem levar alguns minutos, e isto reside na principal desvantagem da técnica quando se deseja determinar muitos elementos por amostra.

Em 1979 surge, a espectrometria de absorção atômica simultânea (SIMAAS) que foi proposta por Harnly e colaboradores. Em análise multielementar simultânea, o programa de aquecimento é comum a todos os analitos. Desta forma, o programa é geralmente otimizado de forma que sejam utilizadas a maior temperatura possível de pirólise e a menor temperatura de atomização, respeitando-se a repetibilidade das medidas e a sensibilidade requerida³⁰.

A partir de 1988 começaram a surgir no mercado os primeiros instrumentos comerciais para análise simultânea baseada em GFAAS: espectrômetro Hitachi Modelo Z9000 (1998), espectrômetro Thermo Jarrel Ash Modelo AA Scan 4 (1990), espectrômetro Leeman Labs Modelo Analyte 5 (1993) e o espectrômetro Perkin Elmer Modelo SIMAA 6000 (1994).

Em função do desenvolvimento e da disponibilidade comercial da espectrometria de absorção atômica simultânea multielementar com atomização em forno de grafite (GF-SIMAAS) ocorreu nos últimos anos um aumento de aplicações desta técnica ^{15,31,32}. Num trabalho de revisão feito por Farah e Sneddon, os autores descreveram a instrumentação e aplicações dos quatro instrumentos disponíveis no mercado até 1995 em análise multielementar por GFAAS ³³.

Em 2000, Freschi e colaboradores publicaram uma revisão sobre a técnica de espectrometria de absorção atômica multielementar com atomização eletrotérmica em forno de grafite e suas aplicações ³⁴.

A tabela 1 apresenta algumas informações sobre os trabalhos encontrados na literatura até o presente momento sobre o emprego da técnica GF-SIMAAS.

Tabela 1. Aplicações da técnica GF-SIMAAS.

| Amostra | Elementos | Modificador | T_p / T_a (°C) | Referência |
|-------------------------------------|--|------------------------------------|---|-------------------|
| Ácidos ultrapuros | Al, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb | Pd + Mg | 350 / 2500 | 35 |
| Aerosóis fumaça de cigarro | Cd, Cr, Pb, Mn | Ausência de modificador | 250 / 2350 | 36 |
| Água do mar | Cd, Cu, Pb | Pd | 300 / 1700 | 37 |
| Água do mar | Mo e V | Mg, Pd, Pd + Mg | 1300-1400/ 2400 | 38 |
| Água natural | Bi e Se | Ir (permanente) | 250 / 2200 | 39 |
| Água potável | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb | Pd + Mg | 400 / 1800 | 40 |
| Água potável | Ag, Cd, Pb e Sb | Pd + Mg | 400 / 1900 | 41 |
| Amostras metalúrgicas e rochas | Ag, Au, Pd, Ir, Pt, Rh, Ru. | Ausência de modificador | 800 / 2700 850-1400/ 3000 | 42 |
| Bebidas e Material Vegetal | Cr, Cu, Pb, Mn, Mo, Zn Cd, Cr, Cu, Ni, Pb Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb Ca, Cu, Mg, Mn, Mo, Zn Cr, Cu, Mo, Pb | Mg(NO ₃) ₂ | 500 / 2700 | 43 |
| Cabelo | Cr, Cu, Fe, Mn, Pb | Mg-Rh | 1000 / 2800 | 44 |
| Cabelo | Ag, Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Si | Ausência de modificador | 750-1100/ 2600 | 45 |
| Material geológico e águas naturais | Ag, Bi, Cd, Pb, Co, Cr, Mn, Ni, Be, Cu, Li, Sb. | Pd + Mg | 420 / 2200 500 / 2400 800 / 2300 | 46 |
| Material certificado | As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Zn | Pd (NO ₃) ₂ | 800 / 2500 | 47 |
| Material certificado | Ca, Cu, Fe, K, Mn, Na, Zn | Ausência de modificador | 500 / 2700 | 48 |

Continuação da Tabela 1. Aplicações da técnica GF-SIMAAS

| Amostra | Elementos | Modificador | T _p / T _a (°C) | Referência |
|--|--|--|--------------------------------------|------------|
| Material certificado | Cd e Pb | Pd + Mg | 800 / 1600 | 49 |
| | Cr e Fe | | 1200 / 2400 | |
| | Cu e Mn | | 1300 / 2500 | |
| Material certificado | Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn | Ausência de modificador | 500 / 2700 | 50 |
| Material certificado | Co, Fe, Ni | Ausência de modificador | 800 / 2400 | 51 |
| Material certificado | Cu e Pb | Ausência de modificador | 1050 / 2750 | 52 |
| Material certificado | Até 15 elementos | Ausência de modificador | Variável / 2700 | 53 |
| Óleo comestível | Cu, Ni, Pb | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 500 / 1900 | 54 |
| Rochas | Sc, Y e terras raras | Ausência de modificador | 850 / 1400 | 55 |
| Sangue | Cd e Pb | Pd + Mg | 500 / 1800 | 56 |
| Sangue | Cd e Pb | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 650 / 1700 | 57 |
| Solução padrão | Ag, Cd, K, Na, Pb, Tl, Zn, Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr. | Ausência de modificador | 400 / 1900 | 58 |
| | | | 700 / 2500 | |
| Solução padrão | As, Cd, Pb, Se | Pd + Mg | 350 / 1800 | 59 |
| Solução padrão e suco de laranja | 10 elementos | ----- | | 60 |
| Soro | Cu, Fe, Zn | NH ₄ NO ₃ | 500 / 2700 | 61 |
| Soro Sanguíneo | Al, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V | Mg | 1300 / 2700 | 62 |
| Solução Padrão 5% (v/v) HNO ₃ | Cd, Cu, Ni | Ausência de modificador | 500 / 2700 | 63 |
| Urina | Cd, Cr, Ni, Pb | PdCl ₂ | 1000-1200 2900-3000 | 64 |
| Solução Padrão | Cd, Cu e Ni | ----- | 500 / 2700 | 65 |
| Cigarro | Cd e Pb | S/modificador | 400 / 2350 | 66 |

Continuação da Tabela 1. Aplicações da técnica GF-SIMAAS .

| Amostra | Elementos | Modificador | T_p / T_a (°C) | Referência |
|--|---|--|--|-------------------|
| Vegetais | Cd e Pb | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 750 / 1600 | 67 |
| Cristais de Bi ₂ TeO ₅ | Cr, Mo e V | TAC | 1300 / 2450 | 68 |
| Solos e sedimentos, plantas e tecidos animais | Cd, Pb, Cu e Co | Ausência de modificador | Sem T _p / 2300 | 69 |
| Água de torneira e efluentes | Pb e Se | Ni | 600 / 2600 | 70 |
| Urina, Sangue e Placenta | Pb e Bi | Pd | 1100 / 1600 | 71 |
| Solução Padrão | As e Se | Zr permanente | 800* / 2250 | 72 |
| Solução Padrão | As, Se, Bi e Sb | Ir permanente | 300-250* / 2200 | 73 |
| Água Millipore e água do mar | As, Se, Bi e Sb | W permanente e Pd + Mg | 150 ^a e 600 ^b / 2000 | 74 |
| Água do mar | Cu e Mn | Mg / Pd / Pd + Mg | 1100, 1200 e 1300 / 2000 | 75 |
| Matriz com Na ₂ SO ₄ | As, Se e In | Pd, Rh e Ru pré-reduzido | Variáveis | 76 |
| Água do mar | Co, Ni e Cu | Ausência de modificador | 1200 / 2300 | 77 |
| Água | Cd, Pb, Cu e Cr | Ausência de modificador | 250 / 2700 | 78 |
| Sangue | Cr, Ni, Mn e Pb | Pd | 1000 / 3000 | 79 |
| Urina | Co e Mn | Ausência de modificador | 800 / 2560 | 80 |
| Solução Padrão | Cd, Pb, Cu, Cr e V | Ausência e presença de Pd + Mg | 400 e 700 / 2500 | 81 |
| 10 amostras certificadas com diferentes matrizes | Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn | Ausência de modificador | 500 / 2700 | 82 |
| Materiais de referência | Ag, Cd, Cr e Pb | Pd + Mg(NO ₃) ₂ + Triton-X100 | 800 / 2300 | 83 |

Continuação da Tabela 1. Aplicações da técnica GF-SIMAAS

| Amostra | Elementos | Modificador | T_p / T_a (°C) | Referência |
|-----------------------|----------------------------|--|------------------|------------|
| Urina | Cr e Mn | Mg(NO ₃) ₂ + Triton-X100 | 1400/2000 | 84 |
| Água mineral | As, Cu, Mn, Sb e Se | Pd+ Mg(NO ₃) ₂ | 1400/2000 | 85 |
| Álcool combustível | Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni | Pd+ Mg(NO ₃) ₂ | 1200/2000 | 86 |
| Vinho | Pb e Bi | Pd+ Mg(NO ₃) ₂ | 1100/2000 | 87 |

* Temperatura de trapeamento ou pré-concentração do analito.
a = água do mar, b = água Millipore

A análise direta e simultânea de 6 elementos-traços por GF-SIMAAS em álcool etílico hidratado combustível é uma proposta inovadora, frente as dificuldades encontradas para a seleção dos parâmetros de compromisso.

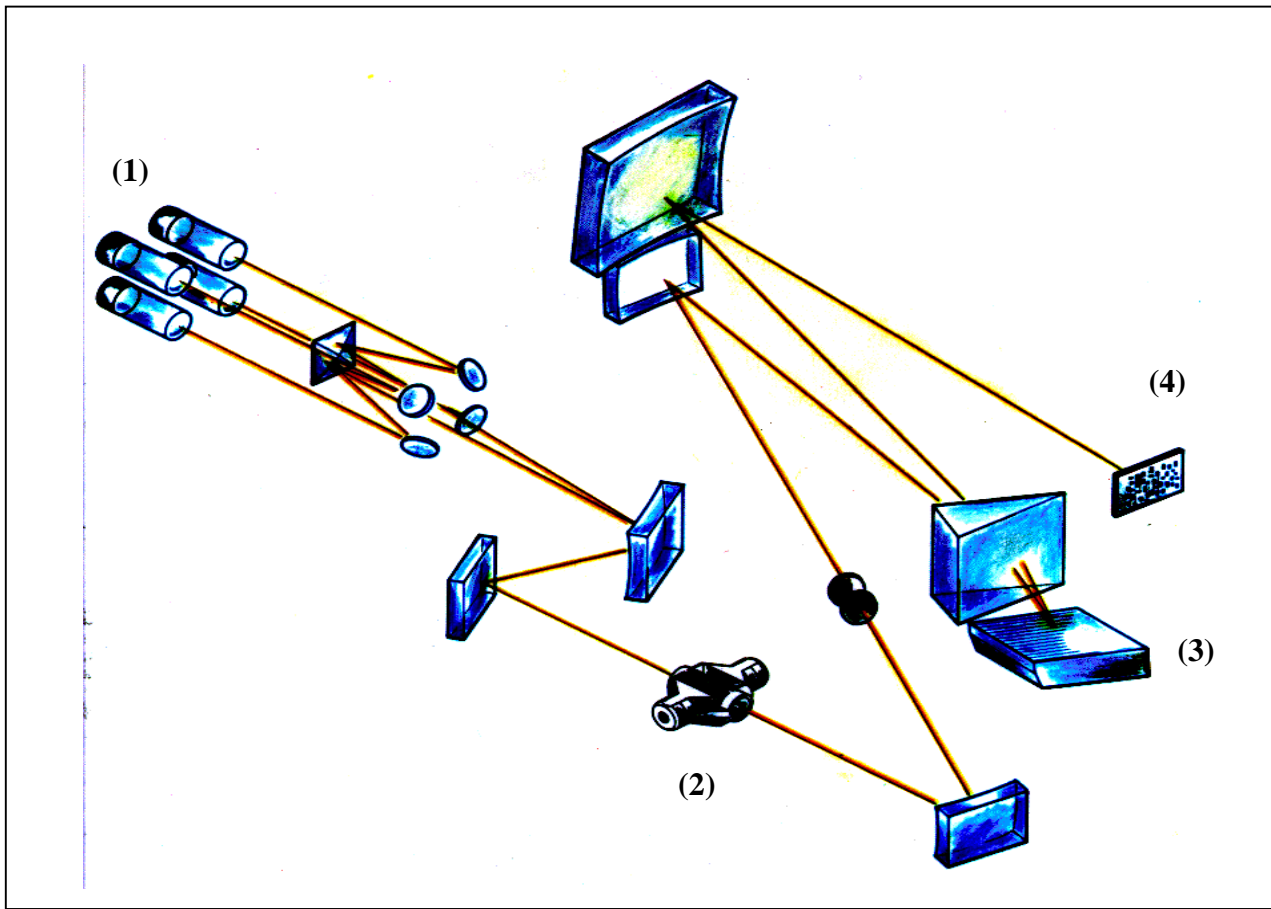
No presente trabalho, apresenta-se a determinação direta e simultânea de elementos traço em álcool etílico hidratado combustível, empregando a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Foram avaliados dos tipos de modificadores químicos: a mistura Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ e o modificador permanente W/Rh.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Instrumentos e acessórios

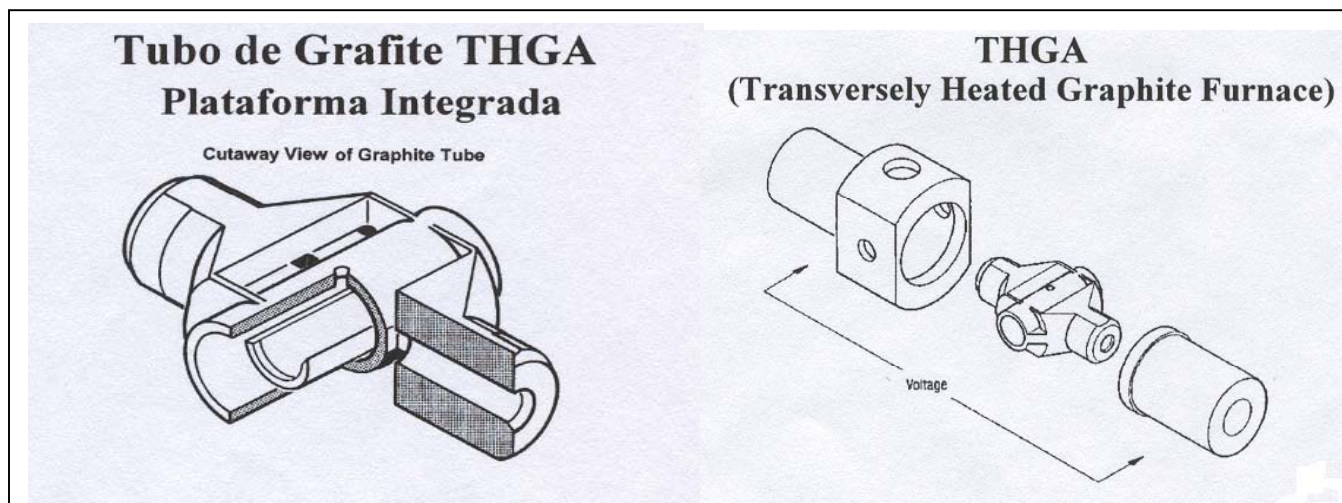
O instrumento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, Modelo SIMAA 6000, equipado com amostrador automático Perkin-Elmer, Modelo AS-72 e corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal e com tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA) contendo plataforma de L'vov integrada (PerkinElmer Part No. BO 504033). Foram utilizadas como fontes de radiação uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) Perkin Elmer Lumina™ (P/N 02538) para a detecção de As, uma lâmpada de catodo oco (HCL) multielementar Perkin Elmer Lumina™ (P/N 01547499) para a detecção de Mn e Cu, uma lâmpada de catodo oco (HCL) multielementar Perkin Elmer Lumina™ (P/N 02F8A366) para a detecção de Fe e Al, uma lâmpada de catodo oco monoelementar (HCL) Perkin Elmer Lumina™ Lamp (P/N 014F73CB) para detecção de Ni . Os comprimentos de onda selecionados foram: 279,5 nm (Mn), 248,3 nm (Fe), 232,0 nm (Ni), 324,8 nm (Cu), 309,3 nm (Al), 193,7 nm (As). As intensidades das correntes das lâmpadas foram: 20 mA (Mn, Cu); 30 mA (Fe, Al); 25 mA (Ni) e 300 mA (As). A largura da fenda foi de 0,7 nm e o fluxo de Argônio (99.999%, White Martins) foi de 250 mL.min⁻¹.



Fonte : Ref.84

Figura 2: Principais componentes do espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica Perkin-Elmer, Modelo SIMAA 6000.

- (1) Fontes de radiação: lâmpadas EDL_s e HCL_s
- (2) Tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA)
- (3) Policromador Echelle
- (4) Detector de estado sólido



Fonte: Ref.84

Figura 3. Representação do tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA).

3.1.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 M Ω .cm) obtida em sistema Milli-Q, Millipore.

Ácido Nítrico Suprapur[®], Merck, foi utilizado para preparar as soluções em meio ácido.

Solução estoque de arsênio (1000 mg L⁻¹) foi preparada pela dissolução de 1,320 g As₂O₃ (Fluka Chemical) em 20 mL de solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Um volume de 50 mL de uma solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ foi adicionado a essa solução e o volume foi completado para 1000 mL com água.

Soluções estoque de cobre, manganês, ferro e níquel (1000 mg L^{-1}) foram preparadas a partir dos respectivos padrões para absorção atômica, Normex[®], *Carlo Erba*.

Solução estoque de alumínio (1000 mg L^{-1}) foi preparada a partir do padrão para absorção atômica Titrisol[®], Merck.

Solução de modificador químico ($1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pd}$) foi preparada a partir da solução estoque $10000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pd}(\text{NO}_3)_2$ em 15% HNO_3 , (Perkin-Elmer, Part N° BO190635).

Solução de modificador químico ($1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}$) foi preparada a partir da solução estoque $10000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Perkin-Elmer, Part N° BO190634).

Para o modificador químico permanente W/Rh, a solução de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ W}$ foi preparada pela dissolução de 0,1794g de $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em 100 mL de água desionizada e a solução de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Rh}$ foi preparada pela dissolução de 51 mg de RhCl_3 (Sigma, USA) em 25 mL de solução 2% (v/v) HNO_3 ²¹.

Soluções analíticas de referência multielementares contendo 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni foram preparadas diariamente por diluições sucessivas das respectivas soluções estoque monoelementares.

As amostras de álcool etílico hidratado combustível foram coletadas em diferentes postos de abastecimento da cidade de Araraquara- SP. As soluções estoque e as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno refrigeradas.

3.1.3 Descontaminação e armazenamento

3.1.3.1 Copinhos do amostrador automático

Os copinhos do amostrador automático (e às vezes as ponteiros das micropipetas) foram deixados em banho 10% (v/v) HNO_3 por 24 h, em seguida apoiados em suporte de vidro (Figura 4) e submetidos a refluxo de solução 10% (v/v) HNO_3 por 2 h; e em seguida foram enxaguados abundantemente com água desionizada.

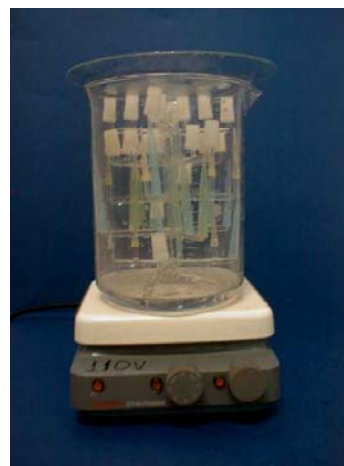
**A****B**

Figura 4. Sistema de descontaminação. **A**: Visão lateral do suporte de vidro com copos do auto amostrador e ponteiros; **B**: Visão lateral do suporte de vidro em refluxo com solução 10% (v/v) HNO_3 .

3.1.3.2 Frascos para armazenagem e vidraria

Os frascos para armazenagem e vidraria passaram pelos seguintes banhos de descontaminação: primeiramente por uma solução 5% (v/v) de Extram por 4 h ; em seguida por uma solução de 20% (v/v) HNO₃ por 2 h; depois por uma solução 10% (v/v) HNO₃ por 24 h . Após o último banho todos foram lavados abundantemente com água desionizada.

3.1.3.3 Armazenamento

As soluções e amostras foram armazenadas nos frascos de polietileno descontaminados.

3.2 Método

3.2.1 Otimização do programa de aquecimento do tubo de grafite usado na determinação de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni

A otimização do programa do atomizador foi realizada obedecendo-se as condições básicas recomendadas pelo fabricante do espectrômetro SIMAA 6000⁸⁴. Um programa de aquecimento do tubo de

grafite com aquecimento transversal (THGA) geralmente inclui as seguintes etapas:

Secagem: O solvente é evaporado durante essa etapa. Em tubos de grafite THGA, recomenda-se o uso de duas etapas de secagem, a fim de que respingos sejam evitados durante o aquecimento do tubo de grafite (temperatura do forno muito elevada), promovendo a formação de picos duplos e irregulares, levando a imprecisão dos resultados. Uma alíquota típica de 20 μL de solução aquosa pode ter o solvente evaporado com uma seqüência combinada de 110°C com tempo de rampa de 1s e tempo de permanência ou patamar de 20 s (secagem 1), seguido por um aumento da temperatura para 130°C com tempo de rampa de 5s e tempo de permanência de 30 s (secagem 2).

Inicialmente, é aconselhável otimizar a seqüência de secagem sem o uso do sistema de extração, observando a condensação do vapor do solvente em um pequeno espelho, posicionado de forma angular entre os polos magnéticos e o orifício de injeção. O vapor do solvente deve condensar igualmente por toda superfície do espelho e nenhum vapor deve ser observado 5-10 s antes do final da secagem.

Pirólise: Etapa de remoção da maior quantidade possível da matriz antes da etapa de atomização, diminuindo assim, a possibilidade de interferência química e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Modificadores costumam ser empregados para a estabilização do analito a temperaturas de pirólise mais elevadas ou tornando a matriz mais volátil para uma etapa de pirólise mais efetiva. A melhor temperatura de pirólise a ser escolhida é a maior possível, sem perdas do sinal de absorbância integrada.

Atomização: Etapa em que é feita a leitura e integração da absorbância. O analito é atomizado (ocorre a formação de átomos no estado fundamental e gasoso) no interior do tubo de grafite, onde passa o feixe de radiação proveniente da fonte. A temperatura selecionada nessa etapa deve ser aquela que garanta a completa volatilização do analito e a formação de sinais transientes típicos e repetitivos (Figura 5).

Limpeza: Etapa em que temperaturas entre 2400 e 2550 °C são empregadas após a atomização visando preparar o forno para as amostras subsequentes, por meio da eliminação de qualquer resíduo que possa ter permanecido no tubo de grafite.

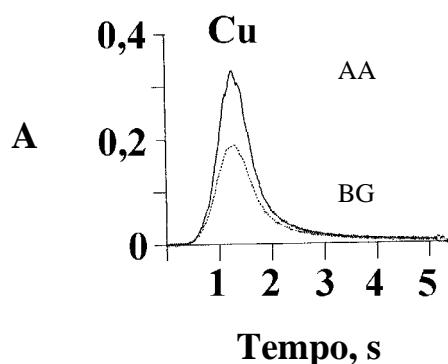


Figura 5. Perfil do sinal transiente para Cu quando se utiliza uma temperatura de atomização ótima. A = Absorbância; AA= sinal de absorção atômica; BG= sinal de absorção de fundo

3.2.2 Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando Pd + Mg(NO₃)₂ como modificador

3.2.2.1 Comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando Pd + Mg(NO₃)₂ como modificador

As condições monoelementares recomendadas pelo fabricante (Tabela 1) na determinação individual de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni empregando atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA)^{40, 84} devem ser levadas em consideração no estudo da seleção das condições de compromisso em determinações simultâneas multielementares.

Tabela 2. Condições monoelementares recomendadas para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em THGA⁸⁴.

| Elemento | Temperatura de pirólise (°C) | Temperatura de atomização (°C) | Modificador químico |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|
| As | 1200 | 2000 | Pd + Mg(NO ₃) ₂ |
| Al | 1200 | 2300 | Mg(NO ₃) ₂ |
| Cu | 1200 | 2000 | Pd + Mg(NO ₃) ₂ |
| Fe | 1400 | 2100 | Mg(NO ₃) ₂ |
| Mn | 1300 | 1900 | Pd + Mg(NO ₃) ₂ |
| Ni | 1100 | 2300 | - |

Inicialmente foi feito um estudo relacionado com o comportamento eletrotérmico desses 6 elementos, envolvendo a construção de curvas das temperaturas de pirólise e de atomização para os mesmos, na ausência e na presença de modificador $5 \mu\text{L Pd} + 3 \mu\text{L Mg(NO}_3)_2$ nos meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se $20 \mu\text{L}$ de uma solução multielementar $50 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni}$ em $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 5 \mu\text{L Pd} + 3 \mu\text{L Mg(NO}_3)_2$ com o auxílio do amostrador automático.

Para esse grupo de elementos, fixou-se a temperatura de atomização em 2400°C e variou-se a temperatura de pirólise de 600 até 1800°C , em intervalos de 200°C . Seleccionada experimentalmente a temperatura de pirólise ótima, variou-se a temperatura de atomização de 1800 a 2400°C , em intervalos de 200°C , visando otimizar a temperatura de atomização ótima que será comum à esses 6 elementos (assim como a temperatura de pirólise).

O comportamento eletrotérmico dos 6 analitos em meio de etanol contendo $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ também foi avaliado. Curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas para os mesmos elementos, na ausência e presença de modificador $\text{Pd} + \text{Mg(NO}_3)_2$ em etanol diluído $(1+1; \text{v/v})$ contendo $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se $10 \mu\text{L}$ de uma solução multielementar $50 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni}$ nos meios $0,056$ e $0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 10 \mu\text{L}$ de álcool etílico P. A. + $5 \mu\text{L Pd} + 3 \mu\text{L Mg(NO}_3)_2$,

resultando numa diluição (1+1; v/v) com concentrações finais: 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃.

Para o grupo de elementos, fixou-se a temperatura de atomização em 2400⁰C e variou-se a temperatura de pirólise de 600 até 1800⁰C, em intervalos de 200⁰C .Selecionada a temperatura de pirólise ótima, variou-se a temperatura de atomização de 1800 a 2400 ⁰C, em intervalos de 200⁰C, visando otimizar a temperatura de atomização ótima que será comum aos 6 analitos.

3.2.2.2 Preparo das amostras

Como a proposta deste trabalho envolve determinação direta, não foi necessário nenhum tratamento prévio das amostras de álcool etílico combustível hidratado coletadas nos postos de abastecimento da cidade de Araraquara. As amostras foram retiradas da refrigeração aproximadamente 1h antes da determinação.

3.2.2.3 Estudo das massas características em etanol diluído (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ , na ausência e na presença de Pd + Mg(NO₃)₂

A sensibilidade do método empregado pode ser avaliada por meio das massas características. Massa característica (m_0) é a quantidade de analito, em picogramas (pg), que absorve 1% da radiação correspondendo a 0,0044 A. Ela é calculada pela seguinte equação:

$$m_o = \frac{(\text{volume em } \mu\text{L}). (\text{concentração em } \mu\text{g L}^{-1}). (0,0044 \text{ A-s})}{(\text{absorbância medida}). (\text{absorbância do branco lido})}$$

Foram preparadas duas soluções $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, uma em EtOH contendo $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ (v/v) HNO_3 e outra em EtOH contendo $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ (v/v) HNO_3 . Um volume de $20 \mu\text{L}$ de cada uma dessas soluções foi injetada no atomizador na presença e na ausência de $5 \mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$. As temperaturas de pirólise e de atomização utilizadas foram as otimizadas no programa de aquecimento.

3.2.2.4 Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade

O efeito da matriz foi estudado comparando-se a absorbância integrada de soluções aquosas $0,028$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3 contendo os analitos de interesse [soluções multielementares de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Al, Cu, Fe, Mn e Ni] com as absorbâncias de soluções preparadas pelo método da compatibilização de matriz [soluções de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Al, Cu, Fe, Mn e Ni em meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{HNO}_3 + \text{EtOH P.A}$]. O programa de aquecimento utilizado foi o otimizado por meio das curvas de pirólise e de atomização.

3.2.2.5 Avaliação da exatidão do método empregando o teste de adição e recuperação do analito

Para a verificar a exatidão de um método pode-se empregar o uso de materiais de referência certificados, teste de adição e recuperação do analito e a comparação dos resultados com técnica ou método alternativo. Neste trabalho foi utilizado apenas o teste de adição e recuperação de analito e a comparação dos resultados com a técnica GFAAS monoelementar, mas utilizando o mesmo espectrômetro SIMAAS-6000.

Em 10 copos diferentes do amostrador automático foram adicionadas 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível coletadas nos postos de abastecimento da cidade de Araraquara. Pipetou-se 10 μL da amostra + 10 μL de uma solução 0,056 ou 0,28 mol L^{-1} HNO_3 + 5 μL Pd+ 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)$ e os sinais transientes de absorção atômica e de fundo dos seis elementos foram medidos para a avaliação dos respectivos brancos dos analitos. Soluções multielementares contendo 60,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni foram preparadas em meio 0,056 e 0,28 mol L^{-1} HNO_3 . Novamente em 10 copos do amostrador automático foram adicionadas amostras de álcool etílico hidratado combustível e então, pipetou-se 10 μL da amostra + 10 μL da solução 60,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni + 5 μL de Pd + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e os sinais transientes de absorção atômica e de fundo dos seis elementos foram medidos.

3.2.2.6 Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método

Foram utilizadas as condições monoelementares recomendadas para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em THGA⁴⁰. Inicialmente, preparou-se 10 copos do amostrador automático contendo 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível e em seguida, pipetou-se 10 µL de cada amostra + 10 µL de uma solução 0,28 mol L⁻¹ HNO₃ + solução de modificador específico para cada elemento (Tabela 2), resultando numa diluição 1+1, v/v com concentração final de 0,14 mol L⁻¹ HNO₃. e os sinais transientes e de fundo de cada elementos foram medidos e comparados com os obtidos no método proposto..

3.2.3 Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível, utilizando W/Rh como modificador permanente.

3.2.3.1 Recobrimento da plataforma do tubo de grafite com o modificador permanente W/Rh

O recobrimento do atomizador com o modificador permanente W/Rh consiste de três etapas : 1) deposição de tungstênio, 2) tratamento térmico do tungstênio depositado no tubo e 3) deposição do ródio. O programa de aquecimento referente a este recobrimento está ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3: Seqüência do programa de recobrimento do atomizador com o modificador químico permanente W/Rh.

| Passos | Ações e Parâmetros |
|-------------------------|--|
| Deposição de W | |
| 1 | Pipetar 50 μL de uma solução 1,0 g L^{-1} de W sobre o atomizador. |
| 2 | Seguir o programa de aquecimento (rampa, patamar) para a secagem e pirólise: 120 $^{\circ}\text{C}$ (5, 25s); 150 $^{\circ}\text{C}$ (10, 60s); 600 $^{\circ}\text{C}$ (20, 15s) e 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10, 15s). |
| 3 | Repetir os passos 1 e 2 três vezes. |
| 4 | Repetir o passo 1 e seguir o programa de aquecimento (rampa, patamar): 120 $^{\circ}\text{C}$ (5, 25s); 150 $^{\circ}\text{C}$ (10, 60s); 600 $^{\circ}\text{C}$ (20, 15s), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10, 15s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (10, 5s), 2000 $^{\circ}\text{C}$ (3, 2s) e 2100 $^{\circ}\text{C}$. |
| Tratamento térmico do W | |
| 5 | Repetir por quatro vezes o programa de aquecimento para o condicionamento do carbeto de W à média temperatura (rampa, patamar): 150 $^{\circ}\text{C}$ (1, 10s), 600 $^{\circ}\text{C}$ (10, 15s), 1100 $^{\circ}\text{C}$ (10, 5s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (10, 10s). |
| 6 | Repetir por quatro vezes o programa de aquecimento para o condicionamento do carbeto de W à alta temperatura: 150 $^{\circ}\text{C}$ (1, 10s), 600 $^{\circ}\text{C}$ (10, 15s), 1100 $^{\circ}\text{C}$ (10, 5s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (10, 10s), 1500 $^{\circ}\text{C}$ (3, 5s), 1600 $^{\circ}\text{C}$ (1, 1s), 1700 $^{\circ}\text{C}$ (1, 1s), 1800 $^{\circ}\text{C}$ (1, 1s), 1900 $^{\circ}\text{C}$ (1, 1s) e 2000 $^{\circ}\text{C}$ (1, 1s). |
| Deposição Rh | |
| 7 | Pipetar 50 μL de uma solução 1,0 g L^{-1} de Rh sobre o atomizador. |
| 8 | Seguir o programa de aquecimento (rampa, patamar) para a secagem e pirólise: 120 $^{\circ}\text{C}$ (1, 10-25s), 150 $^{\circ}\text{C}$ (5, 30-60s), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10, 10s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (1, 5s) e 2000 $^{\circ}\text{C}$ (1, 3s). |
| 9 | Repetir os passos 7 e 8 três vezes. |
| 10 | Repetir o passo 7 e seguir o programa de aquecimento (rampa, patamar): 120 $^{\circ}\text{C}$ (1, 25s), 150 $^{\circ}\text{C}$ (5, 60s), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10, 10s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (1, 5s) e 2000 $^{\circ}\text{C}$ (1, 3s). |

Fonte: Ref.22

3.2.3.2 Comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando como modificador permanente W/Rh

Inicialmente foi feito um estudo do comportamento eletrotérmico de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, por meio da construção de curvas das temperaturas de pirólise e de atomização para os mesmos, na ausência e na presença do modificador permanente W/Rh em meio 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃.

As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se 20 µL de uma solução multielementar 50 µg L⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ com o auxílio do amostrador automático .

Considerando-se inicialmente as condições monoelementares para esse grupo de elementos, fixou-se inicialmente a temperatura de atomização em 2400°C, e variou-se a temperatura de pirólise de 600 até 1800°C, em intervalos de 200°C. Após a seleção da melhor temperatura de pirólise, variou-se a temperatura de atomização de 1800 a 2400°C, em intervalos de 200°C para otimizar a temperatura de atomização.

Em seguida, as curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas para os mesmos elementos, na ausência e presença de modificador permanente W/Rh em etanol diluído (1+1,v/v) contendo 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ .

As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se injetando-se 10 µL de uma solução multielementar 50 µg L⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em meio 0,056 e

0,28 mol L⁻¹ HNO₃ + 10µL de álcool etílico P.A, resultando numa diluição 1+1; v/v com concentrações finais: 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃.

Para o grupo de elementos, fixou-se a temperatura de atomização em 2400°C, e variou-se a temperatura de pirólise de 600 até 1800°C, em intervalos de 200°C .Selecionada a temperatura de pirólise ótima, variou-se a temperatura de atomização de 1800 a 2400°C, em intervalos de 200°C, visando otimizar a temperatura de atomização ótima que será comum a esses 6 elementos.

3.2.3.3 Preparo das amostras

Os cuidados relacionados com a manipulação das amostras foram os mesmos daqueles descritos no item 3.2.2.2.

3.2.3.4 Estudo das massas características em etanol diluído (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃, na ausência e na presença de W/Rh

Em relação a avaliação da sensibilidade pelo estudo das massas características foram preparadas duas soluções 50 µg L⁻¹ em cada elemento, uma em EtOH contendo 0,028 mol L⁻¹ HNO₃, outra em EtOH contendo 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ (concentrações finais). Um volume de 20 µL de cada uma dessas soluções foi injetado no atomizador na presença de W/Rh.

As temperaturas de pirólise e de atomização utilizadas foram as otimizadas no desenvolvimento do programa de aquecimento (item 3.2.3.2).

3.2.3.5 Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade

O efeito da matriz foi estudado comparando-se a absorvância integrada de soluções aquosas 0,028 e 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ contendo 50 µg L⁻¹ As, Al, Cu, Fe, Mn e Ni com as absorvâncias de soluções preparadas pelo método da compatibilização de matriz [soluções 50 µg L⁻¹ As, Al, Cu, Fe, Mn e Ni nos meios 0,028 e 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ + EtOH P.A].

3.2.3.6 Avaliação da exatidão do método empregando o teste de adição e recuperação do analito

Testes de adição e recuperação do analito e comparação dos resultados obtidos com GFAAS monoelementar também foram as estratégias adotadas nesta etapa do trabalho para avaliar a exatidão .

Em 10 copos diferentes do amostrador automático foram adicionadas 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível. Pipetou-se 10 µL da amostra + 10 µL de uma solução 0,056 ou 0,28 mol L⁻¹ HNO₃ , resultando numa diluição 1+1, v/v, e os sinais transientes de absorção atômica e de fundo dos seis elementos foram medidos. Soluções multielementares contendo 60,0 µg L⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni foram preparadas em meio 0,056 e 0,28 mol L⁻¹ HNO₃. Novamente foram preparados 10 copos do amostrador automático, cada um deles contendo as amostras de

álcool etílico hidratado combustível e então, pipetou-se 10 μL da amostra + 10 μL da solução multielementar. Os sinais transientes de absorção atômica e de fundo dos seis elementos foram medidos.

3.3.3.7 Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método

Os resultados da determinação de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível empregando a mistura Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram utilizados para a avaliação do desempenho analítico do método envolvendo o modificador permanente W/Rh.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível utilizando Pd + Mg(NO₃)₂ como modificador

4.1.1 Estudo do comportamento eletrotérmico dos elementos Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando Pd + Mg como modificador

O programa de aquecimento do atomizador utilizado na determinação desses 6 elementos é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento do atomizador utilizado no estudo dos elementos Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível.

| Étapas | Temperatura (°C) | Rampa (s) | Patamar (s) | Vazão do gás (mL min⁻¹) | Leitura do sinal |
|---------------|-----------------------------|----------------------|------------------------|---|-----------------------------|
| 1 | 120 | 1 | 10 | 250 | Não |
| 2 | 150 | 5 | 25 | 250 | Não |
| 3 | Tp | 10 | 20 | 250 | Não |
| 4 | Ta | 0 | 5 | 0 | Sim |
| 5 | 2550 | 1 | 3 | 250 | Não |

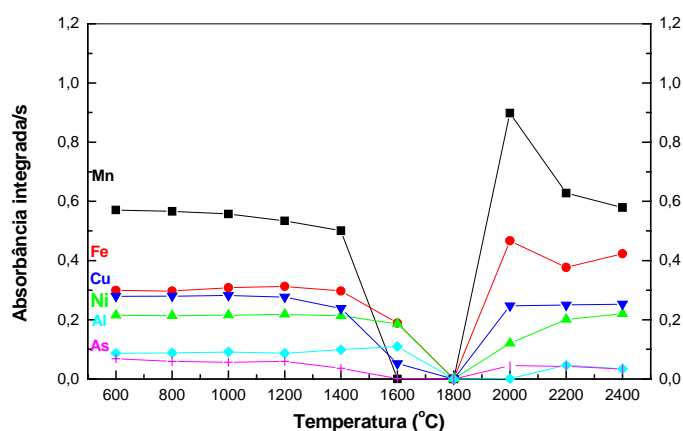
Tempo total : 80 s

Temperatura de injeção : 20°C

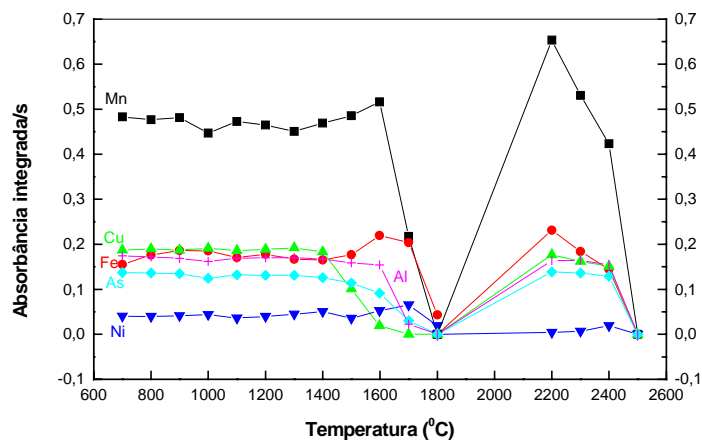
O comportamento eletrotérmico desses 6 elementos foi avaliado através de curvas de temperaturas de pirólise e de atomização na ausência e na presença do

modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Primeiramente, foi realizado o estudo eletrotérmico de soluções aquosas contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio $0,028 \text{ e } 0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$.

A Figura 6 representa as curvas de pirólise e de atomização em 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ na ausência e na presença de modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.



(A)



(B)

Figura 6: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$, obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

A Figura 7 representa os perfis dos sinais transientes e fundo em 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,028 \text{ mol.L}^{-1} \text{HNO}_3$ na ausência e na presença de modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

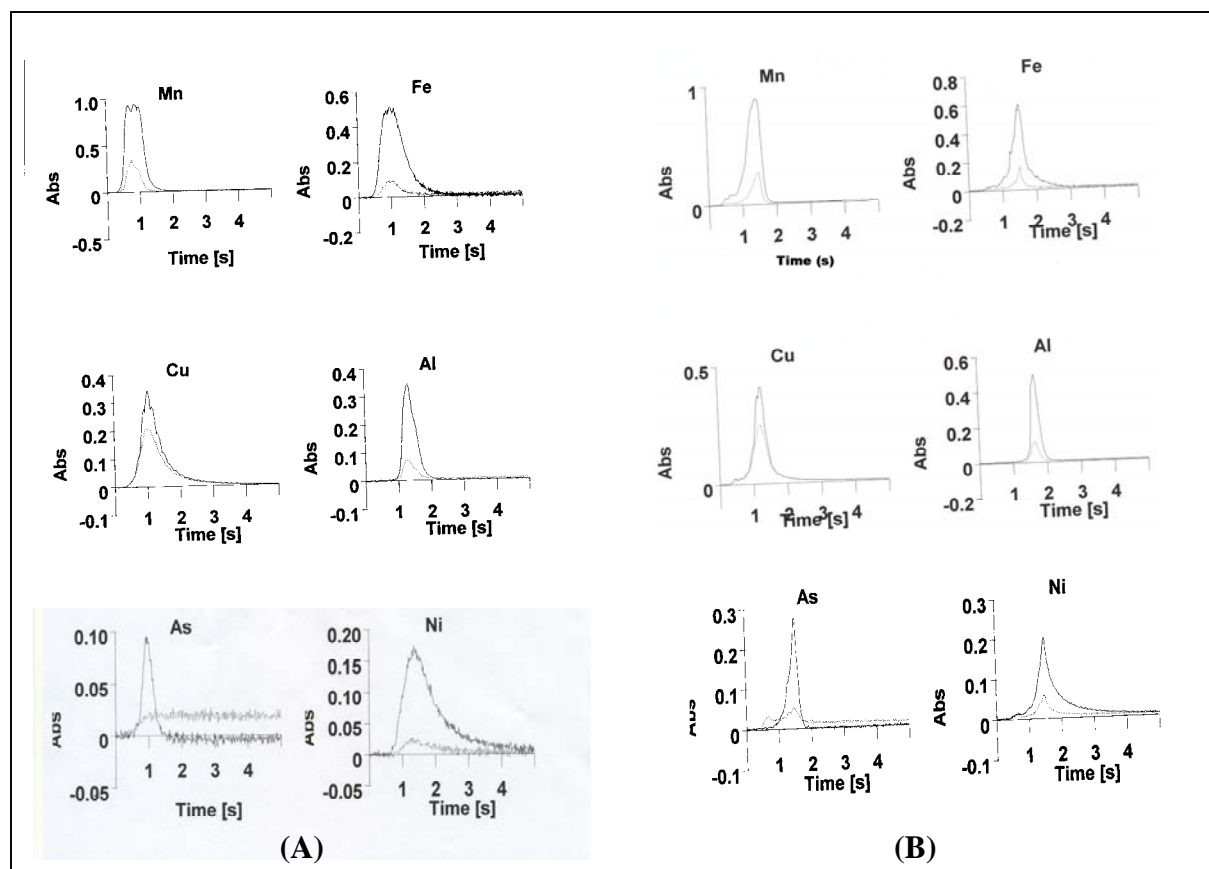


Figura 7: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p= 1200^\circ\text{C}$ e $T_a= 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ ($T_p= 1400^\circ\text{C}$ e $T_a= 2000^\circ\text{C}$).

A Figura 8 ilustra as curvas de pirólise e de atomização de 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ na ausência e na presença do modificador Pd + Mg(NO₃)₂.

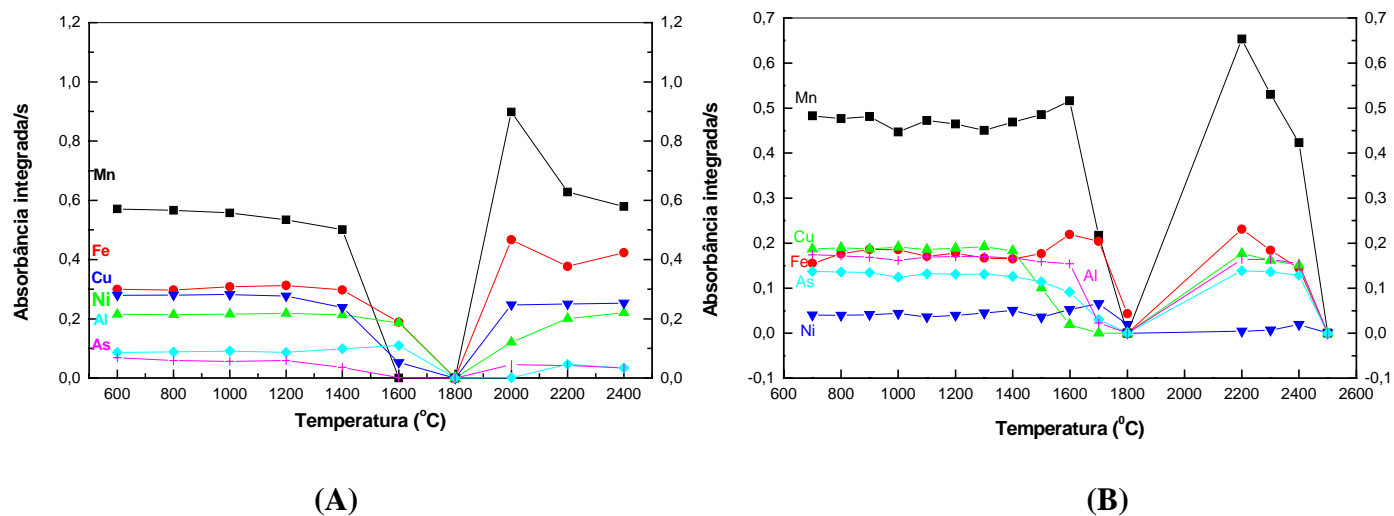


Figura 8: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos ausência (A) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO₃)₂.

Na Figura 9 são representados os perfis dos sinais transientes AA (linhas contínuas) e de fundo (linhas tracejadas) para 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,14 mol L⁻¹ HNO₃, na ausência e na presença de modificador Pd + Mg(NO₃)₂.

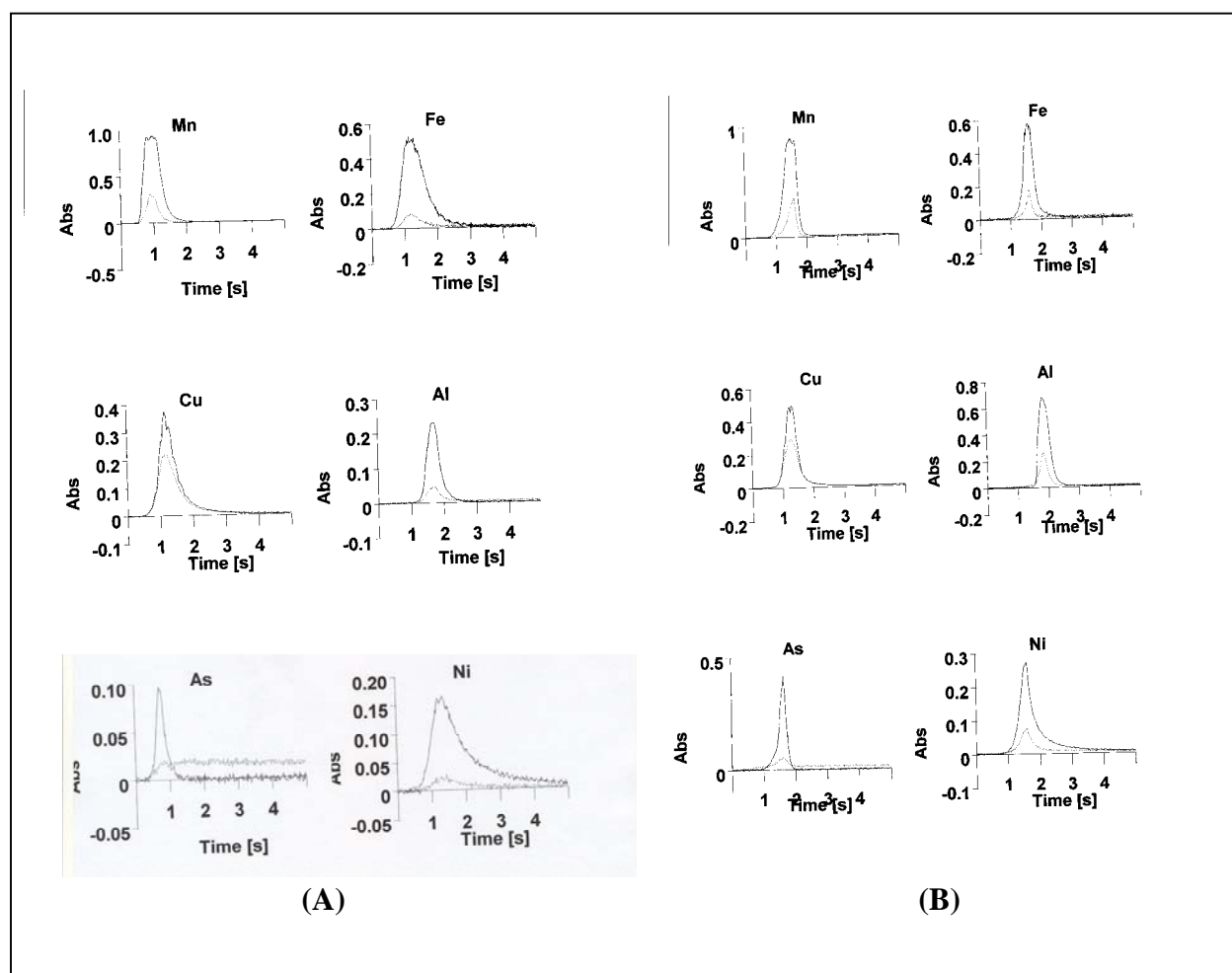


Figura 9: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p=1200^\circ\text{C}$ e $T_a=2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($T_p=1400^\circ\text{C}$ e $T_a=2000^\circ\text{C}$).

Na ausência de modificador em meio $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 6A) a temperatura de pirólise ótima escolhida foi 1200°C , pois é a maior possível sem perdas dos analitos. A temperatura de atomização escolhida foi 2200°C , pois esta temperatura apresentou uma boa sensibilidade, precisão e melhores sinais transientes e de fundo para os seis elementos (Fig. 7A).

Com o emprego do modificador Pd + Mg(NO₃)₂, a temperatura ótima de pirólise foi 1400°C (sem perdas de sinal de absorvância integrada, principalmente para As, Mn e Ni) e de atomização de 2000°C. Os sinais transientes e de fundo estão representados na Figura 7B. O uso do modificador químico resultou em sinais transientes e de fundo com melhores formas em relação aos obtidos na ausência de modificador químico.

A Figura 8A ilustra as curvas de pirólise e de atomização em meio 0,14 mol L⁻¹ HNO₃, na ausência de modificador Pd + Mg(NO₃)₂, e as temperaturas ótimas foram 1200°C e 2200°C, pois este par forneceu boa sensibilidade, precisão e melhores formas de sinais transientes e de fundo para os 6 elementos (Fig. 9A). Com o emprego do modificador químico (Fig. 8B), a temperatura de pirólise escolhida foi de 1400°C, que é a limitante para não haver perdas de sinal de absorvância integrada. A temperatura de atomização escolhida foi de 2000°C. Os sinais transientes e de fundo estão ilustrados na Figura 9B. Como no meio ácido utilizado anteriormente, a presença do modificador químico apresentou melhores sinais transientes e de fundo em comparação à ausência de modificador.

É importante ressaltar que foi feito primeiramente este estudo em matrizes aquosas para se conhecer o comportamento dos 6 elementos em dois meios ácidos diferentes, a fim de se evitar possíveis formações de óxidos, diminuindo assim a sensibilidade do método (isto sendo comprovado posteriormente no estudo do teste de adição e de recuperação do analito).

Após este estudo em matrizes aquosas, foi feito um estudo sobre o comportamento eletrotérmico dos analitos em meio de etanol, tanto na ausência como na presença do modificador Pd + Mg(NO₃)₂. Otimizou-se o programa de aquecimento na presença e na ausência de modificador Pd + Mg(NO₃)₂ Al, As, Cu,

50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ .

A Figura 10 representa as curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em etanol (1+1) em meio 0,028 mol L⁻¹ HNO₃.

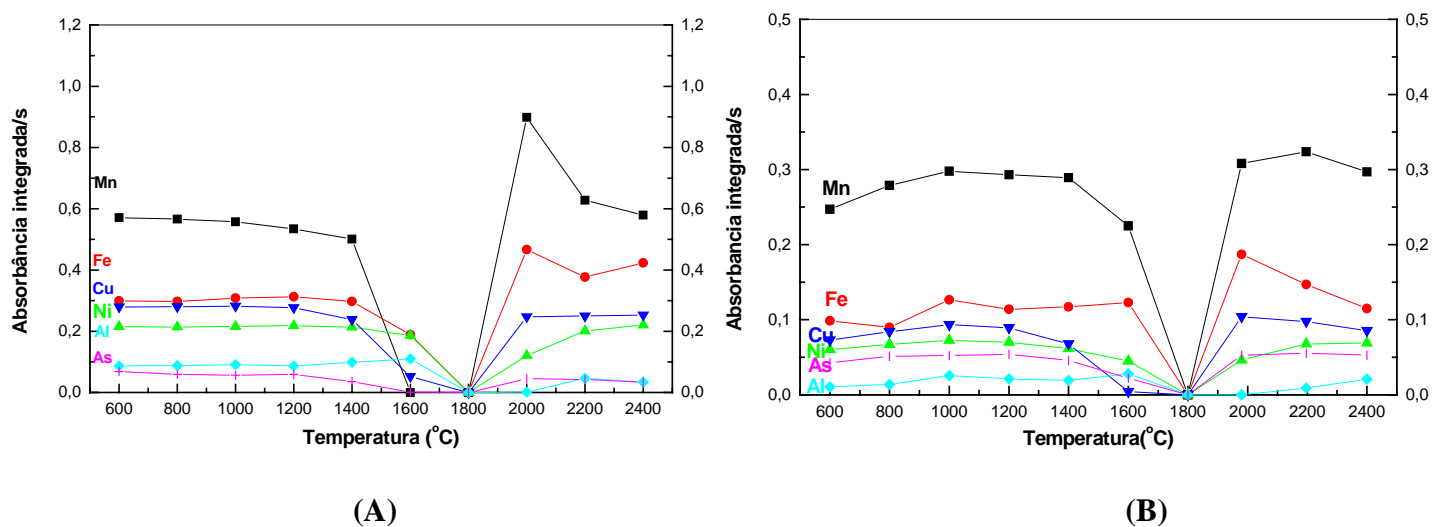


Figura 10: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Ni e Mn em etanol (1+1) em meio 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador Pd + Mg(NO₃)₂.

Os perfis dos sinais transientes de absorção atômica (AA) e de fundo (BG) são representados na Figura 11.

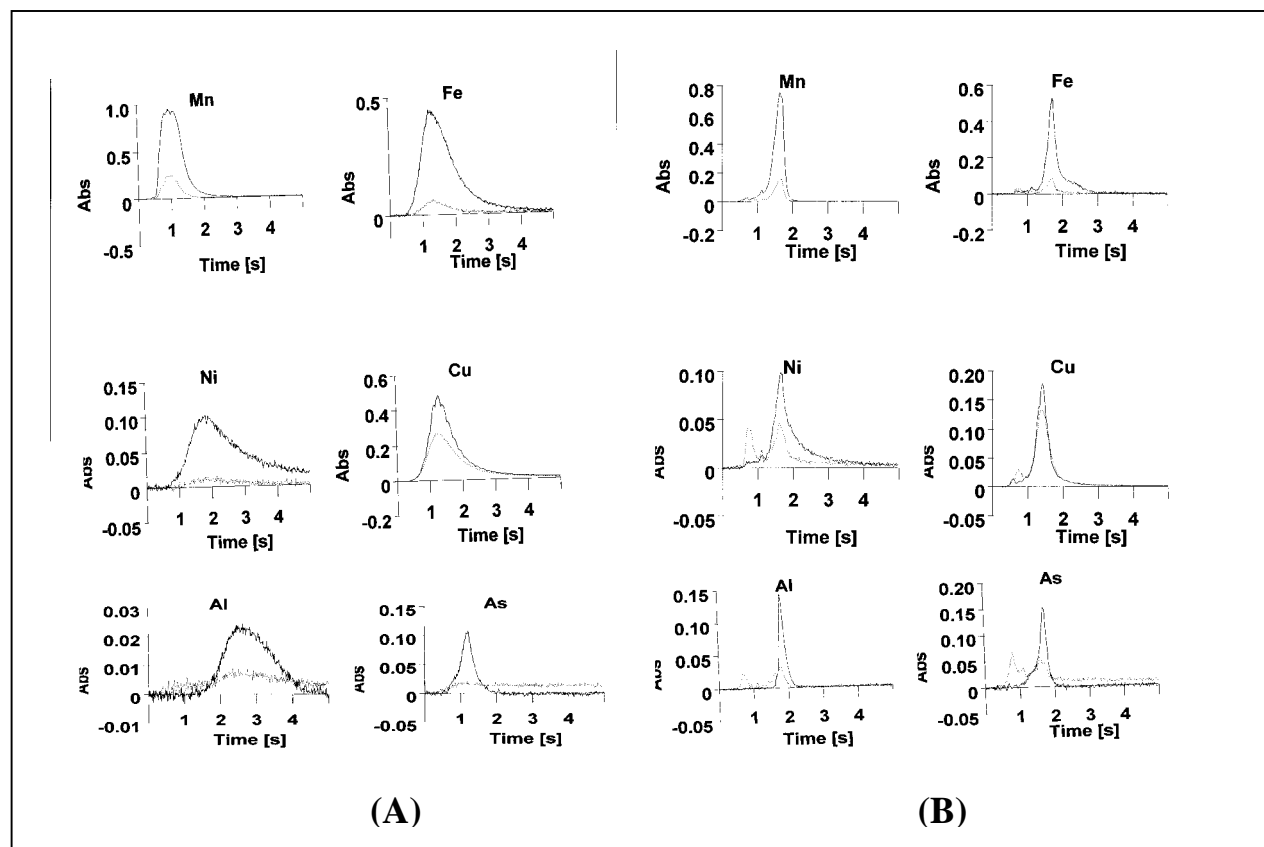


Figura 11: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p= 1000^\circ\text{C}$ e $T_a= 2000^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($T_p= 1200^\circ\text{C}$ e $T_a= 2200^\circ\text{C}$).

A Figura 12 ilustra as curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em etanol (1+1;v/v) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

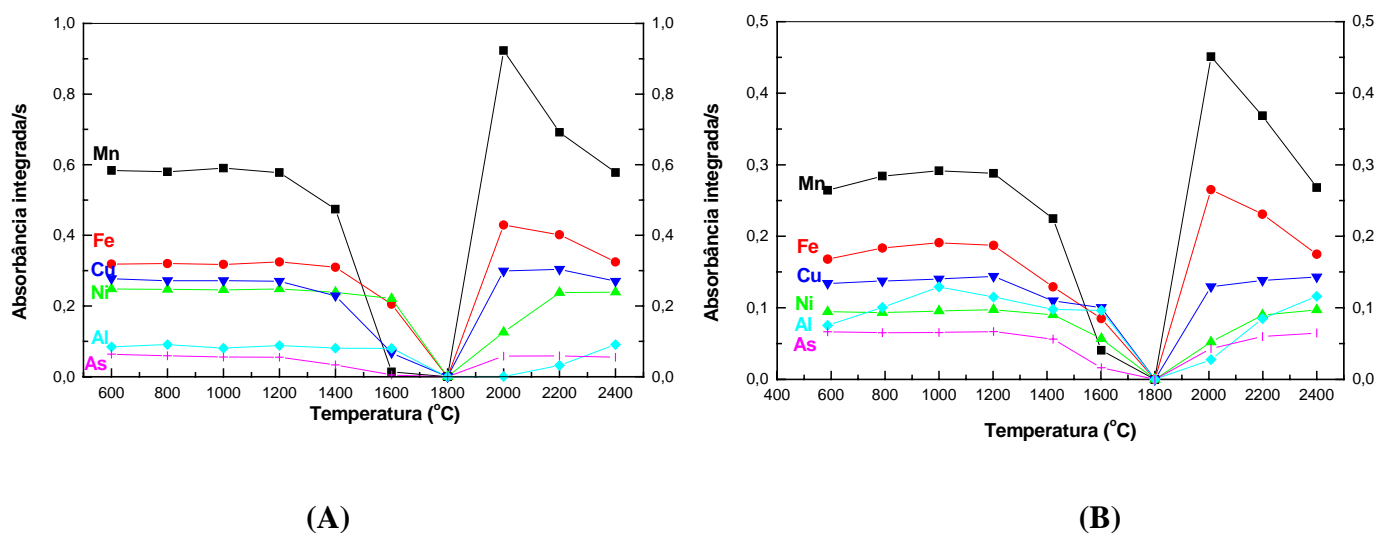


Figura 12: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador Pd+ Mg(NO₃)₂.

Os perfis dos sinais transientes de absorção atômica e de fundo correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,14 mol L⁻¹ HNO₃, tanto na ausência como na presença do modificador Pd + Mg(NO₃)₂ são representados na Figura 13.

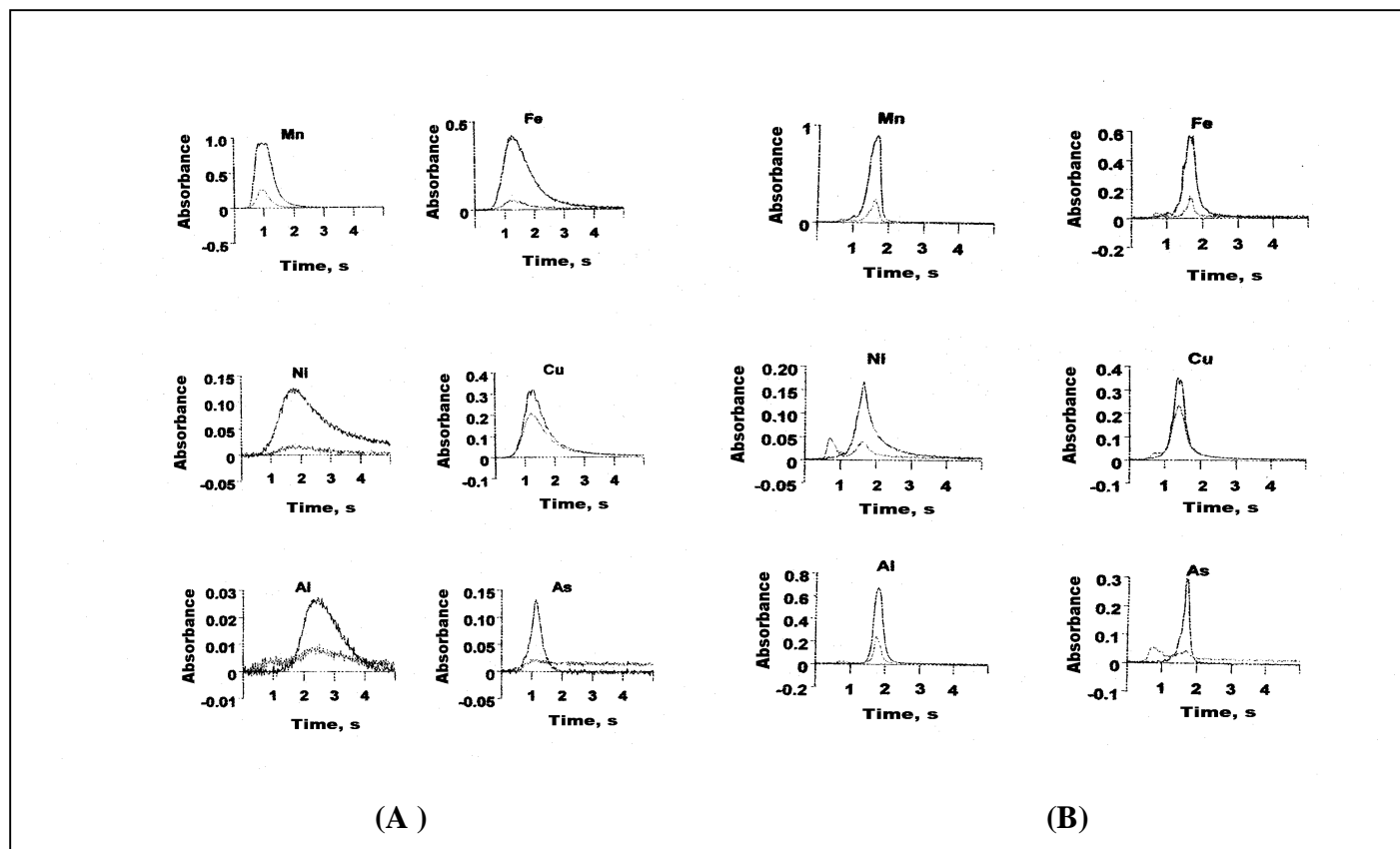


Figura 13: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$).

Na ausência de modificador em etanol (1+1) contendo $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, a temperatura de pirólise ótima escolhida foi 1000°C . A temperatura de atomização foi 2000°C . Os sinais transientes de AA (linhas contínuas) e de fundo (linhas tracejadas) para 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni são mostrados na Figura 11A.

Como estamos realizando uma determinação simultânea, na presença de modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a temperatura de pirólise selecionada foi 1200°C a fim de se evitar possíveis perdas, principalmente As, Cu e Ni. A temperatura de atomização escolhida foi 2200°C . Este par de temperaturas resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas dos sinais transientes e de fundo.

A Figura 12A ilustra as curvas de pirólise e de atomização em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, na ausência de modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e as temperaturas ótimas foram 1200°C e 2200°C , respectivamente. Os sinais transientes de AA e de fundo são ilustrados na Figura 13A. Com o emprego do modificador químico, a temperatura de pirólise escolhida foi de 1200°C para evitar perdas principalmente de Al, Cu, Fe e Mn. A temperatura de atomização escolhida foi de 2200°C (Fig.12B). Os sinais transientes e de fundo estão representados na Figura 13B.

Como observado em outras condições experimentais descritas anteriormente através dos perfis dos sinais transientes de AA e de fundo, o efeito da adição do modificador químico $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ na sensibilidade e na estabilização dos analitos, tanto nos dois meios ácidos diferentes como na matriz, foi relevante. As Figuras 7, 9, 11 e 13 mostram que os perfis dos sinais transientes (AA) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni e de fundo (BG) variaram significativamente com a ausência e presença do modificador.

Com a adição do modificador $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, os sinais transientes apresentaram-se mais delineados e os sinais de fundo menores em comparação à ausência de modificador. O efeito positivo do uso do modificador químico $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ deve-se ao fato de que quando misturado ao magnésio, o paládio distribui-se mais uniformemente sobre a superfície do tubo de grafite, ao contrário do observado quando somente paládio foi utilizado como modificador (acúmulo nas extremidades do tubo), o que acarreta a produção de gotas menores

de Pd fundido, resultando em sinais de absorvância temporalmente mais estreitos devido à difusão mais rápida do analito.^{13,15}

Para alguns elementos um efeito muito observado é o “delay time”, no qual o modificador químico segura os elementos mais leves, liberando-os mais tardiamente em relação à situação na ausência de modificador, porém no presente trabalho este efeito não foi notado.^{13,15}

Outro fator importante que devemos ressaltar foi que os diferentes meios ácidos utilizados não interferiram no tempo de vida útil do tubo (aproximadamente 250 ciclos de aquecimento).

4.1.2 Estudo da influência da matriz e da concentração ácido nítrico na sensibilidade

As curvas analíticas para os seis elementos obtidos na presença de Pd + Mg(NO₃)₂ em EtOH (1+1,v/v) nos meios 0,028, 0,084 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ estão ilustradas na Figura 14. O intervalo de concentrações utilizado foi o seguinte: 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 40 e 50 µg L⁻¹ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni. Vale ressaltar que não conseguimos curvas analíticas na ausência de modificador, pois não obtivemos linearidade em nenhuma das curvas analíticas obtidas, por isso os estudos de teste de adição e recuperação do analito serão realizados apenas na presença de modificador químico.

O coeficiente angular da reta (B) está relacionado com a sensibilidade. Deve-se ressaltar que nem sempre a melhor linearidade correspondem a melhor sensibilidade, e como o presente estudo trata de determinação simultânea de elementos-traço, a escolha da curva ótima deve ser a de compromisso entre sensibilidade e linearidade ótimas.

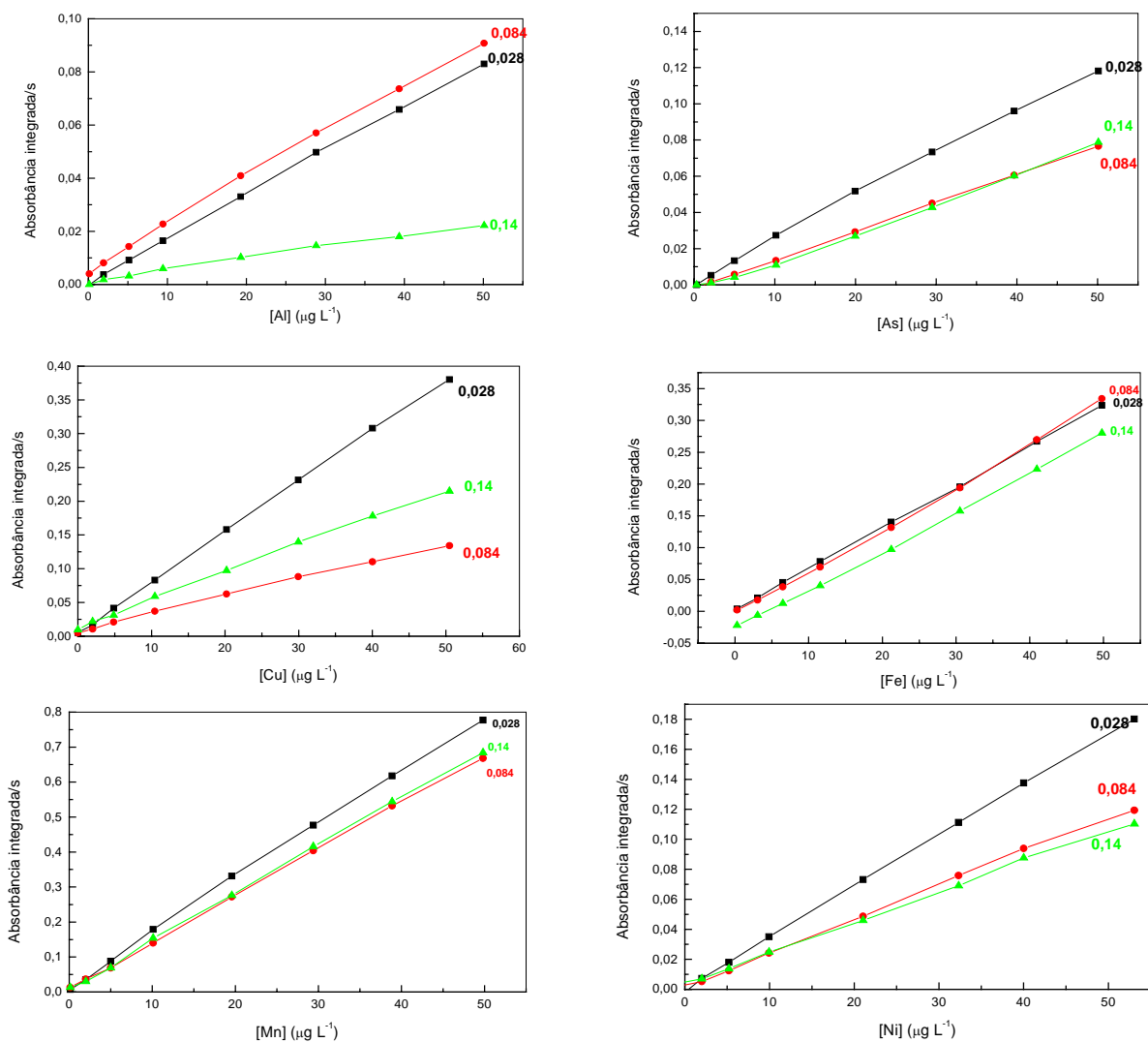


Figura 14: Curvas analíticas de 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) nos meios 0,028, 0,084 e 0,14 mol L^{-1} HNO_3 na presença de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

A Tabela 5 representa os coeficientes angulares e de correlação nos três meios ácidos para os seis elementos.

Levando-se em consideração apenas os três primeiros algarismos significativos, para o Al a melhor linearidade foi obtida tanto no meio 0,028 como no meio 0,084 mol L^{-1} HNO_3 , pois ambos obtiveram $R^2 \approx 0,999$. No caso do As, a

melhor linearidade foi também obtida para os meios $0,028$ e $0,084 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois ambos obtiveram $R^2 \approx 0,999$. Para o Cu, a melhor linearidade foi obtida tanto nos meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois ambos obtiveram $R^2 \approx 0,999$. Para Fe, Mn e Ni os três meios foram satisfatórios, pois ambos forneceram $R^2 \approx 0,999$.

As curvas analíticas foram feitas em três meios ácidos diferentes, a fim de compararmos e observarmos o melhor meio ácido e assim escolhermos a melhor situação de compromisso para estudos seguintes, sempre levando em conta que estamos trabalhando com determinação simultânea.

Como mencionamos anteriormente, não podemos escolher o melhor meio ácido para a situação de compromisso apenas pela linearidade da curva, por isso o coeficiente angular de todas as curvas também foi avaliado. Como o coeficiente angular relaciona-se com a massa característica, quanto maior for o (B) menor é a massa característica, portanto mais sensível é o método.

Para o Al o melhor valor de B foi para $0,084 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, já para As, Fe e Mn o melhor valor de B foi obtido para $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e para Cu e Ni $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Com estes resultados ainda não podemos escolher o melhor meio ácido para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível utilizando Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sendo necessários outras avaliações como: massas características em EtOH (1+1) nos meios $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ na ausência e na presença de modificador químico Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e o teste de adição e recuperação do analito em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível (1+1) em meios $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Tabela 5: Coeficiente angular (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas representadas na Figura 14.

| Elemento | Parâmetros ($Y=A+ B*X$) | 0,028 mol L ⁻¹ | 0,084 mol L ⁻¹ | 0,14 mol L ⁻¹ |
|----------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | HNO ₃ | HNO ₃ | HNO ₃ |
| Al | B | 6,25665 E-4 | 0,00552 | 0,00111 |
| | R ² | 0,99974 | 0,99912 | 0,99571 |
| As | B | 0,00162 | - 0,00209 | - 0,00326 |
| | R ² | 0,99903 | 0,99991 | 0,99829 |
| Cu | B | 0,00479 | 0,00793 | 0,01336 |
| | R ² | 0,99987 | 0,99841 | 0,99919 |
| Fe | B | 0,00254 | - 0,00498 | - 0,02731 |
| | R ² | 0,99910 | 0,99938 | 0,99963 |
| Mn | B | 0,01281 | 0,00845 | 0,00793 |
| | R ² | 0,99949 | 0,99985 | 0,99973 |
| Ni | B | 1,336E-4 | 0,00171 | 0,00393 |
| | R ² | 0,99985 | 0,99950 | 0,99946 |

A tabela 6 contém os resultados do estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade. Este estudo revelou que a concentração de ácido nítrico interfere significativamente na absorvância de Al, As, Cu e Fe. Na presença de etanol, a influência é mais acentuada e ocorreu para todos os analitos .

Tabela 6: Influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade

| Elemento | Absorbância integrada, s ⁻¹ | | | |
|----------|--|--------------------------------|---|--|
| | 0.028 mol/L HNO ₃ | 0.14 mol/L HNO ₃ | 0.028 mol/L HNO ₃ + etanol | 0.14 mol/L HNO ₃ + etanol |
| Al | 0.040 | 0.024 | 0.090 | 0.056 |
| As | 0.139 | 0.121 | 0.055 | 0.059 |
| Cu | 0.177 | 0.267 | 0.097 | 0.138 |
| Fe | 0.231 | 0.297 | 0.147 | 0.231 |
| Mn | 0.653 | 0.639 | 0.324 | 0.368 |
| Ni | 0.164 | 0.172 | 0.067 | 0.090 |

Como consequência a calibração com soluções de referência envolveu a compatibilização de matriz foi utilizada, a fim de se evitar possíveis erros nos resultados analíticos se soluções aquosas fossem preparadas na calibração.

4.1.3 Estudo das massas características em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ na ausência e presença de Pd + Mg(NO₃)₂

Avaliou-se as massas características dos seis elementos analitos em em etanol (1+1) nos meios 0,028 e 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ na ausência e na presença de Pd +

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pois como foi dito anteriormente a massa característica é um parâmetro relacionado com a sensibilidade do método e por se tratar de uma determinação simultânea esta avaliação torna-se de extrema importância. A Tabela 7 mostra os valores de massas características nos dois meios ácidos na ausência e na presença do modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram as otimizadas nos programas de aquecimento específicos para cada meio. A análise da Tabela 7 revela que o meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ na presença do modificador possui o menores valores de massas características para Cu, Fe, Mn e Ni (15, 12, 5 e 24 pg respectivamente) quando comparados ao meio $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, caracterizando assim uma maior sensibilidade para estes elementos. Para Al e As os valores em meio $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ são menores do que no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Porém como estamos trabalhando numa situação de determinação simultânea, sempre ocorrerá algumas perdas para determinados analitos e no caso o uso do meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ provocará menor perda na sensibilidade do método.

Devemos ressaltar que estes resultados serão ratificados com os valores obtidos no teste de adição e recuperação do analito, no qual o meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ forneceu as melhores recuperações .

Tabela 7: Temperaturas de pirólise (T_p , °C) e atomização otimizadas (T_a , °C) e massas características (m_c , pg) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em EtOH (1+1;v/v) HNO_3 .

| | Sem Modificador | | | | | | Pd + $Mg(NO_3)_2$ | | | | | |
|---------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni |
| 0.028 mol/L | | | | | | | | | | | | |
| HNO_3 | | | | | | | | | | | | |
| T_p | | | | | | | | | | | | |
| T_a | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 |
| m_c | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 |
| | 29 | 27 | 18 | 9 | 5 | 20 | 30 | 31 | 25 | 19 | 7 | 26 |
| 0.14 mol/L | | | | | | | | | | | | |
| HNO_3 | | | | | | | | | | | | |
| T_p | | | | | | | | | | | | |
| T_a | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 |
| m_c | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 |
| | 31 | 28 | 19 | 11 | 5 | 23 | 44 | 37 | 15 | 12 | 5 | 24 |

4.1.4 Avaliação da exatidão do método empregando o teste de adição e recuperação do analito

A tabela 8 representa os intervalos de recuperação para os seis analitos de interesse em 10 amostras de álcool etílico combustível hidratado, após a adição de $30 \mu g L^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni contendo $0,028$ e $0,14 mol L^{-1} HNO_3$.

Tabela 8 : Recuperações obtidas para 10 amostras de álcool etílico combustível hidratado após adição de $30\mu\text{g}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni L^{-1} nos meios $0,028$ e $0,14$ mol. L^{-1} HNO_3 , utilizando Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador .

| Elemento | Intervalo de Recuperação(%) | |
|----------|--|---|
| | $0,028$ mol L^{-1} HNO_3 | $0,14$ mol L^{-1} HNO_3 |
| Al | 59-198 | 77-112 |
| As | 76-90 | 92-114 |
| Cu | 73-115 | 104-113 |
| Fe | 70-123 | 91-116 |
| Mn | 97-135 | 91-122 |
| Ni | 73-99 | 93-116 |

O emprego de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico e a compatibilização da matriz proporcionaram melhores resultados de recuperação para os elementos no meio $0,14$ mol L^{-1} HNO_3 , confirmando assim os estudos feitos anteriormente.

4.1.5 Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método

A tabela 9 representa os resultados em $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ de Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível determinadas pelo método proposto (SIMAA) e por AAS monoelementar (GFAAS) em meio $0,14$ mol. L^{-1} HNO_3 .

Tabela 9: Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni ($t=3$) em amostras de álcool combustível determinadas pelo método proposto (GF-SIMAAS) e pela espectrometria de absorção atômica monoelementar (GFAAS)

| Sample No | SIMAAS | | | | | | GFAAS | | | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Al ^a | As ^b | Cu ^c | Fe ^d | Mn ^e | Ni ^f | Al ^g | As ^h | Cu ⁱ | Fe ^j | Mn ^k | Ni ^l |
| 1 | 36 | <2.5 | 2.5 | 11 | 1.1 | 3.4 | 35 | <2.1 | 2.4 | 9.8 | 1.2 | 3.7 |
| 2 | 10 | <2.5 | 3.3 | 5.3 | 1.0 | <1.1 | 9.8 | <2.1 | 2.9 | 5.8 | 0.95 | <1.0 |
| 3 | 14 | <2.5 | 1.7 | 62 | <0.2 | <1.1 | 14 | <2.1 | 1.8 | 57 | <0.2 | <1.0 |
| 4 | 20 | <2.5 | 5.5 | 17 | 2.4 | <1.1 | 19 | <2.1 | 4.9 | 16 | 2.7 | <1.0 |
| 5 | 42 | <2.5 | 12 | 29 | 4.9 | 5.8 | 45 | <2.1 | 13 | 28 | 4.5 | 5.2 |
| 6 | 11 | <2.5 | 4.2 | <1.6 | <0.2 | <1.1 | 9.7 | <2.1 | 3.7 | <1.2 | <0.2 | <1.0 |
| 7 | 64 | <2.5 | 32 | 33 | 2.1 | 9.3 | 60 | <2.1 | 30 | 35 | 2.3 | 9.0 |
| 8 | 20 | <2.5 | 3.6 | 5.6 | 2.0 | 3.9 | 21 | <2.1 | 3.4 | 6.7 | 2.0 | 3.1 |
| 9 | 19 | <2.5 | 2.8 | 6.6 | 1.1 | 4.0 | 17 | <2.1 | 3.0 | 6.1 | 1.3 | 4.2 |
| 10 | 15 | <2.5 | 4.8 | 10 | 13 | 4.1 | 16 | <2.1 | 4.3 | 9.5 | 14 | 4.4 |

^a rsd ≤ 3%; ^b rsd ≤ 6%; ^c rsd ≤ 2%; ^d rsd ≤ 3.4%; ^e rsd ≤ 1.3%; ^f rsd ≤ 2%; ^g rsd ≤ 2%; ^h rsd ≤ 4%; ⁱ rsd ≤ 2%; ^j rsd ≤ 3%; ^k rsd ≤ 2%; ^l rsd ≤ 2%.

Os resultados obtidos no método proposto quando comparado a determinação monoelementar mostraram-se concordantes para todas as amostras. Para o elemento As todos os valores encontrados nas 10 amostras de álcool combustível estiveram sempre abaixo dos seus respectivos limites de detecção e para algumas amostras este fato também ocorreu para Fe, Mn e Ni.

Limites de detecção (LOD) diferentes foram obtidos, praticamente, para todos os elementos, devido a diferença existente entre os desvios padrões e coeficientes angulares resultantes de cada curva analítica. Os cálculos dos limites de detecção na presença de Pd + Mg(NO₃)₂ foram realizados empregando-se a equação $LOD = 3 \times SD / B$, onde LOD = limite de detecção, SD = desvio padrão para 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (primeiro ponto das curvas analíticas levantadas no meio HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ entre o intervalo de 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 40; 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, uma vez que não houve sinal de branco para esses elementos e B = coeficiente angular da curva. Os valores obtidos para cada analito foram os seguintes: 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe, 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn e 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ni. Os desvios

padrões relativos ($n=12$) foram os seguintes: $\leq 3\%$, $\leq 6\%$, $\leq 2\%$, $\leq 3,4\%$, $\leq 1,3\%$, $\leq 2\%$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. O tempo de vida útil do atomizador foi de aproximadamente 250 ciclos de aquecimento.

A Tabela 10 ilustra as principais características analíticas e condições experimentais para o método proposto para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ em amostras de álcool etílico hidratado combustível, utilizando Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador.

Tabela 10. Características analíticas e condições operacionais utilizada no método proposto para a determinação direta simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ em amostras de álcool etílico hidratado combustível, utilizando Pd + Mg(NO₃)₂ como modificador.

| CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Limites de detecção, LOD (µg L ⁻¹) | 1,2 | 2,5 | 0,22 | 1,6 | 0,20 | 1,1 |
| Massas características, m ₀ (pg) | 37 | 73 | 31 | 16 | 9 | 44 |
| Intervalos de recuperação (%) | 77-112 | 92-114 | 104-113 | 91-116 | 91-122 | 93-116 |
| Modificadores químicos | 5 µL Pd (1g L ⁻¹) + 3 µL Mg (NO ₃) ₂ (1 g L ⁻¹) | | | | | |
| Coefficientes lineares de correlação das curvas analíticas, R | 0,995 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |
| Desvios padrão relativos, %RSD | 3 | 6 | 2 | 3,4 | 1,3 | 2 |
| Preparo das amostras | Diluição 1+1 v/v em meio 0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃ | | | | | |
| Temperaturas de pirólise (Tp) e de atomização (Ta) (°C) | 1200 e 2200 | | | | | |
| Volume de amostra injetada no atomizador de grafite (µL) | 20 | | | | | |
| Temperatura de injeção no atomizador de grafite (°C) | 20 | | | | | |
| Tempo de vida útil do atomizador (ciclos) | 250 | | | | | |
| CONDIÇÕES OPERACIONAIS | | | | | | |
| Espectrômetro utilizado | Perkin-Elmer, Modelo SIMAA 6000 | | | | | |
| Corretor de fundo | Efeito Zeeman | | | | | |
| Tubos de grafite | THGA | | | | | |
| Lâmpadas | HCL | EDL | HCL | HCL | HCL | HCL |
| Corrente das lâmpadas (mA) | 30 | 300 | 20 | 30 | 20 | 25 |
| Comprimentos de onda (nm) | 309,3 | 193,7 | 324,8 | 248,3 | 279,5 | 232,0 |
| Gás de purga | Argônio | | | | | |
| Amostrador automático | Perkin-Elmer, AS-72 | | | | | |
| Largura de fenda (nm) | 0,7 | | | | | |

4.2 Desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível utilizando W/Rh como modificador permanente

4.2.1 Estudo do comportamento eletrotérmico dos elementos Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando W/Rh como modificador permanente

O programa de aquecimento do atomizador utilizado na determinação desses 6 elementos é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Programa de aquecimento do atomizador utilizado no estudo de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em amostras de álcool etílico hidratado combustível.

| Etapas | Temperatura (°C) | Rampa (s) | Patamar (s) | Vazão do gás (mL min⁻¹) | Leitura do sinal |
|---------------|-----------------------------|----------------------|------------------------|---|-----------------------------|
| 1 | 120 | 1 | 10 | 250 | Não |
| 2 | 150 | 5 | 25 | 250 | Não |
| 3 | Tp | 10 | 20 | 250 | Não |
| 4 | Ta | 0 | 5 | 0 | Sim |
| 5 | 2550 | 1 | 3 | 250 | Não |

Tempo total : 80 s

Temperatura de injeção : 70°C

O comportamento eletrotérmico desses 6 elementos foi avaliado por meio de curvas de temperaturas de pirólise e de atomização na ausência e presença do modificador químico permanente W/Rh. Primeiramente, fizemos o estudo eletrotérmico de soluções aquosas contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni nos meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

A Figura 15 ilustra as curvas de pirólise e de atomização de 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,028 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

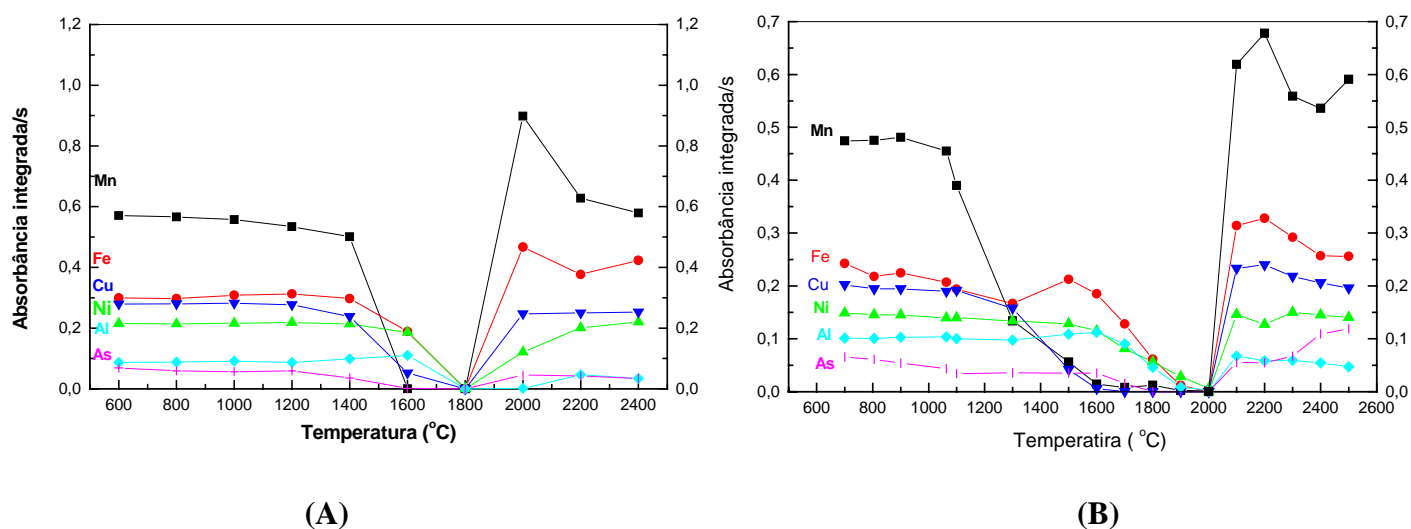


Figura 15: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh.

Na ausência de modificador (já citado e comentado no estudo eletrotérmico do modificador Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) em $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, as temperaturas de pirólise e de atomização ótimas escolhidas foram 1200°C e 2200°C , respectivamente (Fig.15A). Os sinais atômicos (linhas contínuas) e

de fundo (linhas tracejadas) para 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni são mostrados na Figura 16A.

Com o emprego do modificador W/Rh a temperatura de pirólise ótima escolhida foi 900^oC, limitada por As e Mn. A temperatura de atomização escolhida foi 2200^oC, pois resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas dos sinais transientes para os elementos. Os perfis dos sinais transientes e de fundo são ilustrados na Figura 16B. O uso do modificador químico resultou novamente em sinais transientes e de fundo com melhores formas em relação a ausência de modificador.

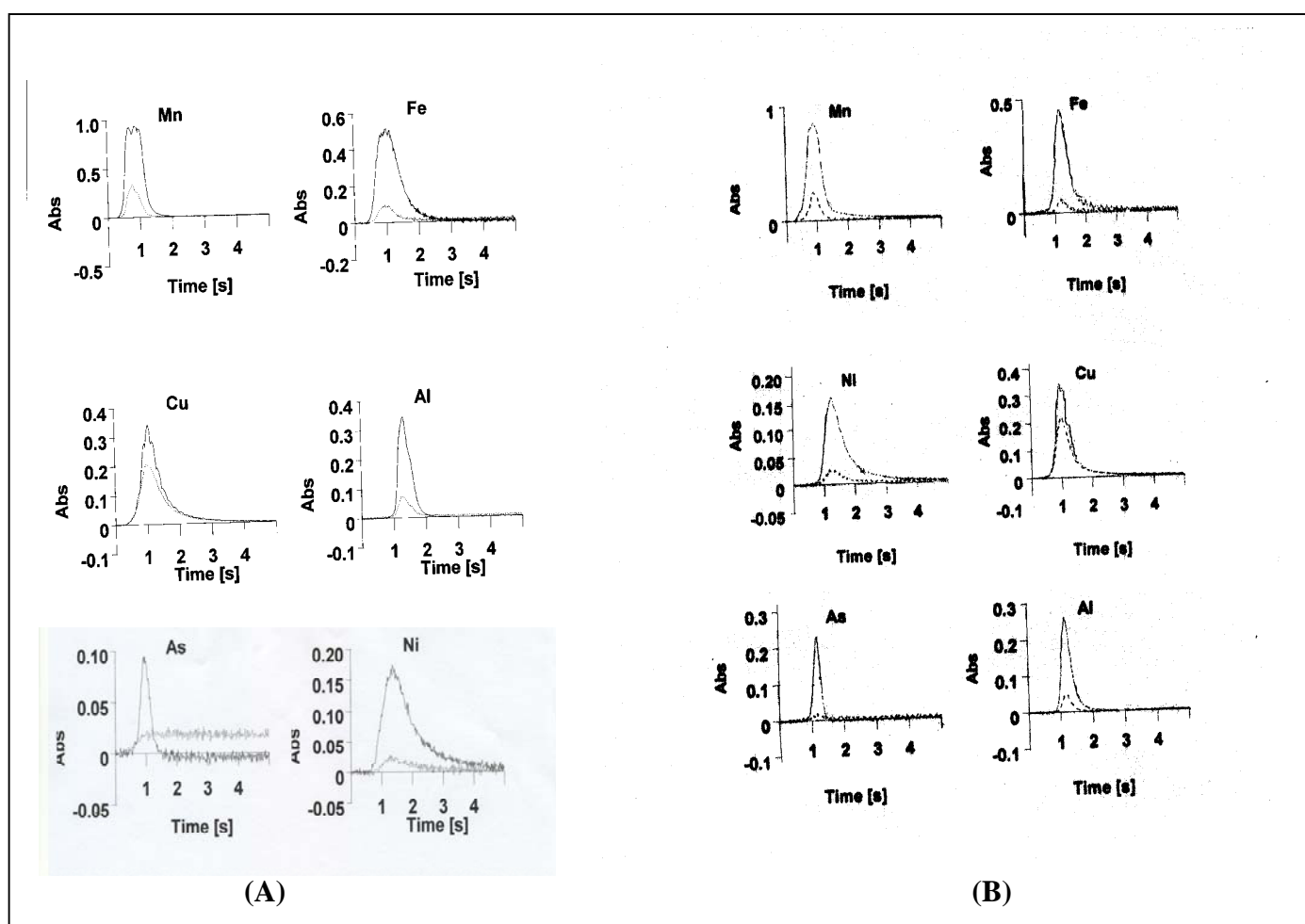


Figura 16: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p=1200^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2200^{\circ}\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p=900^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2000^{\circ}\text{C}$).

A Figura 17 ilustra o comportamento eletrotérmico de 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de modificador W/Rh..

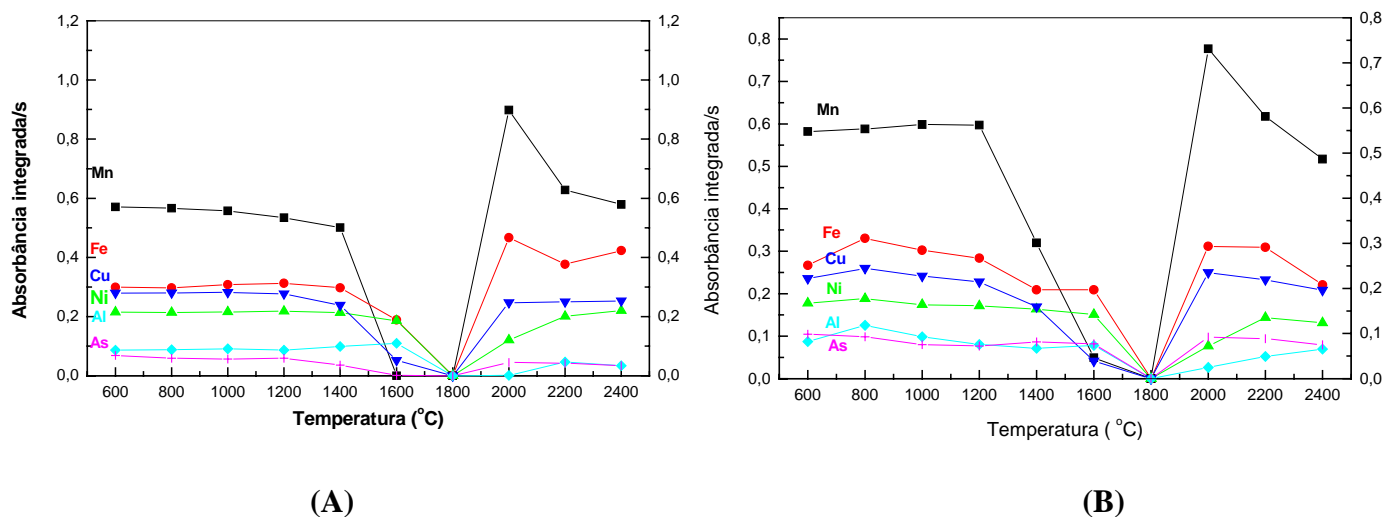


Figura 17: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh.

Na ausência de modificador as temperaturas ótimas foram 1200°C e 2200°C (Fig.17A) e os sinais transientes e de fundo estão representados na Figura 18A. Com o emprego do modificador W/Rh a temperatura de pirólise ótima escolhida foi 1200°C , pois é a maior possível sem perdas de sinal de absorbância integrada, principalmente Cu, Fe e Mn. A temperatura de atomização escolhida foi 2200°C , pois resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas dos sinais transientes para os elementos. Os sinais transientes de AA (linhas contínuas) e de fundo (linhas tracejadas) para 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni são mostrados na Figura 18B. Como observado no

meio ácido anterior a presença do modificador resultou em sinais transientes de AA e de fundo com melhores formas em relação aos obtidos na ausência de modificador.

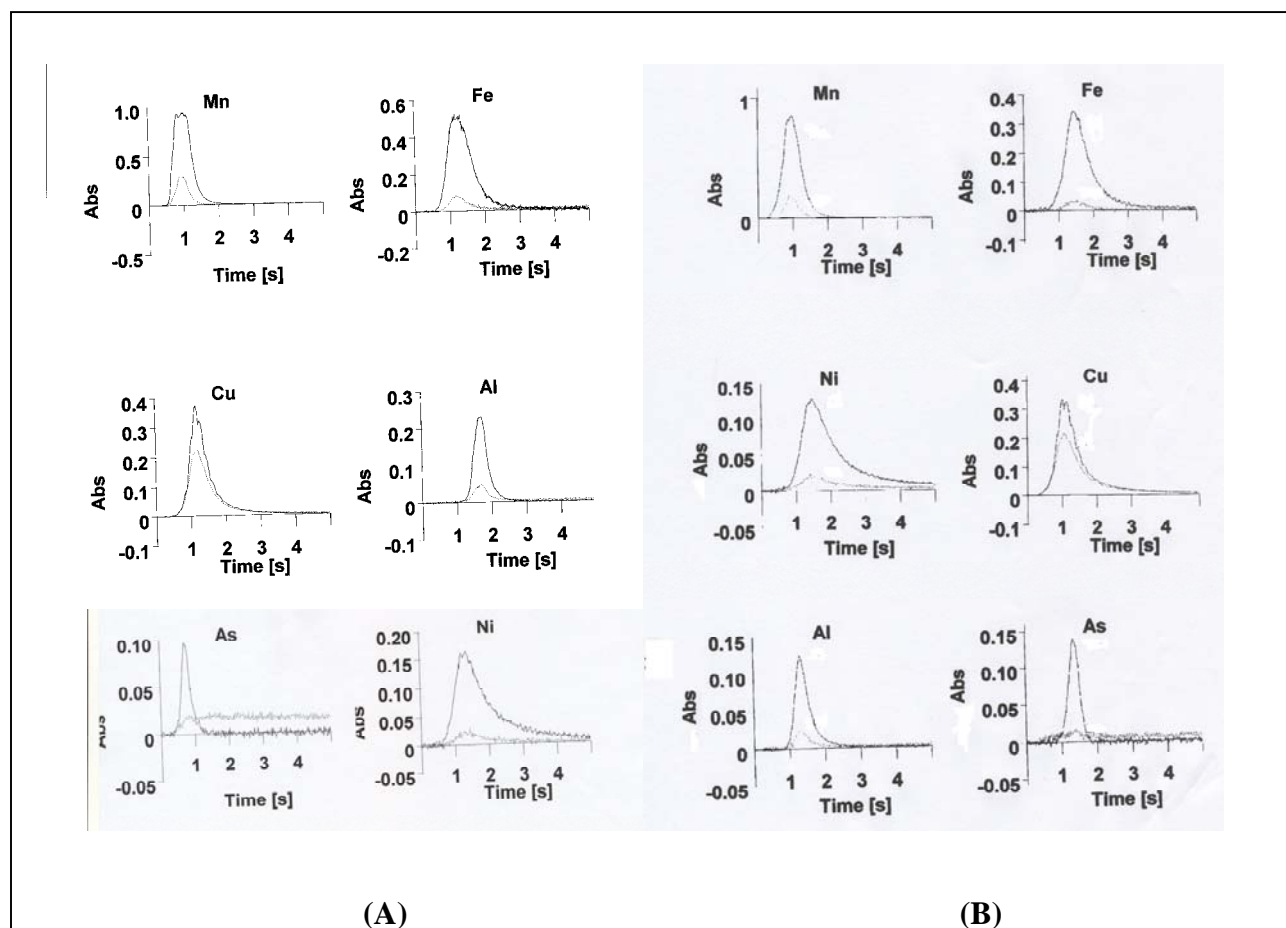


Figura 18: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ e $T_a = 2200^\circ\text{C}$).

Como no estudo realizado com o modificador $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, foi feito estudo do comportamento eletrotérmico na presença do modificador permanente W/Rh de 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em etanol (1+1) nos

meios 0,028 e 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ e comparamos com o estudo do comportamento eletrotérmico dos elementos na ausência de modificador.

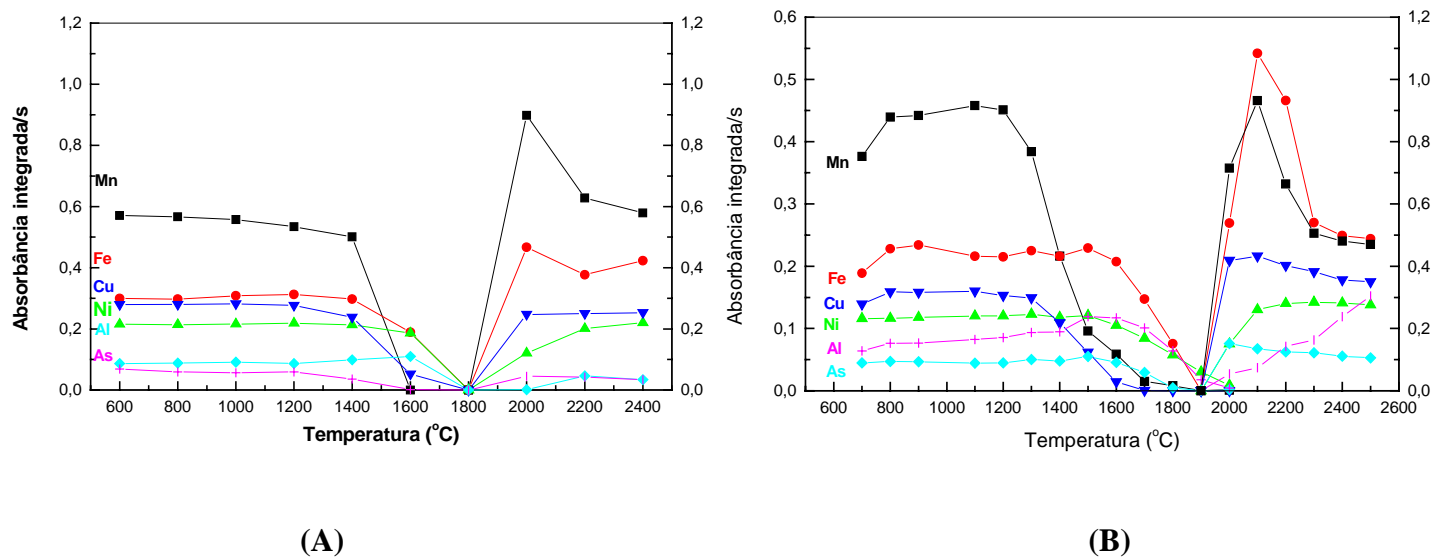


Figura 19: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador e na presença (B) de modificador permanente W/Rh.

Na ausência de modificador em etanol (1+1) contendo 0,028 mol L⁻¹ HNO₃, as temperaturas de pirólise e de atomização ótimas foram 1000°C e 2000°C (Fig.19A). Os sinais atômicos e de fundo são mostrados na Figura 20A. Utilizando-se W/Rh, a temperatura de pirólise escolhida foi 1200°C, pois é a maior possível sem perdas de sinal de absorbância integrada., principalmente de Mn. A temperatura de atomização escolhida foi 2100°C, pois resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas dos sinais transientes para os 6 elementos. Os sinais transientes de AA (linhas contínuas) e de fundo (linhas tracejadas) são ilustrados na Figura 20B.

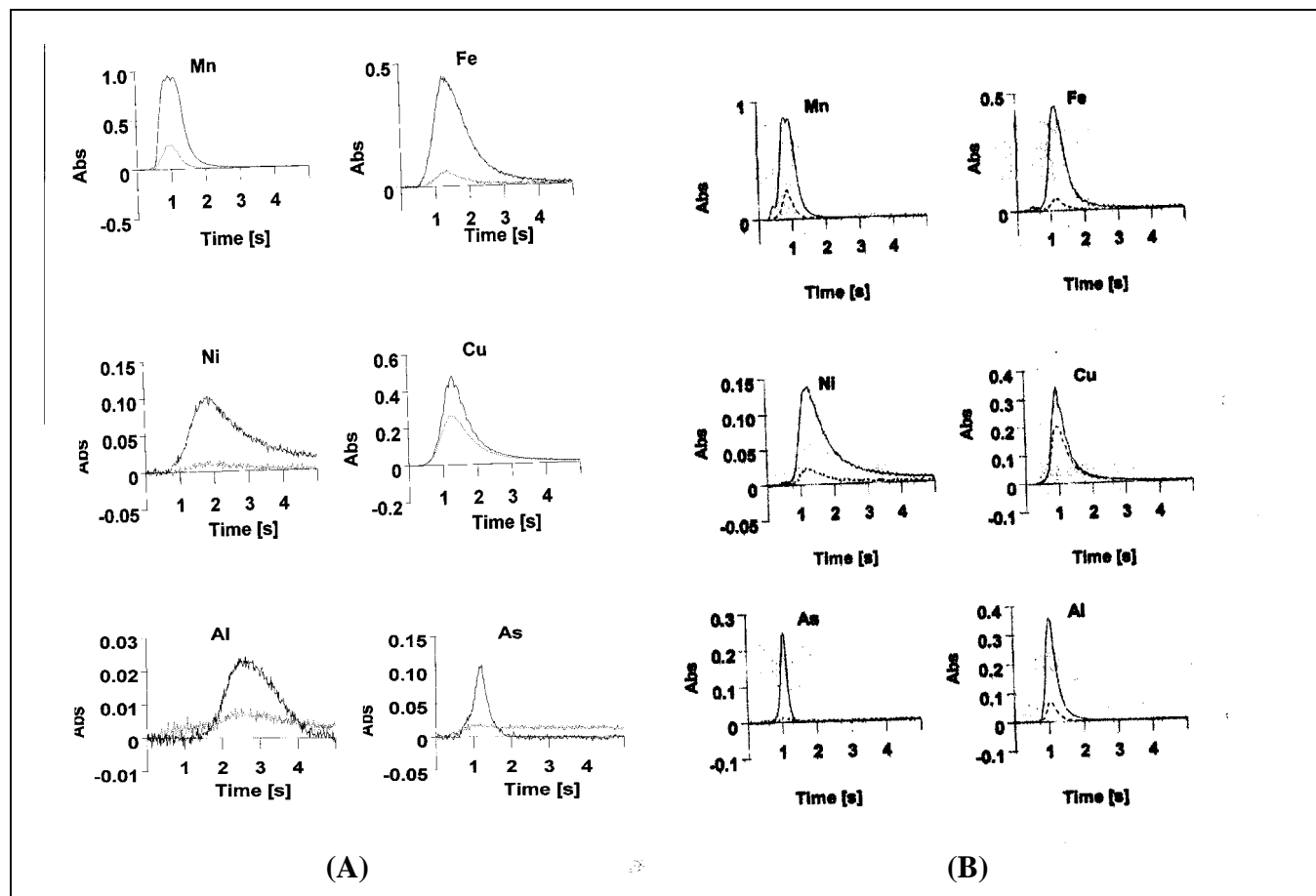


Figura 20: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) 0,028 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador (T_p= 1000°C e T_a= 2000°C) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh (T_p= 1200°C e T_a= 2100°C).

A Figura 21 ilustra as curvas de pirólise e atomização de 50 pg de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em 0,14 mol L⁻¹ HNO₃. Na ausência de modificador, a temperatura ótimas escolhidas foram 1200°C e 2200 °C (Fig. 21A). Os sinais atômicos (linhas contínuas) e de fundo (linhas tracejadas) estão ilustrados na Figura 22A.

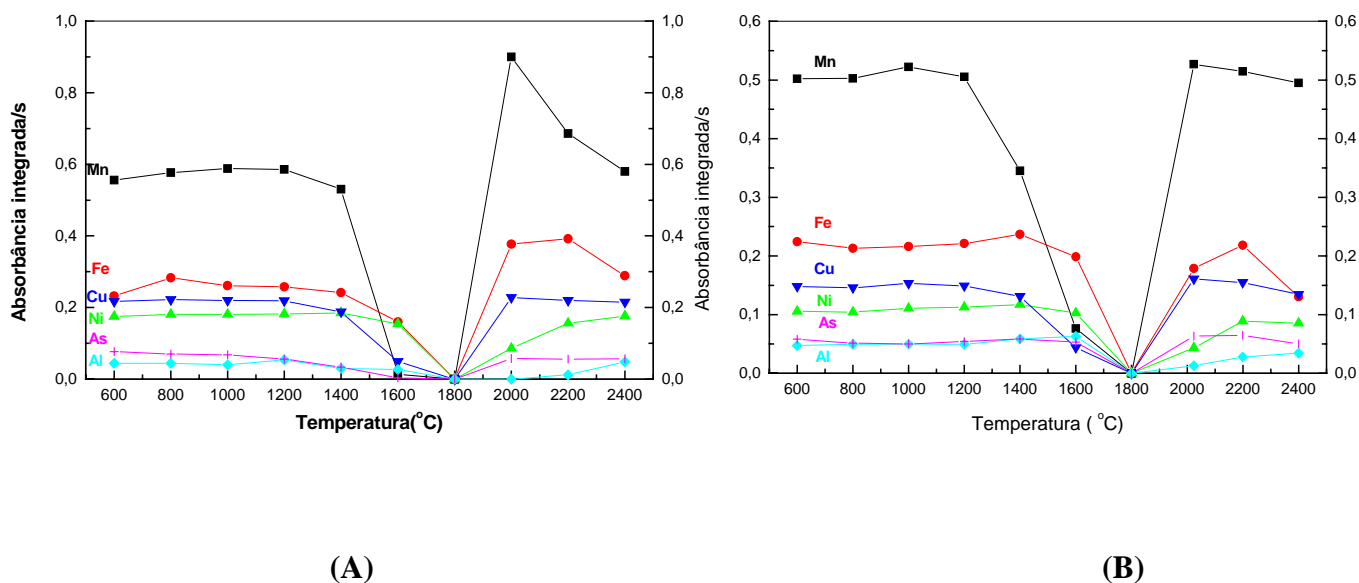


Figura 21: Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ obtidos na ausência (A) de modificador e na presença (B) de modificador permanente W/Rh.

Com o emprego de W/Rh em etanol (1+1) em $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, a temperatura de pirólise ótima escolhida foi 1200°C , e como estamos realizando uma determinação simultânea, esta temperatura é a maior a fim de se evitar possíveis perdas, principalmente de Mn (Fig.21A). Os perfis dos sinais transientes de AA e de fundo são representados na Figura 22A.

A temperatura de atomização escolhida foi 2200°C (Fig.21B), pois resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas dos sinais transientes para os 6 elementos. Os sinais transientes de AA e de fundo para 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni são mostrados na Figura 22B.

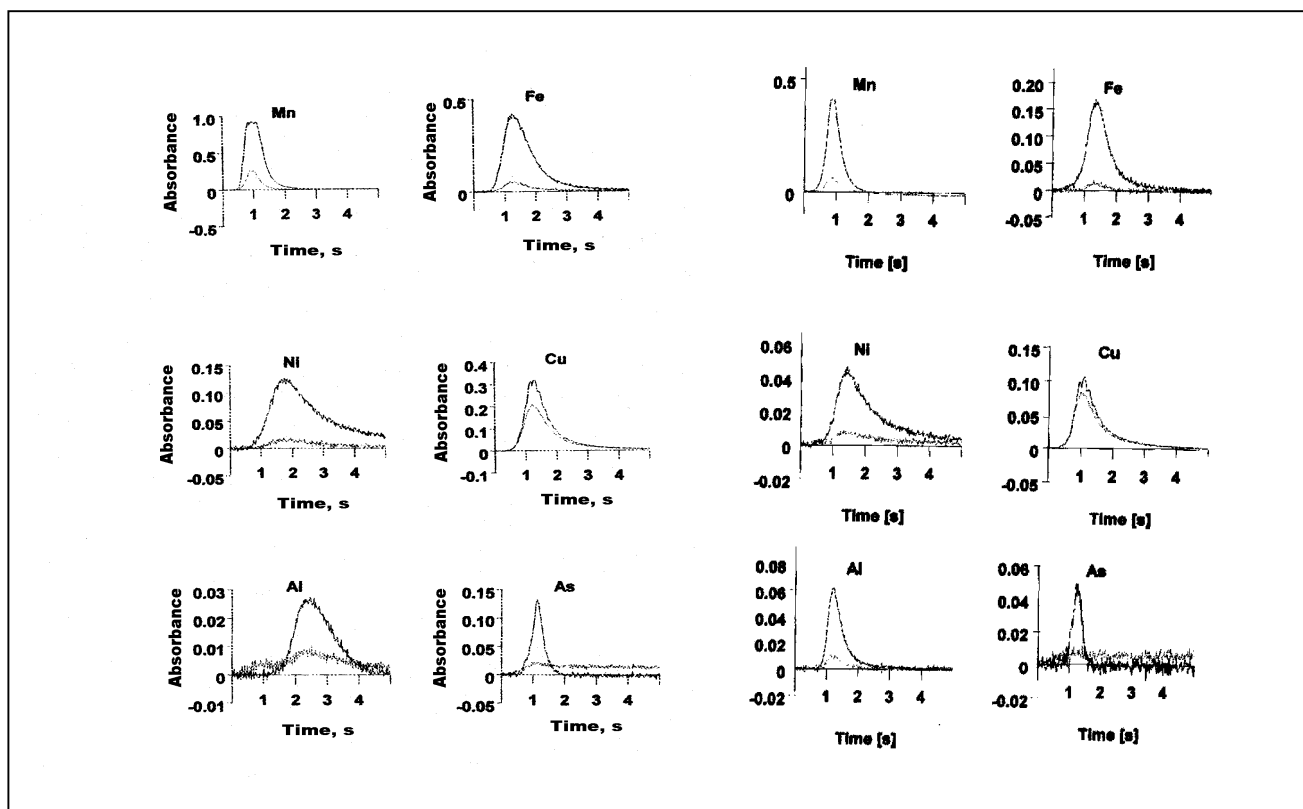


Figura 22: Sinais transientes de AA (linhas cheias) e de fundo (linhas tracejadas) correspondentes a 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ obtidos na ausência (A) de modificador ($T_p= 1200^{\circ}\text{C}$ e $T_a= 2200^{\circ}\text{C}$) e na presença (B) de modificador permanente W/Rh ($T_p= 1200^{\circ}\text{C}$ e $T_a= 2200^{\circ}\text{C}$).

Através dos perfis dos sinais transientes de AA e de fundo pode-se observar que o efeito da adição do modificador químico permanente W/Rh na sensibilidade e na estabilização dos analitos na presença da matriz foi relevante. As Figuras 16, 19, 20 e 22 mostram que os perfis dos sinais transientes (AA) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni e de fundo (BG) variaram significativamente com a ausência e presença do modificador químico.

Devemos ressaltar que o tempo de vida útil do tubo de grafite teve um aumento significativo, quando comparado ao uso do modificador químico convencional (250 queimas para Pd + Mg(NO₃)₂ e 700 queimas para W/Rh), representado na Figura 23.

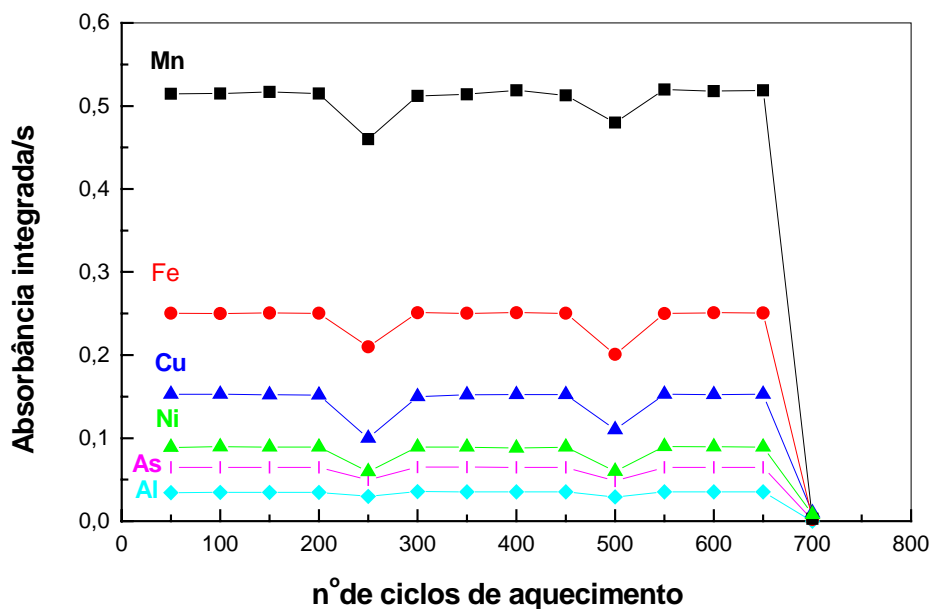


Figura 23: Perfil do tempo de vida útil do tubo de grafite em 50 pg Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Como podemos observar, o aumento de tempo de vida útil do tubo foi de aproximadamente 3 vezes quando comparado ao uso do modificador químico convencional, sendo esta característica um dos grandes atrativos dos modificadores químicos permanentes.

4.2.2 Estudo da influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade

As curvas analíticas para os seis elementos na presença de modificador químico permanente W/Rh em etanol (1+1) em meio $0,028$, $0,084$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ são ilustradas na Figura 24, respectivamente. O intervalo de concentrações utilizadas foram as seguintes: 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 40 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni utilizando W/Rh como modificador .

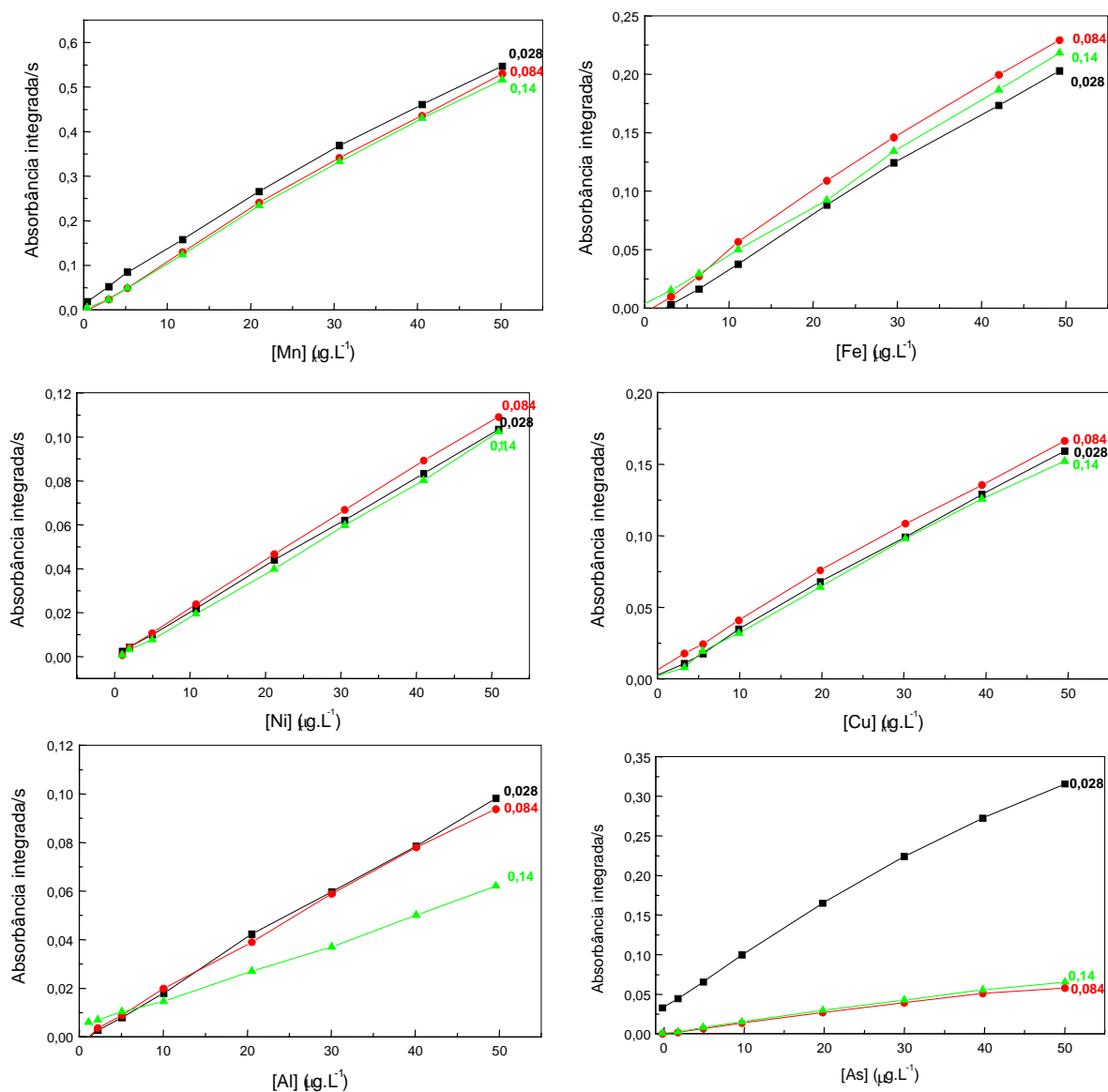


Figura 24: Curvas analíticas de 2,0; 5,0; 10; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em etanol (1+1) em meio 0,028, 0,084 e 0,14 mol.L⁻¹HNO₃ na presença de W/Rh como modificador permanente.

As curvas analíticas foram feitas em três meios ácidos diferentes, a fim de compararmos e observarmos o melhor meio ácido e assim escolhermos a melhor situação de compromisso para os estudos seguintes, sempre levando em conta que estamos trabalhando com determinação simultânea. A Tabela 12

representa os coeficientes angulares e de correlação nos três meios ácidos para os seis elementos.

Levando-se em consideração apenas os três primeiros Algarismos Significativos, para o Al a melhor linearidade foi demonstrada no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois ambos obtiveram $R^2 \approx 0,994$. No caso do As, a melhor linearidade foi também no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois $R^2 \approx 0,998$. Para o Cu a melhor linearidade foi tanto no meio $0,028$ como no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois ambos obtiveram $R^2 \approx 0,999$. Para Fe, a melhor linearidade foi no meio $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois $R^2 \approx 0,998$. No caso do Mn, a melhor linearidade foi demonstrada no meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois $R^2 \approx 0,992$. Para o Ni a melhor linearidade foi no meio $0,084 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, pois $R \approx 0,995$.

Para o Al, Mn e Ni o melhor valor de B foi $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, já para As, Cu e Fe o melhor valor de B foi $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Com estes resultados ainda não podemos escolher o melhor meio ácido para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível utilizando-se W/Rh como modificador permanente, sendo necessários outras avaliações como: comportamento das massas características em etanol (1+1) em meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ na ausência e presença de modificador e o teste de adição e recuperação em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível (1+1) em meios $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (como no modificador anterior resolvemos apenas trabalhar com dois meios ácidos).

Tabela 12: Coeficiente angular (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas representadas na Figura 24.

| Elemento | Parâmetros ($Y=A+ B*X$) | 0,028 mol L ⁻¹ | 0,084 mol L ⁻¹ | 0,14 mol L ⁻¹ |
|----------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | HNO ₃ | HNO ₃ | HNO ₃ |
| Al | B | 0,0137 | 0,00651 | -0,01011 |
| | R^2 | 0,98395 | 0,98351 | 0,99469 |
| As | B | -0,00383 | 7,97273E-3 | 0,00130 |
| | R^2 | 0,99555 | 0,99615 | 0,99809 |
| Cu | B | 0,00682 | 0,00514 | 0,00707 |
| | R^2 | 0,99935 | 0,99360 | 0,99919 |
| Fe | B | 0,02289 | 0,00887 | 0,02332 |
| | R^2 | 0,99866 | 0,99300 | 0,97972 |
| Mn | B | 0,02844 | -0,00659 | 0,01256 |
| | R^2 | 0,99152 | 0,97972 | 0,99212 |
| Ni | B | 0,0086 | 6,67824E-4 | -5,86245E-4 |
| | R^2 | 0,99584 | 0,99349 | 0,99251 |

A tabela 13 mostra a influência da concentração de ácido nítrico e da matriz na sensibilidade do método proposto. Este estudo revelou a influência da concentração de ácido nítrico na absorvância integrada/s de Al, As, Cu e Fe. Com a presença de etanol, a influência na absorvância integrada/s foi observada para todos os analitos, porém de forma mais atenuada, este

fenômeno também foi notado quando utilizamos o modificador Pd + Mg(NO₃)₂.

Tabela 13: Influência da matriz e da concentração de ácido nítrico na sensibilidade

| Elemento | Absorbância integrada, s ⁻¹ | | | |
|----------|--|--------------------------------|---|--|
| | 0.028 mol/L HNO ₃ | 0.14 mol/L HNO ₃ | 0.028 mol/L HNO ₃ + etanol | 0.14 mol/L HNO ₃ + etanol |
| Al | 0.048 | 0.027 | 0.087 | 0.048 |
| As | 0.139 | 0.118 | 0.055 | 0.052 |
| Cu | 0.169 | 0.241 | 0.097 | 0.126 |
| Fe | 0.273 | 0.285 | 0.157 | 0.231 |
| Mn | 0.651 | 0.649 | 0.344 | 0.363 |
| Ni | 0.174 | 0.172 | 0.057 | 0.092 |

Para minimizar esta situação, soluções de referência utilizando a compatibilização de matriz forma utilizadas, a fim de se evitar possíveis erros nos resultados analíticos quando soluções aquosas são envolvidas na construção das curvas analíticas.

4.2.3 Estudo das massas características em etanol (1+1) em meio 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ na ausência e na presença de modificador permanente W/Rh.

Avaliou-se as massas características dos seis elementos analitos em etanol (1+1) em dois meios ácidos diferentes 0,028 e 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ na ausência e na presença de modificador permanente W/Rh. A Tabela 14 mostra os valores das massas características nos dois meios ácidos na ausência e presença do modificador químico W/Rh. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram as otimizadas nos programas de aquecimento específicos para cada meio.

A Tabela 14 revela que o meio 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ e o uso do modificador químico permanente apresenta os menores valores de massas características para Al, As, Cu, Fe e Mn (78, 33, 10, 14 e 7 pg respectivamente) quando comparados ao meio 0,028 mol L⁻¹ HNO₃, caracterizando assim uma maior sensibilidade para estes elementos. Para Ni os valores em meio 0,028 mol.L⁻¹ HNO₃ são menores que o obtido em 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃. Em determinação simultânea, sempre ocorrerá algumas perdas para determinados analitos e no caso, o uso do meio 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃ provocará a menor perda. Este fato será comprovado no item seguinte, pois no teste de adição e recuperação do analito o meio 0,14 mol.L⁻¹ HNO₃, apresentou as melhores recuperações.

Tabela 14: Temperaturas de pirólise (T_p , °C) e atomização otimizadas (T_a , °C) e massas características (m_o , pg) para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em EtOH (1:1;v/v) HNO₃.

| | Sem Modificador | | | | | | W/Rh | | | | | |
|------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni |
| 0.028 mol/L | | | | | | | | | | | | |
| HNO₃ | | | | | | | | | | | | |
| T_p | | | | | | | | | | | | |
| T_a | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 |
| m_o | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2100 | 2100 | 2100 | 2100 | 2100 | 2100 |
| | 29 | 27 | 18 | 9 | 5 | 20 | 79 | 37 | 31 | 18 | 8 | 21 |
| 0.14 mol/L | | | | | | | | | | | | |
| HNO₃ | | | | | | | | | | | | |
| T_p | | | | | | | | | | | | |
| T_a | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 |
| m_o | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 |
| | 31 | 28 | 19 | 11 | 5 | 23 | 78 | 33 | 10 | 14 | 7 | 24 |

4.2.4 Avaliação da exatidão do método empregando o teste de adição e recuperação do analito

A tabela 15 representa os intervalos de recuperação dos seis analitos de interesse em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível, após a adição de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio 0,028 e 0,14 mol L⁻¹ HNO₃.

Tabela 15 : Recuperações obtidas para 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível após adição de $30\mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio $0,028$ e $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$, utilizando W/Rh como modificador químico.

| Elemento | Intervalo de Recuperação(%) | |
|-----------|---|--|
| | $0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ | $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ |
| Al | 95-115 | 84-103 |
| As | 51-75 | 77-89 |
| Cu | 90-116 | 106-119 |
| Fe | 69-125 | 85-88 |
| Mn | 96-122 | 97-103 |
| Ni | 83-113 | 98-123 |

O intervalo de recuperação para As foi insatisfatório para ambos os meios ácidos, demonstrando assim a incapacidade de recuperação deste elemento, utilizando-se W/Rh como modificador químico. Este fato pode ter ocorrido (principalmente, por se tratar de uma determinação simultânea) devido ao modificador químico não ter conseguido estabilizar termicamente o analito, diferentemente do modificador químico Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Podemos confirmar esta hipótese quando fizemos um rápido teste utilizando o tubo de grafite recoberto com o modificador permanente W/Rh e injetamos o modificador Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Tabela 16). As recuperações para $30 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ foram satisfatórias para todos os analitos.

Tabela 16: Recuperações obtidas para 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível após adição de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, utilizando W/Rh + $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ como modificadores químicos.

| Elemento | Intervalo de Recuperação(%) |
|-----------|---|
| | $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ |
| Al | 81-90 |
| As | 80-96 |
| Cu | 97-109 |
| Fe | 85-107 |
| Mn | 98-106 |
| Ni | 97-103 |

4.2.5 Avaliação da exatidão do método empregando a comparação dos resultados com outro método

A tabela 17 representa os resultados (em $\mu\text{g.L}^{-1}$) de Al, As, Cu, Fe, Mn, e Ni em 10 amostras de álcool etílico hidratado combustível determinadas pelo método proposto (SIMAA) e por AAS monoelementar em meio $0,14 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Tabela 17: Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni ($n=3$) em amostras de álcool combustível determinadas pelo método proposto (SIMAAS) e pela espectrometria de absorção atômica monoelementar (GFAAS)

| Sample No | SIMAAS | | | | | | GFAAS | | | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Al ^a | As ^b | Cu ^c | Fe ^d | Mn ^e | Ni ^f | Al ^g | As ^h | Cu ⁱ | Fe ^j | Mn ^k | Ni ^l |
| 1 | 38 | <2.9 | 2.0 | 9 | 1.2 | 3.4 | 35 | <2.1 | 2.4 | 9.8 | 1.2 | 3.7 |
| 2 | 10 | <2.9 | 3.3 | 5.3 | 1.1 | <1.3 | 9.8 | <2.1 | 2.9 | 5.8 | 0.95 | <1.0 |
| 3 | 15 | <2.9 | 1.6 | 66 | <0.4 | <1.3 | 14 | <2.1 | 1.8 | 57 | <0.2 | <1.0 |
| 4 | 20 | <2.9 | 5.5 | 15 | 2.4 | <1.3 | 19 | <2.1 | 4.9 | 16 | 2.7 | <1.0 |
| 5 | 43 | <2.9 | 11 | 29 | 4.7 | 5.3 | 45 | <2.1 | 13 | 28 | 4.5 | 5.2 |
| 6 | 12 | <2.9 | 4.4 | <1.3 | <0.4 | <1.3 | 9.7 | <2.1 | 3.7 | <1.2 | <0.2 | <1.0 |
| 7 | 64 | <2.9 | 32 | 33 | 2.1 | 9.3 | 60 | <2.1 | 30 | 35 | 2.3 | 9.0 |
| 8 | 18 | <2.9 | 3.9 | 5.6 | 2.3 | 3.3 | 21 | <2.1 | 3.4 | 6.7 | 2.0 | 3.1 |
| 9 | 19 | <2.9 | 2.8 | 6.6 | 1.1 | 4.8 | 17 | <2.1 | 3.0 | 6.1 | 1.3 | 4.2 |
| 10 | 16 | <2.9 | 4.7 | 12 | 15 | 4.1 | 16 | <2.1 | 4.3 | 9.5 | 14 | 4.4 |

^a rsd $\leq 3,7\%$; ^b rsd $\leq 4,1\%$; rsd $\leq 3\%$; ^d rsd $\leq 1,5\%$; ^e rsd $\leq 1,2\%$; ^f rsd $\leq 2,2\%$; rsd $\leq 2\%$; ^h rsd $\leq 4\%$; ⁱ rsd $\leq 2\%$; ^j rsd $\leq 3\%$; ^k rsd $\leq 2\%$; ^l rsd $\leq 2\%$.

Os resultados obtidos no método proposto quando comparado a determinação monoelementar mostraram-se concordantes para todas as amostras. Para o elemento As todos os valores encontrados nas 10 amostras de álcool combustível estiveram sempre abaixo dos seus respectivos limites de detecção e para algumas amostras este fato também ocorreram para Fe, Mn e Ni, assim como quando utilizamos o modificador químico Pd + Mg(NO₃)₂.

Os valores obtidos dos LOD para cada analito foram os seguintes: 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe, 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn e 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ni. Os desvios padrões relativos foram: $\leq 3,7\%$, $\leq 4,1\%$, $\leq 3\%$, $\leq 1,5\%$, $\leq 1,2\%$, $\leq 2,2\%$, respectivamente.

A Tabela 18 ilustra as principais características analíticas e condições experimentais para o método proposto para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni no meio 0,14 mol L⁻¹ HNO₃ em amostras de álcool etílico hidratado combustível, utilizando W/Rh como modificador permanente, já que este foi o que obteve melhores resultados, tanto em valor de massa característica, como em recuperações.

Tabela 18. Características analíticas e condições operacionais utilizada no método proposto para a determinação direta simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ em amostras de álcool etílico hidratado combustível, utilizando W/Rh como modificador permanente.

| CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS | Al | As | Cu | Fe | Mn | Ni |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Limites de detecção, LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 1,9 | 2,9 | 0,57 | 1,3 | 0,40 | 1,3 |
| Massas características, m_0 (pg) | 78 | 33 | 10 | 14 | 7 | 24 |
| Intervalos de recuperação (%) | 84-103 | 77-89 | 106-119 | 85-88 | 91-122 | 93-116 |
| Modificadores químicos | W/Rh | | | | | |
| Coefficientes de correlação das curvas analíticas, R^2 | 0,994 | 0,998 | 0,999 | 0,979 | 0,992 | 0,992 |
| Desvios padrão relativos, %RSD | 3,7 | 4,1 | 3 | 1,5 | 1,2 | 2,2 |
| Preparo das amostras | Diluição 1+1 v/v em meio $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ | | | | | |
| Temperaturas de pirólise (T_p) e de atomização (T_a) ($^{\circ}\text{C}$) | 1200 e 2200 | | | | | |
| Volume de amostra injetada no atomizador de grafite (μL) | 20 | | | | | |
| Temperatura de injeção no atomizador de grafite ($^{\circ}\text{C}$) | 70 | | | | | |
| Tempo de vida útil do atomizador (ciclos) | 750 | | | | | |
| CONDIÇÕES OPERACIONAIS | | | | | | |
| Espectrômetro utilizado | Perkin-Elmer, Modelo SIMAA 6000 | | | | | |
| Corretor de fundo | Efeito Zeeman | | | | | |
| Tubos de grafite | THGA | | | | | |
| Lâmpadas | HCL | EDL | HCL | HCL | HCL | HCL |
| Corrente das lâmpadas (mA) | 30 | 300 | 20 | 30 | 20 | 25 |
| Comprimentos de onda (nm) | 309,3 | 193,7 | 324,8 | 248,3 | 279,5 | 232,0 |
| Gás de purga | Argônio | | | | | |
| Amostrador automático | Perkin-Elmer, AS-72 | | | | | |
| Largura de fenda (nm) | 0,7 | | | | | |

5. CONCLUSÕES

O método proposto para a determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível por GFAAS, é simples e rápido, principalmente quando utilizamos o modificador químico universal Pd + Mg(NO₃)₂, pois quando avaliamos a exatidão do método utilizando o teste de adição e recuperação, e comparando-se a outra técnica os resultados também foram concordantes. Já o modificador químico permanente W/Rh não apresentou recuperação satisfatórias no teste de adição e recuperação para o elemento As. Entretanto, com a adição de Pd + Mg(NO₃)₂ no tubo revestido com o modificador permanente W/Rh as recuperações para As melhoram significativamente.

O melhor meio ácido para ser utilizado nas determinações foi o 0,14 mol L⁻¹ HNO₃, pois forneceu as melhores massas características e recuperações.

O espectrômetro de absorção atômica simultâneo multielementar Perkin-Elmer, modelo SIMAA 6000, constitui-se uma ferramenta analítica interessante dentro dos instrumentos de absorção atômica, sendo capaz de determinar simultaneamente até seis elementos, reduzindo o custo analítico. O novo detector de estado sólido permite alcançar limites de detecção muito baixos, devido ao seu baixo ruído. Vale acrescentar também que, o aquecimento transversal do tubo de grafite que permite uma determinação segura de elementos refratários (Al e Ni) devido a redução dos efeitos de memória pelo aquecimento uniforme do tubo. Outro problema está associado a um número insuficiente de linhas analíticas alternativas para vários elementos usualmente determinados em amostras ambientais. Desse modo, todos os analitos devem estar presentes em baixas concentrações na amostra. Esse deve ser o principal problema para análises simultâneas multielementares

de amostras reais onde as concentrações dos analitos são altamente variáveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COPERSUCAR. Produção: álcool. Disponível em:
<<http://copersucar.com.br/producao/frame3.htm>> Acesso em: 22 abril de 2002.
2. JORNALCANA. Edição: atual. Disponível em:
<<http://www.jornalcana.com.br/edicoes/Edi100/combustivel.pdf>> Acesso em: 08 maio de 2002 .
3. JOLLY, L. The commercial viability on fuel ethanol from sugar cane. *Int. Sugar J.*, v.103, p.117-119, 2001.
4. GOLDEMBERG, J. The evolution of ethanol costs in Brazil. *Energ. Policy*, v.24, p.1127-1128, 1996.
5. THOMAS, V.; KWONG, A. Ethanol a lead replacement: phase out leaded gasoline in africa. *Energ. Policy*, v.29, p.1133-1143, 2001.
6. MOREIRA, J.C.; GUSHIKEN, Y. Pre-concentration of metal-ions on silica-gel modified with 3 (1- imidazolyl) propyl groups. *Anal. Chim. Acta*, v. 176, p. 263-267, 1985.

7. POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; GOMES NETO, J.A.; CURTIUS, A.J. Determination of arsenic (III) and arsenic (V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bounded silica column. *Talanta*, v.45, p.1167-1175, 1998.
8. KOZONO, S.; YAGI, M.; TAKASHI, R. Determination of ultra trace amounts of boron in high purity alcohol by inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrofluoric acid potassium fluoride treatment. *Anal. Chim. Acta*, v.368, p.275-280, 1998.
9. BORKOWSKA-BURNECKA, J.; WLODARCZYK, M. Determination of metals in aqueous and aqueous-alcohol solutions by ICP-AES. *ACH-Models Chem.*, v.136, p.103-117, 1999.
10. FUGIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, V. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.*, v.472, p.120-125, 1999.
11. BUTCHER, D.J.; SNEDDON, J. *A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry*. New York: John Wiley, 1998.
12. WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3th ed. Weinheim: VCH, 1999.
13. JACKSON, K.W. *Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry*. Chichester: John Wiley, 1999.

14. WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.7, p.1257-1271, 1992.
15. QIAO, H.; JACKSON, K.W. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.46, n.14, p.1841-1859, 1991.
16. TSALEV, D.L.; SLAVEYKOVA, V.I.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry-advances, anticipations and reality. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.55, p.473-490, 2000.
17. MOREIRA, F.R.; PIVETTA, F. Manganese determination in air, blood, and urine, using $Mg(NO_3)_2$ as modifier and in situ decontamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *At. Spectrosc.*, v.19, p.137-142, 1998.
18. WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J.R. Palladium nitrate magnesium-nitrate modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry. 3. Determination of mercury in environmental standard reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.7, p. 499-503, 1992.

19. TSALEV, D.L.; D'ULIVO, A. ; LAMPUGNANI, L.; MARCO, M.D.; ZAMBONI, R. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hybriide-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2.Hydride generation and collection and behavior some organoelement species. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.11, p. 979-988, 1996.

20. VALE, M.G.R.; SILVA, M.M.; NICHELE, T.Z.; SANTOS, D. In: COLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNACIONALE PRE-SYMPIOSIUM ON ELECTROTHERMAL ATOMIZATION AND VAPORIZATION TECHNIQUES IN AAS, OES AND ICP-MS. *Program and Book of Abstracts...* [S.l.: s.n.],1999. p.64.

21. LIMA, E.C.; KRUG, F.J.; JACKSON K.W. Evaluation of tungsten-rhodium coating on a integrated platform as a chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.53, p.1791-1804,1998.

22. LIMA, E.C.; KRUG, F.J.; FERREIRA, A.T.; BARBOSA, F.Jr. Tungsten rhodium permanent modifier for cadmium determination in fish slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*,v.14, p. 269-274,1999.

23. LIMA, E.C.; BARBOSA, F. Jr.; KRUG, F.J. The use of tungsten-rhodium permanent modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v.409, p.267-274, 2000.

24. TSALEV, D.L.; D'ULIVO, L.; LAMPUGNANI, L.; MARCO, M.D.; ZAMBONI, R. Thermally stabized iridium on integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hybride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1.Optimization *J. Anal. At. Spectrom*, v.10, p.1003-1009, 1995.

25. LIMA, E.C.; BARBOSA, F. Jr.; KRUG, F.J. Tungsten - rhodium permanent chemical modifier for lead determination in sediment slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.14, p.1913-1918, 1999.

26. BARBOSA, F. Jr.; LIMA, E.C.; ZANÃO, R.A.; KRUG, F.J. The use of a W-Rh permanent modifier for direct determination of bismuth in urine and whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.16, p.842-846, 2001.

27. LIMA, E.C.; BARBOSA, F. Jr.; KRUG, F.J.; SILVA, M.M.; VALE, M.G.R. Comparison of ultrasound-assisted extration, slurry sampling and microwave - assisted disgestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absoption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.15, p.995-1000, 2000.

28. LIMA, E.C.; BARBOSA, F. Jr.; KRUG, F.J. Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic spectrometry using W-Rh permanent modifier. *Analyst*, v.125, p.2079-2083, 2000.
29. SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G.R. The stabilized temperature platform furnace. *At. Spectrosc.*, v.2, p.137-143, 1981.
30. ZANAO, R.A.; BARBOSA F.; SOUZA, S.S.; KRUG, F.J.; ABDALLA, A.L. Direct determination of selenium in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh-coated platform and co-injection of Rh as thermal stabilizer. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.57, p.291-301, 2002.
31. FARAH, K.S; SNEDDON, J. Developments and applications of multielement graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.*, v.30, p.351-371, 1995.
32. SNEDDON, J.; FARAH, B.D.; FARAH, K.S. Multielement atomic absorption spectrometry: a historical perspective. *Microchem. J.*, v.48, p.318-325, 1993.
33. FRESCHI, G.P.G.; DAKUZAKU, C.S.; GOMES NETO, J.A.; MORAES, M. Espectrometria aplicações de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite: uma revisão da técnica. *Ecl. Quím.*, v.25, p.213-226, 2000.

34. FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G.; KRAUS, B. The simultaneous GFAAS determination of various elements at ultratrace levels in ultrapure acids and photoresist stripper solutions. *At. Spectrosc.*, v.19, p.1-5, 1998.
35. LEE, Y.; SMITH, M.V.; INDURTHY, S.; DEVAL, A.; SNEDDON, J. An improved impactation-graphite furnace system for direct and near real-time determination of cadmium, chromium, lead and manganese in aerosols and cigarette smoke by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.51, p.109-116, 1996.
36. BERGLUND, M.; FRECH, W.; BAXTER, D.C.; RADZIUK, B. A critical evaluation of a multielement ETAAS system using line sources and a transversely heated graphite atomizer with Zeeman effect background correction. *Spectrochim. Acta Pt B*, v. 48, n.11, p.1381-1392, 1993.
37. SU, P-G.; HUANG, S-D. Direct and simultaneous determination of molybdenum and vanadium in sea water using a multielement electrothermal atomic absorption spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.641-645, 1998.
38. MURPHY, J.; JONES, P.; SCHLEMMER, G.; SHUTTLER, I.L.; HILL, S.J. Investigations into the simultaneous determination of bismuth and selenium by 'in atomizer trapping' electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Commun.*, v.34, p.359-362, 1997.

39. FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G. The simultaneous determination of Pb, Cd, Cr, Cu, and Ni in potable and surface waters by GFAAS according to international regulations. *At. Spectrosc.*, v.20, p.149-154, 1999.
40. LATINO, J.C.; SEARS, D.C.; PORTALA, F.; SHUTTLE, I. L. The simultaneous determination of dissolved silver, cadmium, lead, and antimony in potable waters by ETAAS. *At. Spectrosc.*, v.16, p.121-126, 1995.
41. GUPTA, J.G.S. Determination of noble metals in silical rocks, ores and metallurgical samples by simultaneous multi-element GFAAS with Zeeman background correction. *Talanta*, v.40, n.6, p.791-797, 1993.
42. MILLER-IHLI, N.J. Graphite furnace atomic absorption spectrometry for the analysis of biological materials. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.44, n.12, p.1221-1227, 1989.
43. DONG, X.; NAKAGUCHI, Y.; HIRAKI, K. Determination of chromium, copper, iron, manganese and lead in human hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, v.14, p.785-789, 1998.
44. ALDER, J.A.; ALGER, G.; SAMUEL, A.J.; WEST, T.S. The design and development of a multichannel atomic absorption spectrometer for the simultaneous determination of trace metals in hair. *Anal. Chim. Acta*, v.87, p.301-311, 1976.

45. GUPTA, J.G.S.; BOUVIER, J.L. Direct determination of traces of Ag, Cd, Pb, Bi, Cr, Mn, Co, Ni, Li, Be, Cu and Sb in environmental waters and geological materials by simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. *Talanta*, v.42, p.269-281, 1995.
46. SMITH, C.M.; HARNLY, J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.49, n.4, p.387-398, 1994.
47. HARNLY, J.M.; MILLER-IHLI, N.J.; O' HAVER, T.C. Simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.39, n.2/3, p.305-320, 1984.
48. EDEL, H.; QUICK, L.; CAMMANN, K. Simultaneous multielement determination in complex matrices using frequency-modulated electrothermal atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v.310, p.181-187, 1995.
49. HARNLY, J.M.; KANE, J.S. Optimization of electrothermal atomization parameters for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, v.56, p.48-54, 1984.
50. TONG, S.L.; CHIN, K.S. Simultaneous multielement graphite furnace atomic absorption measurements using a photodiode array detector. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.49, n.5, p.459-467, 1994.

51. KUMAMARU, T.; OKAMOTO, Y.; HARA, S.; MATSUO, H.; KIBOKU, M. Simultaneous determination of copper and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after liquid-liquid extraction of the ion pair with zephiramine. *Anal. Chim. Acta*, v.218, p.173-178, 1989.
52. CAROLL, J.; MILLER-IHLI, N.J.; HARNLY, J.M.; LITTEJOHN, D.; OTTAWAY, J.M.; O' HAVER, T.C. Simultaneous multi-element analysis by continuum source atomic-absorption spectrometry with graphite furnace probe electrothermal atomization. *Analyst*, v.110, p.1153-1159, 1985.
53. ALLEN, L.B.; SIITONEN, P.H.; THOMPSON, J.R. Determinations of copper, lead and nickel in edible oils by plasma an furnace atomic spectroscopies. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.4, p.477-481, 1998.
54. GUPTA, J.G.S. Determination of scandium, yttrium and eight earth elements in silicate rocks and six new geological reference materials by simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.8, p.93-101, 1993.
55. VIKSNA, A.; LINDGREN, E.S. Determination of lead and cadmium in whole blood of mothers and their babies. *Anal. Chim. Acta*, v.353, p.307-311, 1997.
56. DEVAL, A.; SNEDDON, J. Determination of cadmium and lead in blood reference samples by simultaneous graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, v.52, p.96-100, 1995.

57. BERNHARDT, J.; HERMANN, G.; LASNITSCHKA, G. Simultaneous multi-element determination with coherent forward scattering spectrometry employing chromatically corrected polarizers and a fast scanning spectrometer. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.54, p.654-656, 1999.
58. SNEDDON, J.; FARAH, K.S. Investigation of chemical modification in the simultaneous graphite furnace atomic absorption spectrometry detection of arsenic, cadmium, lead and selenium. *Spectrosc. Lett.*, v.27, n.2, p.257-267, 1994.
59. KITAGAWA, K.; SHIMAZAKI, Y. A simultaneous multielement atomic-absorption spectrometer with a inverse polychromator and fast fourier transformation. *Anal. Sci.*, v.9, p.663-669, 1993.
60. LEWIS, S.A.; O' HAVER, T.C.; HARNLY, J.M. Simultaneous multielement analysis of microliter quantities of serum for copper, iron, and zinc by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, v.56, p.1651-1654, 1984.
61. LEWIS, S.A.; O' HAVER, T.C.; HARNLY, J.M. Determination of metals at the microgram-per-liter level in blood serum by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *Anal. Chem.*, v.57, p.2-5, 1985.
62. HARNLY, J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.*, v.58, n.8, p.933-943 A, 1986.

63. KOBAYASHI, R.; IMAIZUMI, K. Simultaneous determination of trace elements in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, v.7, p.1197-1200, 1991.
64. HARNLY, J.M. Graphite furnace atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array and a continuum source. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.8, p.317-324, 1993.
65. SMITH, M.V.; SNEDDON, J. Simultaneous determination of cadmium and lead in cigarettes and cigarettes smoke by impactation-graphite furnace and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrosc. Lett.*, v.32, n.4, p.615-621, 1999.
66. CORREIA, P.R.M.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P.V. Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v.405, p.205-211, 2000.
67. BENCS, L.; SZAKÁCS, O.; KÁNTOR, T.; VARGA, I.; BOZSAI, G. Determination of chromium, molybdenum and vanadium dopants in bismuth tellurite optical crystals by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.55, p.883-891, 2000.
68. HOENIG, M.; CILISSEN, A. Performances and practical applications of simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry the case of the SIMAA 6000. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.52, p.1443-1449, 1997.

69. ATSUYA, I.; ITOH, K.; ARIU, K. Preconcentration by coprecipitation of lead and selenium with Ni/pyrrolidine dithiocarbamate complex and their simultaneous determination by internal standard atomic absorption spectrometry with the solid sampling technique. *Pure Appl. Chem.*, v.63, p.1221-1226, 1991.
70. RADZIUK, B.; ROMANOVA, N.P.; THOMASSEN, Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Commun.*, v.36, p.13-16, 1999.
71. GARBÓS, S.; WALCERZ, M.; BULSKA, E.; HULANICKI, A. Simultaneous determination of Se and As by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte concentration in a graphite furnace coated with zirconium. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.50, p.1669-1677, 1995.
72. MURPHY, J.; SCHLEMMER, G.; SHUTTLER, I.L.; JONES, P.; HILL, S.J. Simultaneous multi-element determination of hydride-forming elements by “in-atomiser trapping” electrothermal atomic absorption spectrometry on a iridium-coated graphite tube. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.14, p.1593-1600, 1999.
73. ELSAYED, M.; BJÖRN, E.; FRECH, W. Optimisation of operating parameters for simultaneous multi-element determination of antimony, arsenic, bismuth and selenium by hydride generation, graphite atomiser sequestration atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* v.15, p.697-703, 2000.

74. SU, P-G.; HUANG, S-D. Direct and simultaneous determination of copper and manganese in seawater with multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.53, p.699-708, 1998.

75. CHEN, C.Y.; DANADURAI, K.S.K.; HUANG, S.D. Direct and simultaneous determination of copper, manganese and molybdenum in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.16, p.404-408, 2001.

76. VOLYNSKY, A.B.; WENNRICH, R. Comparative efficiency of Pd, Rh and Ru modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of As, Se e In in a sodium sulfate matrix. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.16, p.179-187, 2001.

77. LIN, P.H.; DANADURAI, K.S.K; HUANG, S.D. Simultaneous determination of cobalt, nickel and copper in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometer and microcolumn preconcentration. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.16, p.409-412, 2001.

78. WAGNER, K.A.; BATCHELOR, J.D.; JONES, B.T. A Rowland circle, multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Spectrochim. Acta Pt B*, v.53, p.1805-1813, 1998.

79. HIRANO, Y.; NOMURA, Y.; YASUDA, K.; HIROKAWA, K. Direct analysis of whole-blood for trace elements by graphite furnace –atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, v.8, p.427-431, 1992.

80. IVERSEN, B.S.; PANAYI, A.; CAMBLOR, J.P.; SABBIONI, E. Simultaneous determination of cobalt and manganese in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. Method development using a simplex optimization approach. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.11, p.591-594, 1996.
81. HARNLY, J.M.; RADZIUK, B. Effect of furnace atomization temperatures on simultaneous multielement atomic-absorption measurement using a transversely-heated graphite atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.10, p.197-206, 1995.
82. MILLER-IHLI, N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.3, p.73-81, 1988.
83. BERGLUND, M.; BAXTER, D.C. Test of the generalized standard addition method and linearization algorithms for the direct, simultaneous, multi-element analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Mikrochim. Acta*, v.119, p.311-322, 1995.
84. OLIVEIRA, P.V.; OLIVIERA, E. Multielement electrothermal atomic absorption spectrometry: A study on direct and simultaneous determination of chromium and manganese in urine. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.371, p.909-914, 2001.

85. RESTA FILHO, V.A.; FERNANDES, K.G.; MORAES, M.; GOMES NETO, J.A. Simultaneous determination of As, Cu, Mn, Sb and Se in drinking water by GFAAS with transversely heated graphite atomizer and longitudinal zeeman-effect background correction. *At. Spectrosc*, v.23, p.8-11, 2002.

86. OLIVEIRA, A.P.; GOMES NETO, J.A.; MORAES, M.; LIMA, E.C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. *At. Spectrosc.*, v.23, p.39-43, 2002.

87. FERNANDES, K.G.; MORAES, M.; GOMES NETO, J.A.; NOBREGA, J.A.; OLIVEIRA, P.V. Evaluation and application of bismuth as a internal standard for the determination of lead in wines by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*, v.127, p.157-162, 2002.