

ANA CRISTINA VILLAFRANCA

Avaliação da espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS) para determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em álcool combustível e óleo diesel

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Mercedes de Moraes**

Araraquara

2004

ANA CRISTINA VILLAFRANCA

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

Araraquara, 02 de dezembro de 2004.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a MERCEDES DE MORAES (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof^a. Dr^a SOLANGE CADORE
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas

Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ KRUG
Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) – USP, Piracicaba

Prof. Dr. JOAQUIM DE ARAUJO NOBREGA
Departamento de Química – UFSCar, São Carlos

DADOS CURRICULARES

ANA CRISTINA VILLAFRANCA

1. Dados pessoais

- 1.1. Nascimento: 09 de abril de 1971.
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira.
- 1.3. Naturalidade: São Caetano do Sul.
- 1.4. Estado Civil: Divorciada.
- 1.5. Filiação: Pai: Rubens Villafranca
 Mãe: Maria Candelária Villafranca
- 1.6. Profissão: Química.
- 1.7. Documento de Identidade: 19.650.651-7.
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 158.539.798-92
- 1.9. Endereço: Rua Imaculada Conceição, 2395
 Santana, Araraquara, SP.
- 1.10. Endereço Profissional: Rua Prof. Franscisco Degni, s/n,
 Quitandinha, Araraquara, SP.

2. Formação acadêmica

- 2.1. Bacharelado em Química. Curso de graduação concluído em 06/12/1997, no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.
- 2.2. Licenciatura em Química. Curso de graduação concluído em 07/12/2002, no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

- 2.3. Mestrado em Química obtido no Instituto de Química da UNESP, com a apresentação da dissertação “Construção, Estudo do Comportamento e Aplicação Físico-Química do Eletrodo Pt|Hg|Hg₂(C₂O₄)|Grafite, em meio de NaClO₄ e NaNO₃”, em 06/02/2001.
- 2.4. Doutorado em Química obtido no Instituto de Química da UNESP, com a apresentação da tese “Avaliação da espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS) para determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em álcool combustível e óleo diesel”, em 02/12/2004.

3. Comunicações científicas

- 3.1. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; MOLINA, M. Construção e investigação do sensor potenciométrico Hg|Hg₂(C₂O₄), imobilizado em matriz de grafite. In: VI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, p. 35, 1994, Guaratinguetá – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1994.
- 3.2. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; MOLINA, M. Estimativa da constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso, através de medidas potenciométricas, em meio aquoso. In: VIII ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, p. 126, 1995, Belo Horizonte – MG. *Resumos ...*, Minas Gerais, 1995.
- 3.3. MORAES, M.; MOLINA, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; CARLONI FILHO, J.; PERES, A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; GONÇALVES, M. A. Linha de pesquisa: Eletrodos sensíveis a carboxilatos: construção e aplicação. In: XI ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, p. 11, 1995, Araraquara – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1995.

- 3.4. MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; MORAES, M.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, H. R.; SANTOS, N. C.; SILVA, A. F. S.; MARQUES, R. N.; CARLONI FILHO, J.; PERES, A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; GONÇALVES, M. A. Linha de pesquisa: Compostos de coordenação: equilíbrios de complexos metálicos em solução e aplicações analíticas. In: XI ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, p. 12, 1995, Araraquara – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1995.
- 3.5. CARLONI FILHO, J.; GOMES, L. A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M. Estimativa da constante do produto de solubilidade do malonato mercuroso, através de medidas potenciométricas. In: XI ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, p. 41, 1995, Araraquara – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1995.
- 3.6. VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; CARLONI FILHO, J.; PEZZA, H. R. Comportamento da constante do produto de solubilidade do acetato mercuroso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: 43^a. JORNADA FARMACÊUTICA INTERNACIONAL DA UNESP, p. J1, 1996, Araraquara – SP. *Anais...* São Paulo, 1996.
- 3.7. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; PEZZA, L. Utilização do eletrodo de segunda espécie, sensível a benzoato, visando a determinação da constante termodinâmica do produto de solubilidade do benzoato mercuroso, em meio aquoso. In: VIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, p. 36, 1996, Guaratinguetá - SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1996.

- 3.8. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, p. 208-210, 1996, São Carlos – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1996.
- 3.9. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; PERES, A. M.; CARLONI FILHO, J. Aplicação do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato para determinação de coeficientes de atividade iônica individuais, em meio aquoso, In: IX ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, p. 91, 1997, São Carlos – SP. *Resumos ...* São Paulo, 1997.
- 3.10. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; PERES, A. M.; CAVALHEIRO, A. C. V. Determinação da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do salicilato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, p. 19, 1997, São Carlos – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1997.
- 3.11. PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; CAVALHEIRO, A. C. V.; CARLONI FILHO, J. Construção e investigação do eletrodo de segunda espécie em matriz de grafite, sensível ao íon citrato. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, p. 89, 1997, São Carlos – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1997.

- 3.12. PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; CAVALHEIRO, A. C. V.; CARLONI FILHO, J. Construção e caracterização de eletrodo de segunda espécie, na forma de pastilha prensada, em matriz de grafite, sensível ao íon tartarato. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, p. 90, 1997, São Carlos - SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1997.
- 3.13. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Determinação da constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: IX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, p. 48, 1997, Ilha Solteira – SP. *Resumos ...*, São Paulo, 1997.
- 3.14. FURTADO, C. H. F.; CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. Estudo de interferentes na resposta do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato, em meio aquoso. In: 21^a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, QA-076, 1998, Poços de Caldas – MG. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 1998.
- 3.15. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Influência do meio iônico nos coeficientes de atividade do íon oxalato e no tempo de uso sobre a sensibilidade do eletrodo Pt|Hg|Hg₂C₂O₄|Grafite. In: 24^a REUNIÃO ANUAL DA SBQ, EQ-052, 2001, Poços de Caldas - MG. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 2001.
- 3.16. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Avaliação e caracterização da pastilha sensora de um eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato. In: 11^o. ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, EQ-21, 2001, Campinas - SP. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 2001.

- 3.17. GARBELLINI, G. S.; VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.. Construção e avaliação do eletrodo de grafite, sensível ao íon oxalato, em meio de NaNO_3 e NaClO_4 . In: 32ª. SEMANA DA QUÍMICA, 2002, Araraquara - SP. *Resumos ...*, 2002. (CD CARD)
- 3.18. GARBELLINI, G. S.; VILLAFRANCA, A. C.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Procedimentos para decomposição de amostras de óleo diesel comum e mapeamento da temperatura de um bloco digestor. In: 32ª. SEMANA DA QUÍMICA, 2002, Araraquara - SP. *Resumos ...*, 2002. (CD CARD)
- 3.19. VILLAFRANCA, A. C.; GARBELLINI, G. S.; PEZZA, L.; MORAES, M. Influência da força iônica na resposta do sensor, à base de pastilha de grafite, sensível a oxalato. In: 13º. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2002, Araraquara - SP. *Anais ...*, 2002. (CD-ROM)
- 3.20. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; NEIRA, J. Mejoramiento del método TS-FF-AAS para la determinación de Cd, Cu y Pb empleando la multiconmutación. In: 12º. ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 2003, São Luís - MA. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 2003. (CD-ROM)
- 3.21. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; NEIRA, J. Avaliação de alguns parâmetros do sistema TS-FF-AAS para determinação de Cd. In: 27ª. REUNIÃO ANUAL DA SBQ / 26º. CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, QA-261, 2004, Salvador - BA. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 2004.
- 3.22. AZEVEDO, R. C.; VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A. Comparação entre tubos metálico e cerâmico utilizando TS-FF-AAS. In: 27ª. REUNIÃO ANUAL DA SBQ / 26º. CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, QA-258, 2004, Salvador - BA. *Resumos ...*, São Paulo, SBQ, 2004.

- 3.23. LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M. Method development for determination of tin by thermospray flame furnace AAS. In: Eighth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2004, Paraty - RJ. *Resumos ...*, 2004. (CD-ROM)
- 3.24. POLLO, F.; VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M. Determinação de Cu em álcool etílico hidratado combustível utilizando o sistema TS-FF-AAS. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2004, Ilha Solteira – SP. *Resumos ...*, 2004. (CD-ROM)

4. Publicação em periódicos especializados

- 4.1. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; PERES, A. M.; VILLAFRANCA, A. C. e CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v. 21, p. 133-140, 1996.
- 4.2. FERREIRA, V. J. F.; CAVALHEIRO, A. C. V.; FAGNANI, E.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. An electrode of the second kind for aspirin determination in tablet formulations. *Anal. Sciences*, v. 15, p. 249-253, 1999.
- 4.3. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Construção e aplicação físico-química de um eletrodo de segunda espécie, sensível ao íon oxalato, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v. 25, p. 123-135, 2000.
- 4.4. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; PEZZA, L. Avaliação e caracterização da pastilha sensora de um eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato, *Ecl. Quim.*, v. 28, n. 1, p. 85-90, 2003.

- 4.5. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; NEIRA, J. Y. Mejoramiento del método TS-FF-AAS para la determinación de Cd, Cu y Pb empleando la multiconmutación, *Quim. Nova*. (em fase de redação)
- 4.6. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; NEIRA, J. Y. Avaliação de alguns parâmetros do sistema TS-FF-AAS para determinação de Cd, *Ecl. Quim.* (em fase de redação)
- 4.7. LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M. Comparative study for ceramic and metallic tubes in TS-FF-AAS for determination of tin, *Anal. Bioanal. Chem.* (em fase de redação)
- 4.8. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in fuel ethanol by thermospray flame furnace AAS, *J. Anal. At. Spectrom.*, . (em fase de redação)
- 4.9. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M. Determination of copper, and lead in diesel oil by thermospray flame furnace AAS, *Anal. Bioanal. Chem.* (em fase de redação)

A Deus por ter me dado coragem, perseverança e saúde para concluir este trabalho.

Aos meus pais Rubens e Maria, aos meus irmãos Luciana e Vítor

e aos meus sobrinhos Carolina e Felipe

pelo amor, dedicação, incentivo e apoio em todas as situações em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Mercedes de Moraes, minha “mãe científica”, pela orientação, amizade e paciência durante estes 10 anos de convivência, além do exemplo de caráter pessoal e profissional. E também pela oportunidade do estágio-docência.

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela convivência e pelas idéias que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Aos meus companheiros do Grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA), pela convivência, incentivo, idéias, discussões e risadas durante estes anos.

Aos Profs. Drs. Massao Ionashiro e Ana Rita de Araújo Nogueira pelas contribuições dadas a este trabalho no Exame Geral de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Fernando Luís Fertonani pela oportunidade do estágio-docência.

À Prof^ª. Dr^ª. Raquel Fernandes Pupo Nogueira pelas análises de carbono orgânico total (TOC).

Ao Prof. Dr. Harald Berndt pela doação do tubo de Inconel[®] e dos capilares cerâmicos para a montagem do sistema TS-FF-AAS.

Ao Sr. Nilton Roberto Bigotte (Coordenador – SENAI/Araraquara) e Sr. José Luís Pereira (Instrutor – SENAI/Araraquara) pelo desenvolvimento e fixação do suporte para o tubo de Inconel[®] sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 Perkin Elmer.

À Prof^ª. Dr^ª. Hideko Yamanaka, ao Doutorando Ricardo Cambiaghi Azevedo e à Mestranda Vanessa Pezza pelo uso das máquinas fotográficas digitais.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega por apresentar o Prof. Dr. José Yamil Neira H. e pela análise do projeto Capes/PDEE.

Ao Prof. Dr. José Yamil Neira H. pela oportunidade de estágio no Departamento de Análisis Instrumental da Facultad de Farmácia, da Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

A todos do Departamento de Análisis Instrumental da Facultad de Farmácia, da Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Aos meus companheiros de pensão em Concepción, Chile.

À Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi pelo uso da mufla e do laboratório do LIEC, pelo seminário sobre técnicas de caracterização proferido ao GEA, pelas discussões e idéias, e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior e ao Dr. Laudemir Carlos Varanda pelo uso do termômetro 51 K/J Thermometer Fluke para as medidas de temperatura dos tubos cerâmico e metálico.

Aos docentes, funcionários e alunos do Departamento de Química Analítica pela amizade, auxílio e risadas durante estes anos.

Às funcionárias da Seção de Pós-graduação do Instituto de Química pelo amparo e dedicação durante o curso de doutorado.

Às funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas e revisão das referências bibliográficas.

À República Juquiri e a todos os juquirianos pela acolhida, pelo carinho e amizade, em especial meus atuais companheiros: Pre, Zé, Meyer, Mininão, Dengue, Bernardo, Marco e César. Simplesmente “a n^o. 1”.

À República Pandora e todas as pandoretas por me fazer sentir em casa. *“Uma vez Pandora, sempre Pandora ...”*.

A todos os meus amigos, sem citar nomes para não correr o risco de esquecer alguém, obrigada pelo carinho e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES e ao Programa de Estágio no Exterior (PDEE) pelas bolsas concedidas.

À FINEP/MCT e ANP pela concessão de auxílio financeiro no projeto CTPETRO.

“O maior obstáculo para a descoberta não é ignorância, mas sim a ilusão do conhecimento.”

Daniel J. Boorstin

“O acaso só favorece a mente preparada.”

Louis Pasteur

“A ciência é a procura da verdade, não é um jogo no qual uma pessoa tenta derrubar seus oponentes, prejudicar outras pessoas...”

Linus Pauling

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

“Amigos e inimigos estão, amiúde, em posições trocadas. Uns nos querem mal, e fazem-nos bem. Outros nos almejam o bem, e nos trazem o mal.”

Rui Barbosa

RESUMO

A espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS do inglês: *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) é considerada simples e de interface entre cromatografia líquida de alta eficiência, ou análise por injeção em fluxo, com a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A automatização, parcial ou total, de sistemas de análise permite o processamento de um grande número de amostras, diminuindo o tempo de análise, reduzindo etapas de manipulação, consumo de reagentes e amostras e o volume de descarte. Foram estudados alguns parâmetros que tem influência no desempenho e na sensibilidade dos sistemas TS-FF-AAS e Multicomutação-TS-FF-AAS, tais como: a válvula de injeção de amostra e o volume injetado, as vazões de reagentes, amostras e carregadores, o tipo de carregador e de tubo utilizado. Com o sistema TS-FF-AAS foram obtidas as curvas analíticas em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} , nos tubos cerâmico e metálico, com as seguintes concentrações características: cádmio (Cd) 0,605 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,736 $\mu\text{g L}^{-1}$, chumbo (Pb) 2,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 59,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, cobre (Cu) 8,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 15,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, e zinco (Zn) 0,673 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,936 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para as curvas analíticas em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) 1+1 (v/v) em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} , nos tubos cerâmico e metálico, as seguintes concentrações características foram obtidas: cádmio (Cd) 0,462 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,804 $\mu\text{g L}^{-1}$, chumbo (Pb) 13,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 60,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, cobre (Cu) 33,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 30,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, e zinco (Zn) 0,513 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,585 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para as emulsões de 0,5 g de óleo diesel, 5,0 g de Triton X100 com volumes finais de 50 mL em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} foram obtidas curvas analíticas com as seguintes concentrações características: Pb 17,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 28,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Cu 10,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 27,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi possível determinar Zn em AEHC (37, 6 $\mu\text{g kg}^{-1}$) com um coeficiente de variação de 8,15%. Comparando-se as

concentrações características de cada elemento utilizando as técnicas FAAS e TS-FF-AAS em meio de HNO_3 1% (v/v) observa-se o aumento do poder de detecção, principalmente quando é utilizado o tubo cerâmico como cela de atomização. Estes aumentos variam de cerca de 5 vezes maior para o Cu no tubo metálico e de 175 vezes maior para o Pb em tubo cerâmico. O maior aumento da sensibilidade utilizando o tubo cerâmico pode ser devido ao processo de pré-concentração causado pela sua não isoterminia e /ou a reações de superfície que podem favorecer os processos de nebulização e atomização. Nos testes de adição e recuperação em meio de HNO_3 1% (v/v) a maioria dos resultados forneceu uma recuperação entre 80 e 120% para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn. O baixo consumo de reagentes e a menor produção de descartes também são vantagens do sistema TS-FF-AAS.

Palavras-chave: TS-FF-AAS; nebulização térmica; álcool combustível; óleo diesel.

ABSTRACT

Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) is considered simple and of interface among of high performance liquid chromatography and flow injection analysis with the flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The automation of analysis systems allows the processing of a great number of samples, decreasing the time of analysis, reducing manipulation stages, chemicals and samples consumption and the volume waste. Some parameters were studied that have influence in the performance and in the sensibility of the TS-FF-AAS and Multicomutation-TS-FF-AAS systems, such as: the valve of sample injection and the injected volume, the chemical flow, samples and carriers, the type of the carriers and of used tube. With the system TS-FF-AAS were obtained the analytical curves in HNO_3 0.14 mol L^{-1} , in the ceramic and metallic tubes, with the following characteristics concentrations: cadmium (Cd) $0.605 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.736 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, lead (Pb) $2.57 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $59.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, copper (Cu) $8.35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $15.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, and zinc (Zn) $0.673 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.936 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. For the analytical curves in fuel hydrated ethyl alcohol 1+1 (v/v) in HNO_3 0.144 mol L^{-1} , in the ceramic and metallic tubes, the following characteristics concentrations were obtained: cadmium (Cd) $0.462 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.804 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, lead (Pb) $13.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $60.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, copper (Cu) $33.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $30.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, and zinc (Zn) $0.513 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.585 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. For the 0.5 g emulsions of diesel, 5.0 g of Triton X100 with final volumes of 50 mL in HNO_3 0.144 mol L^{-1} were obtained analytical curves with the following characteristics concentrations: copper (Cu) $10.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $27.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and; Pb $17.9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $28.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. It was possible to determine Zn in AEHC ($37.6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) with a coefficient of variation of 8.15%. Being compared the characteristic concentrations of each element using technical FAAS and TS-FF-AAS in HNO_3 1% (v/v) the increase of the detection power is observed, mainly when the

ceramic tube is used as atomization cell. These increases vary of about 5 times for the Cu in the metallic tube and of 175 times for Pb in ceramic tube. The largest increase of the sensibility using the ceramic tube can be due to the preconcentration process caused by yours non isothermal and/or to surface reactions that can favor the nebulization and atomization processes. In the addition-recovery experiments in HNO₃ 1% (v/v) most of the results supplied a recovery between 80 and 120% for the elements Cd, Cu, Pb and Zn. The low reagentes consumption and the smallest production of it waste they are also advantages of the system TS-FF-AAS

Keywords: TS-FF-AAS; thermospray; fuel ethanol; diesel oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Processo de destilação fracionada primária.....	28
Figura 2: Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC): Componente de mistura da Gasolina C.....	33
Figura 3: Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC): Utilizado nos motores dos veículos à álcool.	33
Figura 4: Arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS.	44
Figura 5: Primeira montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100...	54
Figura 6: Suporte, capilares, tubo de Inconel® e queimador do equipamento AAnalyst 100.	55
Figura 7: Segunda montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100..	55
Figura 8: Injeção discreta de amostra através de uma válvula Rheodyne TPMV utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.....	58
Figura 9: Arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS utilizado.....	60
Figura 10: Arranjo esquemático do sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	60
Figura 11: Introdução dos reagentes e amostras e geração do sinal analítico no sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	61
Figura 12: Sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	62
Figura 13: Arranjo esquemático do sistema Multicomutação-TS-FF-AAS com as válvulas acionadas..	64
Figura 14: Sistema Multicomutação-TS-FF-AAS utilizado para obtenção das curvas analíticas.	64
Figura 15: Terceira montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100.	66
Figura 16: Sistema de aquisição de dados acoplado ao AAnalyst 100.	68
Figura 17: Curva analítica de cobre.	69
Figura 18: Curva analítica de cobre.	70
Figura 19: Curva analítica de cobre.	70
Figura 20: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Cd utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.	72
Figura 21: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Cu utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.	72
Figura 22: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Pb utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.	73
Figura 23: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Zn utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.	73
Figura 24: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Cd.....	75
Figura 25: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Cu.....	76
Figura 26: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Pb.....	76
Figura 27: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Zn.	77

Figura 28: Comparação da sensibilidade de 50 µL de Cd por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.	78
Figura 29: Comparação da sensibilidade de 50 µL de Cu por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.	79
Figura 30: Comparação da sensibilidade de 50 µL de Pb por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.	80
Figura 31: Comparação da sensibilidade de 50 µL de Zn por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.	80
Figura 32: Influência da vazão e do carregador no sinal analítico de Cd utilizando o sistema TS-FF-AAS.....	81
Figura 33: Curva analítica para Cd utilizando o sistema TS-FF-AAS.....	82
Figura 34: Curva analítica para Cu utilizando o sistema TS-FF-AAS.....	82
Figura 35: Curva analítica para Pb utilizando o sistema TS-FF-AAS.	83
Figura 36: Curva analítica para Zn utilizando o sistema TS-FF-AAS.	83
Figura 37: Influência do tempo de abertura da válvula solenóide na intensidade do sinal analítico para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	84
Figura 38: Influência do tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + HNO ₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	85
Figura 39: Influência do tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + MeOH utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	86
Figura 40: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + MeOH + HNO ₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	86
Figura 41: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + EtOH utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	87
Figura 42: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + EtOH + HNO ₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	87
Figura 43: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + Triton X 100 utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	88
Figura 44: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + Triton X 100 + HNO ₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	88
Figura 45: Curva analítica para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	89
Figura 46: Repetibilidade das medidas para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	90
Figura 47: Curva analítica para Cu utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	90
Figura 48: Repetibilidade das medidas para Cu utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	91
Figura 49: Curva analítica para Pb utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.	91
Figura 50: Repetibilidade das medidas para Pb utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.....	92

Figura 51: Correlação entre as absorvâncias do espectrômetro AAnalyst 100 e os sinais do software MQDOS	94
Figura 52: Influência da vazão da amostra no sinal analítico de Cd utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	95
Figura 53: Curvas analíticas de Cd em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	96
Figura 54: Curvas analíticas de Cd na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	96
Figura 55: Curvas analíticas de Cd na amostra de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	99
Figura 56: Equações ajustadas às curvas analíticas de Cd.	100
Figura 57: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Cd.	102
Figura 58: Influência da vazão da amostra no sinal analítico de Cu utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	103
Figura 59: Curvas analíticas de Cu em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	104
Figura 60: Curvas analíticas de Cu na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	104
Figura 61: Curvas analíticas de Cu na amostra de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	105
Figura 62: Equações ajustadas às curvas analíticas de Cu	106
Figura 63: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Cu.	109
Figura 64: Curvas analíticas de Pb em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	110
Figura 65: Curvas analíticas de Pb na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	111
Figura 66: Curvas analíticas de Pb na amostra de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	111
Figura 67: Equações ajustadas às curvas analíticas de Pb.	112
Figura 68: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Pb.	115
Figura 69: Curvas analíticas de Zn em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.	116
Figura 70: Curvas analíticas de Zn na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	117
Figura 71: Curvas analíticas de Zn nas amostras de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.	117
Figura 72: Equações ajustadas às curvas analíticas de Zn.	118
Figura 73: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Zn.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de tipos de combustíveis.	26
Tabela 2: Pontos positivos e negativos do PROÁLCOOL	29
Tabela 3: Concentração máxima permitida de contaminantes inorgânicos em óleo diesel e álcool etílico.	35
Tabela 4: Concentração, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, de metais em álcool combustível obtidos por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)	39
Tabela 5: Principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas.	40
Tabela 6: Parâmetros analíticos para sistema Multicomutação- TS-FF-AAS.	92
Tabela 7: Características analíticas para a determinação de Cd, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.	101
Tabela 8: Características analíticas para a determinação de Cu, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.	108
Tabela 9: Características analíticas para a determinação de Pb, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.	114
Tabela 10: Características analíticas para a determinação de Zn, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.	119
Tabela 11: Concentrações características ($\mu\text{g L}^{-1}$) de cada elemento utilizando as técnicas FAAS e TS-FF-AAS e comparação do poder de detecção.	121
Tabela 12: Resultado dos testes de adição e recuperação de Cd, Cu, Pb e Zn em AEHC e Cu e Pb em óleo diesel, empregando os tubos cerâmico e metálico por TS-FF-AAS.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível

AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível

AFS – Espectrometria de Fluorescência Atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*

ANP – Agência Nacional de Petróleo

ATAAS – *Atom-trapping Atomic Absorption Spectrometry*.

BIFF-AAS – *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.

CENAL – Comissão Executiva Nacional do Álcool

C₀ – Concentração Característica, mg L⁻¹ ou µg L⁻¹.

CONAL – Conselho Nacional do Álcool

CTPETRO – Plano Nacional de Ciência e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

DNC – Departamento Nacional de Combustíveis

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FIA – Análise por Injeção em Fluxo, do inglês *Flow Injection Analysis*

FNDCT – Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

ICP-MS – Espectrometria de Massas em Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Acoplado Indutivamente,
do inglês *Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry*

ID – Diluição Isotópica, do inglês *Isotopic Dilution*

LD – limite de detecção

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia

m_0 – Massa Característica, ng ou pg.

PEEK – poli-éter-éter-cetona, do inglês *polyetheretherketone*

PIB – Produto Interno Bruto

PTFE – Politetrafluoretileno, TEFLON[®].

RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*.

TRITON X100 – t-octil-fenóxi-etóxi-etanol.

TS-FF-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Nebulização Térmica em
Tubo Aquecido em Chama, do inglês *Thermospray Flame Furnace
Atomic Absorption Spectrometry*.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	26
1. ASPECTOS GERAIS DOS COMBUSTÍVEIS	26
1.1. Óleo Diesel.....	27
1.2. Álcool	29
2. ANÁLISE DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM COMBUSTÍVEIS	34
II. OBJETIVOS	48
III. MATERIAIS E MÉTODOS	49
1. INSTRUMENTOS E ACESSÓRIOS.....	49
1.1. Experimentos iniciais	49
1.2. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).....	49
1.3. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.	50
2. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS	51
2.1. Experimentos iniciais	51
2.2. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).....	51
2.3. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.	52
3. EXPERIMENTOS INICIAIS	53
4. ESTÁGIO NO DEPARTAMENTO DE ANALISIS INSTRUMENTAL DA FACULTAD DE FARMÁCIA DA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN, CONCEPCIÓN, CHILE (DE MARÇO A JUNHO DE 2003).	57
5. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E ÓLEO DIESEL.	65
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
1. EXPERIMENTOS INICIAIS	69
2. ESTÁGIO NO DEPARTAMENTO DE ANALISIS INSTRUMENTAL DA FACULTAD DE FARMÁCIA DA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN, CONCEPCIÓN, CHILE (DE MARÇO A JUNHO DE 2003).	71
3. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E ÓLEO DIESEL.	93
3.1. Cádmio.....	95
3.2. Cobre	103
3.3. Chumbo.....	110
3.4. Zinco	116
V. CONCLUSÕES	123
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS	126
VII. REFERÊNCIAS.....	127
ANEXO A	133
ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO	134

I. INTRODUÇÃO

1. Aspectos Gerais dos Combustíveis

O termo combustível pode ser definido como: “matéria capaz de queimar ao contato com o oxigênio ou com o gás que contenha oxigênio, produzindo uma quantidade de calor utilizável” (INSTITUTO,1983).

Podemos classificar os combustíveis de acordo com a Tabela 1

Tabela 1: Classificação de tipos de combustíveis.

Sólidos		Líquidos		Gasosos	
Naturais	Artificiais	Naturais	Artificiais	Naturais	Artificiais
Madeira Turfa Linhito Antracito Hulha	Carvão vegetal Coque de carvão Coque de petróleo Briquetes	Petróleos Óleo de xisto	Derivados de petróleo Alcatrão Álcool	Gases naturais - Metano	Hidrogênio Butano Propano Gás de coqueria Gás de óleo Gás de alto forno
Resíduos de fabricação e de extração		Combustíveis coloidais			

Dentre todos estes os mais utilizados pelo homem são os provenientes do petróleo tais como os gases naturais, a gasolina e o óleo diesel, e o álcool vindo da cana-de-açúcar.

1.1. Óleo Diesel

Combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, o óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo) (ÓLEO, 2002).

Existem três tipos de diesel comercializados no Brasil (PETROBRÁS, 2002):

- Diesel Comum: Amplamente empregado como combustível nos motores à explosão de máquinas, veículos pesados, etc. (ciclo diesel); também utilizado como combustível industrial e para geração de energia elétrica.
- Diesel Metropolitano: Combustível automotivo com especificações mais rigorosas quanto ao teor de enxofre, para uso no transporte urbano, conforme as exigências ambientais.
- Diesel Marítimo: Combustível para embarcações leves, atendendo especificações mais rígidas (ex: ponto de fulgor).

O derivado de petróleo que é obtido em maior quantidade através da destilação fracionada primária (Figura 1) é o óleo diesel.

A torre de fracionamento contém certo número de "pratos" com borbulhadores, dispostos horizontalmente, em toda a altura. O petróleo bruto é aquecido e penetra na torre de fracionamento. Os pratos mais altos, à medida que se aproximam da parte superior da torre, vão ficando mais frios. Os vapores, ao se elevarem, condensam-se nos pratos correspondentes à temperatura de condensação. Assim, são obtidas as frações depositadas sob a forma de gasolina, de querosene e de óleo diesel, sujeitas, ainda, a serem processadas e tratadas, cada uma por sua vez. As frações de ponto de ebulição mais elevado são retiradas pelo fundo da torre, na forma de óleo combustível ou de cru reduzido.

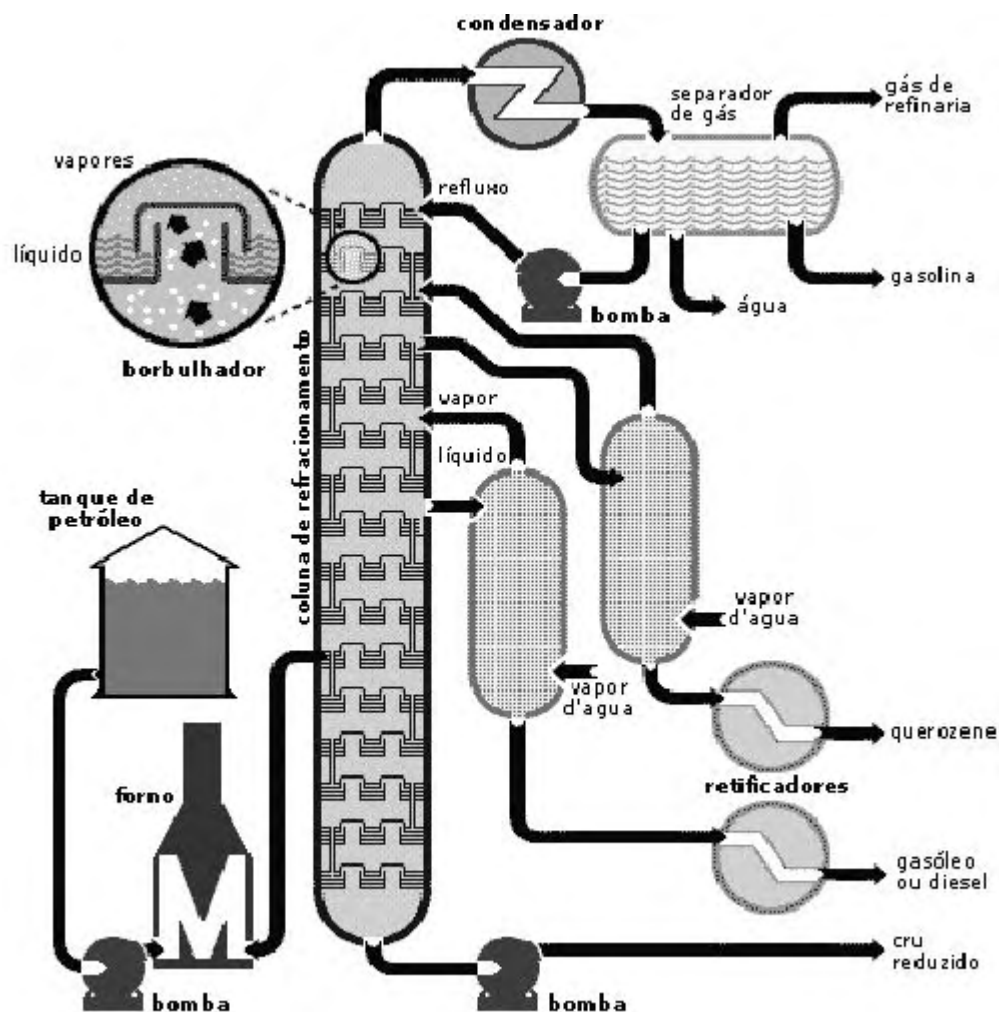


Figura 1: Processo de destilação fracionada primária.

1.2. Álcool

Em 1975 foi criado pelo Governo Federal o PROÁLCOOL que se tratava de um programa de incentivo à produção e uso do álcool como combustível em substituição à gasolina .

Em menos de cinco anos a produção de pouco mais de 300 milhões de litros ultrapassou a cifra de 11 bilhões de litros, caracterizando o PROÁLCOOL (1998) como o maior programa de energia renovável já estabelecido em termos mundiais, economizando mais de US\$ 30 bilhões em divisas.

Podemos destacar alguns pontos positivos e negativos da implantação deste programa no país, que podem ser observados na Tabela 2 (PROÁLCOOL, 2002).

Tabela 2: Pontos positivos e negativos do PROÁLCOOL (PROÁLCOOL, 2002)

Pontos positivos	Pontos negativos
• Grande potencial de produção, proporcionado por fatores climáticos • Diminuição da dependência do petróleo • Diminuição dos volumes financeiros das importações • Colocaria na ativa pesquisadores da área	▪ Fonte primária dominante: cana-de-açúcar (outras fontes: eucalipto e mandioca) ▪ Cultivo da cana reafirma o modelo de exploração do tipo <i>plantation</i>, prejudicial ao solo ▪ Prejuízo de R\$0,00965/litro de combustível vendido e R\$1,3 bilhões/ano para o Proálcool ▪ Mão-de-obra empregada nas fazendas e usinas de cana é constituída de homens, mulheres e crianças, os bóias-frias, que são remunerados por tarefas, obrigando a jornadas extenuantes de trabalho

O mercado sucroalcooleiro movimenta cerca de 12,7 bilhões por ano, com faturamentos diretos e indiretos, o que corresponde a 2,3% do PIB brasileiro. Este setor faz do Brasil o maior produtor mundial de açúcar de cana e o único do país do mundo a implantar em larga escala um combustível alternativo ao petróleo. Hoje, o álcool é reconhecido mundialmente pelas suas vantagens ambientais, sociais e

econômicas, e os países do 1º mundo já estão interessados em nossa tecnologia. Na safra 99/2000 foram produzidas 315 milhões de toneladas de cana, gerando 20 milhões de toneladas de açúcar e 12,8 bilhões de litros de álcool. O parque sucroalcooleiro nacional possui 308 indústrias em atividade, sendo 81 destilarias autônomas e 227 usinas de açúcar/álcool. Para se ter uma idéia do potencial deste mercado, basta citar que o volume previsto para a aquisição de produtos/insumos e contratação de serviços para este ano ultrapassa a expressiva soma de R\$ 3 bilhões. Sem dúvidas, um mercado significativo (JORNAL, 2000).

O álcool etílico pode ser produzido por via (PRODUÇÃO, 1998):

A) Destilação

É usada em regiões vinícolas para controlar o preço de algumas safras de vinho. Quando há produção excessiva de vinho, destila-se uma parte (produzindo álcool) para controlar o preço do vinho.

B) Sintética

Utilizada nas indústrias petroquímicas, onde o etanol é obtido a partir de gases de petróleo e de hidrocarbonetos não saturados como o etano e o etino. Só é viável em países que possuem uma indústria petroquímica avançada.

C) Fermentação

É a forma mais viável de produção de álcool no Brasil devido à tradição na produção de açúcar e ao grande número de matérias-primas naturais existentes no país, e possui três etapas:

1. Preparação do substrato

É o tratamento da matéria-prima para que dela sejam extraídos os açúcares fermentáveis (açúcares prontos para a fermentação).

As matérias-primas podem ser:

- Diretamente fermentáveis (não necessitam de conversão prévia dos carboidratos para a fermentação). Exemplos: glicose - polpa de frutas, frutose - polpa de frutas, sacarose - cana, beterraba e sorgo sacarino.
- Indiretamente fermentáveis (necessitam de conversão prévia dos carboidratos). Exemplos: amido - mandioca, batata-doce, milho, cereais, babaçu, batata inglesa, celulose - madeira, bagaço da cana, palha de arroz, casca de amendoim, sabugo de milho, etc.

Cada matéria-prima tem um processo peculiar de extração dos açúcares. Nas indiretamente fermentáveis é feita a conversão ou sacarificação do substrato (transformação do amido ou celulose em açúcares fermentáveis), que pode ser química ou biológica. Isso é necessário porque os agentes de fermentação não possuem enzimas amilolíticas.

2. Correção do Mosto

Mosto é o substrato pronto para ser fermentado.

Conhecendo as propriedades fisiológicas dos agentes de fermentação alcoólica (levedos), podemos adicionar ao mosto nutrientes anti-sépticos, além de fornecer temperatura e pH adequados para que a fermentação seja mais rápida e regular.

3. Fermentação

Nas 6 h iniciais, ocorre a multiplicação da levedura e pequena elevação da temperatura. Nas 10 h seguintes, há um intenso desprendimento de gás carbônico, maior elevação da temperatura, diminuição da densidade e aumento no percentual de álcool. Nas últimas 6 h, o desprendimento de gás carbônico e a temperatura diminuem.

Deve ser feito um controle sistemático da fermentação porque os riscos de contaminação são elevados.

Além do álcool etílico, diversos outros produtos são gerados na fermentação como, por exemplo, dióxido de carbono, álcoois superiores, glicerina, ácido lático, cetonas e gás sulfídrico.

Após a fermentação, os substratos açucarados denominam-se vinhos e são constituídos por substâncias sólidas, líquidas e gasosas. Dessa mistura separa-se o álcool por destilação. Neste processo, transforma-se a substância mais volátil de um sólido ou de um líquido em vapor, para em seguida condensá-la e resfriá-la. O sistema de destilação pode ser contínuo ou intermitente, toda a produção de álcool industrial é feita por destilação em sistema contínuo.

Para produzir 1 L de álcool são produzidos 12 L de vinhoto, que consiste no resíduo da destilação (VINHOTO, 2002).

Muitas destilarias lançam o vinhoto em rios e lagos, provocando desequilíbrio ecológico nos ecossistemas dulcícolas. Por esse motivo, severas restrições são feitas pela Secretaria do Meio Ambiente. O Conselho Nacional do Álcool (CONAL) e a Comissão Executiva Nacional do Álcool (CENAL) impõem durante a aprovação dos projetos que cada destilaria, ao se instalar, processe adequadamente o vinhoto.

No Brasil, o vinhoto tem sido usado como fertilizante, aumentando a produtividade e o tempo de vida dos canaviais. No entanto, tem-se questionado sobre a possibilidade de contaminação dos lençóis subterrâneos em regiões de solos muito permeáveis.

Em vista dos riscos ecológicos, é preciso que se faça um estudo mais profundo sobre o processamento e a utilização do vinhoto (ETAPAS, 2002; VINHOTO, 2002).

Os números do setor da safra centro/sul 2000/2001 e norte/nordeste 1999/2000 são os seguintes (JORNAL, 2000):

PRODUÇÃO ÁLCOOL ANIDRO (EM LITROS)

CENTRO/SUL.....	4.696.270.640
NORTE/ NORDESTE.....	846.736.426
BRASIL.....	5.543.007.066
SÃO PAULO.....	3.454.549.881

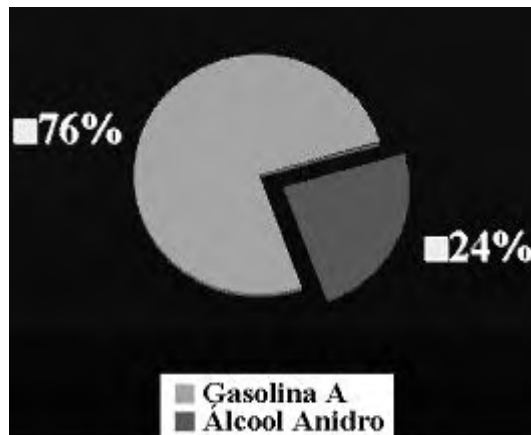


Figura 2: Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC): Componente de mistura da Gasolina C.

PRODUÇÃO DE ÁLCOOL HIDRATADO (EM LITROS)

CENTRO/SUL.....	4.185.688.867
NORTE/ NORDESTE.....	766.282.233
BRASIL.....	4.951.971.100
SÃO PAULO.....	2.822.978.749

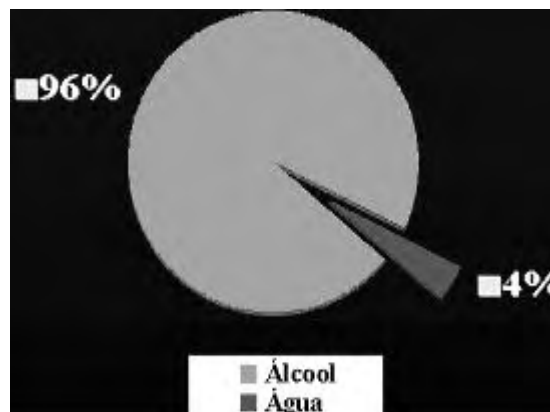


Figura 3: Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC): Utilizado nos motores dos veículos à álcool.

2. Análise de contaminantes inorgânicos em combustíveis

Como resultado dos investimentos realizados para o desenvolvimento da indústria do petróleo, o Brasil tem vencido os grandes desafios do setor, desde os tempos em que se afirmava que neste país não havia petróleo. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para produção em águas profundas - que colocaram o país em privilegiada posição de recordista mundial - e técnicas de craqueamento, que permitiram compatibilizar o tipo de óleo existente na plataforma continental brasileira à matriz de consumo de derivados no país, são apenas alguns dos desafios que acabaram por levar o Brasil à posição de destaque internacional neste segmento de vital importância (DIRETRIZES, 1999).

Em conseqüência, pode-se afirmar, hoje, que a produção de petróleo nacional e a conseqüente geração de riquezas só foram possíveis pela existência das atividades de pesquisa, desenvolvimento e engenharia de produtos e processos, envolvendo o trabalho de equipes de pesquisa que se dedicaram ao desenvolvimento científico e tecnológico aplicados ao setor petróleo e gás natural e dos investidores que acreditaram no potencial das instituições de Ciência e Tecnologia (DIRETRIZES, 1999).

No momento em que se inicia o processo de flexibilização do monopólio da União sobre o setor, não se poderia deixar de ampliar tais investimentos, razão pela qual a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, em seu artigo 49, prevê que da parcela total dos *royalties* provenientes da produção do petróleo e do gás natural, um quarto do que exceder cinco por cento será destinado ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo (DIRETRIZES, 1999).

O Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e a Agência Nacional de Petróleo (ANP) administram o CTPETRO (Plano Nacional de Ciência e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural) que tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento sustentável do setor, visando ao aumento da produção e da produtividade, redução de custos e preços, à melhoria da qualidade dos produtos e da vida de seus usuários. A sustentação financeira do CTPETRO se dá com recursos oriundos dos *royalties* do petróleo, que são transferidos ao Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FNDCT.

A legislação brasileira (Portarias nº. 32/DNC, de 04 de agosto de 1997 e nº. 45/ANP, de 16 de março de 2001) estabelece requisitos e especificações para controle de qualidade do óleo diesel e álcool etílico, onde são especificados apenas alguns contaminantes inorgânicos (Tabela 3), como o enxofre, o ferro, o sódio, o cobre e os íons cloreto e sulfato (QUALIDADE, 1999)

Tabela 3: Concentração máxima permitida de contaminantes inorgânicos em óleo diesel e álcool etílico, de acordo com as portarias Portarias nº. 32/DNC, de 04 de agosto de 1997 e nº. 45/ANP, de 16 de março de 2001.

Amostra		Contaminante	Concentração máxima permitida
Óleo diesel		S	0,50 % m/m
Álcool	Anidro	Cu	0,07 mg/kg
	Hidratado	Fe	5 mg/kg
		Na	2 mg/kg
		Cl ⁻	1 mg/kg
		SO ₄ ²⁻	4 mg/kg

Existem poucos trabalhos de análise de combustíveis utilizando técnicas de absorção ou emissão atômica. Talvez isso se deva ao fato de que o tema combustível tratasse de um setor economicamente estratégico para qualquer país. Sendo assim, muitas informações e dados sobre análises e testes de combustíveis ficam restritos às indústrias petroquímica e automotiva.

Quando encontramos artigos científicos sobre combustíveis nas bases de dados *on line* disponíveis, muitos foram publicados em periódicos especializados que não são encontrados nas bibliotecas do Brasil ou em bases de periódicos *on line*. Isto dificulta a obtenção destes periódicos, restando apenas utilizar somente as informações contidas nos resumos destes trabalhos.

Assim, estes trabalhos têm como objeto de estudo a determinação de alguns elementos metálicos em amostras de petróleo e óleos combustíveis, utilizando várias técnicas espectroanalíticas: V ($LD = 0,5 \mu g mL^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (CHEN,1990), Pb ($0,05 \pm 0,01 \mu g g^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica em chama com introdução direta de petróleo na câmara de nebulização, promovendo atomização do analito através da queima da matriz orgânica (LAVRINENKO; FINEGOLD, 1991), Fe por espectrometria de absorção atômica em chama (SMIRNOV; ZHUCHKIN, 1991), Na ($C_o = 0,015 \mu g L^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica em chama (LIU, 1994), As, Se, Hg, Ni, V e Pb por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, espectrometria de massas acoplada com plasma induzido, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio e injeção em fluxo e espectrometria de massas com geração de vapor frio e injeção em fluxo (BETINELLI et al., 1996); Al ($LD = 3,3 \mu g mL^{-1}$) e V ($LD = 0,7 \mu g mL^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica em chama (IANTCHEVA, 1996), Hg ($LD = 0,01 ng g^{-1}$) por espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (LIANG; HORVAT; DANILCHIK, 1996), Ni ($27,3 mg L^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (MISSELWITZ; SENGUTTA, 1997), V por espectrometria de absorção atômica em chama (CZOVEK et al., 1999), Pb ($LD = 0,25 ng g^{-1}$ e $m_o = 11-12 pg$) por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com

modificadores químicos Pd e Pd/Mg (KOWALEWSKA; BULSKA; HULANICKI, 1999), Al ($5 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$) e Si ($10 - 250 \text{ mg kg}^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica em chama e espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (BRITISH STANDARD INSTITUTION, 2000), V ($0,4 - 4 \text{ mg kg}^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica sem chama (THE INSTITUTE OF PETROLEUM, 2000), Zn, Ca e Mg em 3 amostras de 5 marcas de óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica em chama (ZIĘBA-PALUS; KOŚCIELNIAK, 2000) e Ni ($0,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e V ($0,5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite utilizando modificador permanente W-Ir (MEERAVALI; KUMAR, 2001).

Nestes artigos também é possível obter importantes informações sobre o preparo das amostras para a análise de certos metais existentes em petróleo e seus derivados.

Platteau e Carrillo (1995), Liu, Sturgeon e Willie (1995) estudaram vários procedimentos de preparo de amostras de petróleo e amostras que continham grande quantidade de matéria orgânica. As determinações foram feitas pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica em chama e espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente.

No trabalho de Pesco, Campos e Costa (1997) foram determinados Cu ($7,0 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($2,1 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de etanol combustível por espectrometria de absorção atômica em chama, sendo que os íons metálicos foram previamente pré-concentrados em uma coluna de sílica gel modificada com o grupo N-acil-N'-benzoiltiouréia.

A análise de combustíveis se torna ainda mais necessária com o recente desenvolvimento da indústria automobilística nacional: automóveis híbridos. Estes automóveis podem usar etanol ou gasolina, pois possuem motores denominados

flex-fuel (do inglês *flexible fuel*, ou flexibilidade de combustível) com um sensor eletrônico que identifica o combustível e ajusta a injeção eletrônica na regulação correta (ÁLCOOL , 2002)

O monitoramento quantitativo de elementos metálicos em combustíveis é de primordial importância em termos econômicos, não só para a indústria de combustíveis, mas também para vários outros setores da indústria e serviços. Uma das aplicações de maior importância é a determinação da concentração total ou o monitoramento da variação da concentração em função do tempo para certos elementos metálicos e semimetálicos. Esse tipo de análise é vital para a manutenção do controle de qualidade (GARCIA *et al.*, 1999). Outro aspecto importante a ser considerado é o fenômeno da corrosão existente na câmara de combustão de motores automotivos, que é provocada pelas altas temperaturas e pelos próprios combustíveis (BETTINELLI; TITTARELLI, 1994). A desativação de catalisadores por envenenamento, incrustação ou transformações no estado sólido que acarretam uma diminuição na seletividade e perda da atividade catalítica, pode levar a prejuízos econômicos e ambientais, o que tornam estes fenômenos também importantes objetos de estudo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Alumínio, níquel, chumbo, ferro, zinco, manganês e cobre são alguns dos elementos metálicos presentes no álcool combustível brasileiro. Na Tabela 4 estão listados os níveis de concentração obtidos por FAAS (SILVA, 2000).

Tabela 4: Concentração, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, de metais em álcool combustível obtidos por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (SILVA, 2000).

Elemento	FAAS
Al	420
Ni	70
Pb	460
Fe	70
Zn	340
Mn	50
Cu	20

Fonte: SILVA JR., J.F. (Copersucar- chefe de divisão de laboratório de análise e garantia de qualidade-Piracicaba). **Qualidade de açúcar e álcool Copersucar**. Araraquara: UNESP/IQ/DQA, 27/09/2000.

A escolha da técnica apropriada para a determinação de elementos-traço requer uma clareza de suas capacidades e limitações (Tabela 5) (VANDECASTEELE; BLOCK, 1993). As técnicas mais usadas são: espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas em plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Tabela 5: Principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas.

Tipo da Técnica	Vantagens	Desvantagens
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)	Relativamente barato, fácil operação, poucas interferência ocorrem e de fácil controle	Elementos refratários não possuem boa sensibilidade. (ex. Cr, Pb) Cada elemento requer sua própria lâmpada.
Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS)	Limite de determinação (LD) é 10 -100 vezes menor que FAAS Matrizes interferentes podem ser contornadas	Elementos refratários não possuem boa sensibilidade. (ex. Cr, Fe) Tempo relativamente longo para 1 elemento.
Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)	Requer poucos μ L de amostra Elementos refratários podem ser determinados, técnica rápida multi-elementar simultânea ou sequencial, Requer alguns mL de amostra	Mais caro do que o GFAAS, requer experiência do analista para evitar interferências espectrais. (ex: Fe, Ni, V, Mo e terras raras)
Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS)	Ampla faixa dinâmica linear, elevada seletividade. Hg em amostras líquidas Requer poucos μ L de amostra	Determina um único elemento por vez.
Espectrometria de Massa em Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)	LD próximo ou inferior ao GFAAS (ng/L) Técnica rápida multi-elementar sequencial A diluição isotópica (ID)/MS ou ID-ICP-MS possui elevada precisão	Alto custo relativo. Interferências isobáricas e espectrais.

Fonte: VANDECASTEELE; BLOCK, 1993

As análises automáticas, ou mecanizadas, baseadas em técnicas de fluxo contínuo, têm ganhado grande popularidade na química analítica e a sua combinação com diferentes métodos é de grande interesse, oferecendo várias vantagens como: maior velocidade analítica, maior repetibilidade por longos períodos de tempo e precisão, menor volume de resíduos e minimiza contaminação, por tratar-se de sistema fechado (SKOOG *et al.*, 1998).

O sistema de injeção em fluxo (FIA, do inglês: *Flow Injection Analysis*) foi proposto em 1975 por Ruzicka e Hansen (CERDÀ *et al.*, 1999; RUZICKA; HANSEN, 1988; SLAVIN, 1995), mostrando-se uma ferramenta promissora na automação de procedimentos analíticos. Os sistemas de injeção em fluxo (FIA) (RUZICKA;

HANSEN, 1988; BURGUERA, 1989) são considerados ótimos gerenciadores de soluções. O uso deste sistema para a separação e pré-concentração, acoplado a algumas técnicas, em particular com a espectrometria de absorção atômica, tem sido bastante explorado e relatado na literatura (BECOTTE-HAIGH *et al.*, 1996; PUROHIT; DEVI, 1995; EISMAN; GALEGO; VARCARCEL, 1994). A maioria dos trabalhos utiliza a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) em função da facilidade de acoplamento (SILVA *et al.*, 1998).

O acoplamento da espectrometria de absorção atômica a sistemas de injeção em fluxo (FIA - FAAS) para a separação e/ou pré-concentração em linha apresenta-se interessante, pois pode aumentar a velocidade analítica, melhorar a precisão e a eficiência de introdução da amostra, reduzir o consumo de amostras e reagentes, efetuar pré-tratamento de amostra em linha, tolerar uma quantidade maior de sólidos totais dissolvidos, entre outras. Esta maior tolerância é atribuída às lavagens contínuas entre sucessivas injeções (GIACOMOZZI *et al.*, 1999; GOMES NETO; CURTIUS; DRESSLER, 1999).

À medida que o fator de pré-concentração é uma função do volume da amostra, esta será introduzida preferencialmente no sistema por injeção ou aspiração e na proporção de fluxo fixado sob um dado intervalo de tempo. Aliado às vantagens já citadas, é indiscutível o interesse na associação dos sistemas em fluxo com a separação contínua. Isto permite que se conduzam determinações envolvendo espectrometria de absorção atômica sob a base de reações prioritárias entre analitos e suportes sólidos, agindo como um “reagente” após ou simultaneamente ao processo de separação. Configurações em linha permitem a expansão do cenário de aplicação das técnicas espectrométricas atômicas de modo

menos tedioso, se comparadas com procedimentos convencionais (BURGUERA, 1989).

Por outro lado, o sistema FIA - FAAS pode propiciar elevada sensibilidade e melhor seletividade do que os métodos espectrométricos atômicos com introdução direta da amostra, pois o primeiro pode resultar na pré-concentração do analito e na remoção da matriz da amostra (BURGUERA, 1989), quando se emprega colunas de pré-concentração em linha.

Embora grande progresso tenha sido feito no desenvolvimento dos métodos analíticos de sensibilidade e seletividade elevadas, a Química Analítica está cada vez mais sendo procurada para resolver os problemas associados às amostras complexas e a menores limites de detecção.

Como os íons metálicos contaminantes estão usualmente presentes em baixas concentrações, técnicas analíticas sensíveis são requeridas. Apesar da técnica FAAS ser simples, de baixo custo relativo e estar bem estabelecida, limites de detecção insatisfatórios constituem-se em fator limitante da aplicabilidade da mesma para elementos que ocorrem em baixas concentrações. Esta limitação pode ser contornada por meio do emprego de etapas de separação e/ou pré-concentração, tema de pesquisa relevante, universal e indispensável, face às limitações dos diversos instrumentos existentes comercialmente.

Rychlovský, Černoch e Skleničková (2002) desenvolveram uma interface para nebulização, utilizando o princípio do *eletrospray*, para determinação de compostos orgânicos de estanho e chumbo em tecido de mexilhão e gasolina, respectivamente. Estes compostos foram previamente separados por HPLC e, em seguida, foram nebulizados por uma interface *eletrospray*. O aerossol formado é levado por um gás carregador até o atomizador de quartzo do espectrômetro. Nesta cela, que é

aquecida externamente por uma resistência, ocorre a decomposição dos organocompostos, com a formação dos átomos livres que absorvem a radiação da fonte de radiação primária.

Uma outra alternativa para introdução de amostra é a formação de um aerossol num tubo metálico sobre a chama do queimador de um espectrômetro de absorção atômica, através de um *nozzle* que, com o auxílio de uma bomba de HPLC, forma um fino jato de solução. Este jato entra no tubo na chama e impacta na parede interna ocorrendo assim a nebulização da amostra (BIFF-AAS: *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*). Foi possível determinar Cd e Pb em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ em uma solução de NaCl, sendo que a altura de pico foi 25 vezes maior para o Pb e 29 vezes maior para o Cd quando comparada com a altura obtida por FAAS (NEIRA; BERNDT, 2000).

Também com este sistema foi possível determinar Mg, Ca e Sr em amostras de salmoura utilizadas em indústrias de cloro-soda, através de pré-concentração em coluna de C_{18} . Os resultados foram de 1,5 a 2 vezes melhores do que os obtidos por nebulização pneumática utilizando FAAS (NEIRA; POVEDA, 2001).

Um novo método chamado TS-FF-AAS (do inglês: *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) propõe que um tubo metálico ou cerâmico seja posicionado sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica funcionando como um reator. O líquido é transportado através de um capilar metálico até o tubo aquecido pela chama. O capilar é aquecido simultaneamente com o tubo pela chama do espectrômetro de absorção atômica. Alcançando a extremidade quente do capilar o líquido vaporiza-se parcialmente e um aerossol é formado. Por fim, o aerossol é vaporizado dentro do tubo. Para o transporte do líquido podem ser utilizadas bombas de alta ou baixa pressão (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2001).

Por este método foi possível determinar cerca de 17 elementos de alta e média volatilidade com um aumento na sensibilidade de 6 a 200 vezes. Há também a possibilidade de acoplamento com técnicas de fluxo para separação e pré-tratamento em linha, o que abre um grande número de novas aplicações para a FAAS (GÁSPÁR; BERNDT, 2000; SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2001).

O arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS pode ser visto na Figura 4.

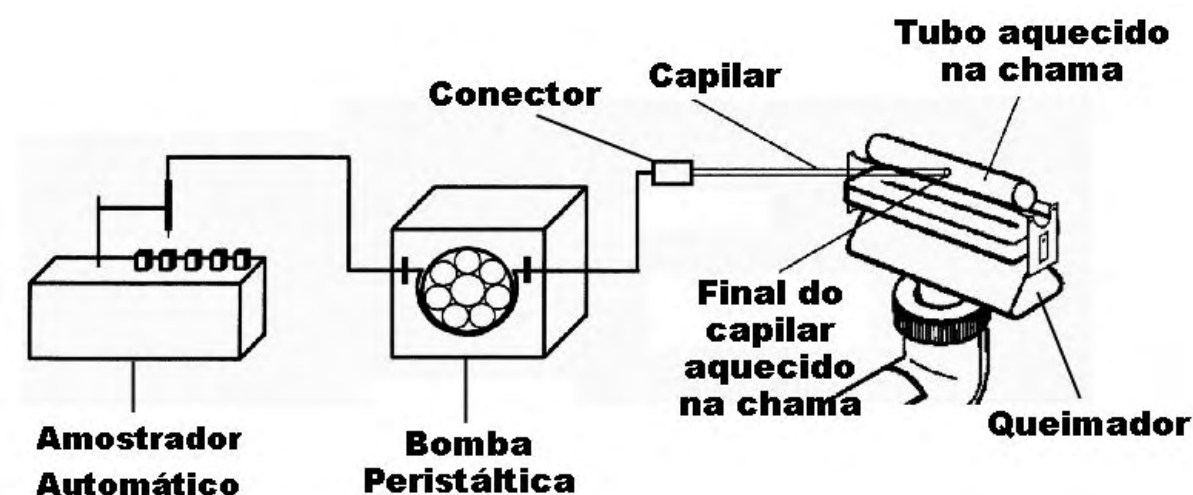


Figura 4: Arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS (GÁSPÁR; BERNDT, 2000).

O tubo de Ni é utilizado como uma célula de atomização e isto faz com que haja uma melhora na nebulização e na atomização da amostra quando comparada com a nebulização pneumática. A introdução total de uma pequena alíquota da amostra e o aumento do tempo de residência do analito na região de observação levam a um aumento na sensibilidade fazendo com que os limites de detecção sejam mais baixos (PEREIRA-FILHO; BERNDT; ARRUDA, 2002).

Davies e Berndt (2003) determinaram 17 elementos utilizando o método TS-FF-AAS. Foram utilizadas 3 formas de transporte das soluções: uma bomba de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), uma bomba de diafragma (utilizando uma válvula de injeção de cromatografia líquida) e uma bomba peristáltica (utilizando uma válvula de injeção Rheodyne 5020). Para introduzir a amostra no

tubo sobre a chama foram estudados capilares de aço inoxidável, de Pt-Ir e de Al_2O_3 , com vários diâmetros internos. O sistema pôde ser automatizado quando se utilizaram as bombas de HPLC e de diafragma. Foi determinado Pb em amostras de H_2O mineral utilizando o sistema com a bomba peristáltica, introduzindo 200 μL de amostra. O limite de detecção foi próximo ao obtido por GFAAS. Houve um aumento da sensibilidade para todos os elementos estudados, comparados com o trabalho anterior (GÁSPÁR; BERNDT, 2000), principalmente para os elementos mais voláteis como Cd ($\text{LD} = 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($\text{LD} = 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$) e Tl ($\text{LD} = 3,8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Uma outra forma de introdução de amostra no sistema TS-FF-AAS é utilizar um gás como carregador (GÁSPÁR; SZÉLES; BERNDT, 2002). Estudando a influência de vários diâmetros internos de capilares de sílica fundida, volumes distintos de amostra e pressão do N_2 ou Ar, chegou-se a uma condição ótima onde a pressão do gás era de 1MPa, um capilar de 100 μm e um volume de amostra muito baixo, 0,3 μL . Foi possível obter um aumento no poder de detecção de 2.250 vezes para uma solução $20\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb quando comparado com a injeção de 100 μL da mesma solução em um sistema FAAS convencional. Foi possível utilizar este baixo volume porque um gás como carregador não causa diluição e dispersão da amostra, proporcionando assim um aumento na sensibilidade.

A utilização de uma bomba de diafragma, que possui uma pressão intermediária que está entre a pressão de uma bomba de HPLC e de uma bomba peristáltica, possibilitou alcançar baixíssimos limites de detecção para Cd ($0,07\mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($0,05\mu\text{g L}^{-1}$), Co ($0,9\mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($0,8\mu\text{g L}^{-1}$), Mn ($0,7\mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($0,8\mu\text{g L}^{-1}$) e Tl ($0,2\mu\text{g L}^{-1}$). Estes resultados foram conseguidos através da pré-concentração das amostras através de uma pré-coluna de HPLC e a introdução direta no sistema de nebulização do FAAS. Para as análises por espectrometria de

emissão óptica em plasma acoplado indutivamente (ICP OES) foi utilizada uma pequena coluna trocadora de íons antes da introdução das amostras no equipamento (RATKA; BERNDT, 2003).

A determinação de metais traço em tecidos animais e vegetais pode ser feita através de suspensões das amostras. Através de um banho de ultra-som, foram feitas a homogeneização e a estabilização das suspensões das amostras de rim suíno, fígado bovino, espinafre, folhas de pomar, folhas de citrus, folhas de tomate e purê de tomate, na concentração entre 0,1 e 1% (m/v) em $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e 1% (v/v) de Triton X100. Cerca de 300 μL de amostra foram introduzidos em um sistema TS-FF-AAS, utilizando como carregador uma solução $0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e 0,05% (v/v) de Triton X100. Os limites de detecção para Cd, Cu e Pb foram respectivamente 0,5; 4,3 e $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (PEREIRA-FILHO; BERNDT; ARRUDA; 2002).

A digestão de amostras de farinha de trigo, espinafre, folhas de pomar, folhas de tomate, fígado bovino, rim suíno, lodo de esgoto e cinzas de carvão foi feita em fluxo utilizando um sistema que emprega simultaneamente altas temperatura e pressão. Em suspensões com concentração de 2% (m/v) foram alcançados baixos limites de detecção para Cd ($0,25 \mu\text{g g}^{-1}$), Cu ($2,2 \mu\text{g g}^{-1}$), Mn ($1,4 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($4,5 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($0,8 \mu\text{g g}^{-1}$) por FAAS (JACOB; BERNDT, 2002).

Pereira *et al.* (2004) efetuaram a determinação de cádmio e chumbo em baixas concentrações em soluções analíticas baseado no acoplamento do sistema TS-FF-AAS e um sistema de pré-concentração que foi desenvolvido. O procedimento se baseia na quelação de Cd e Pb com pirrolidinaditiocarbamato de amônio com posterior adsorção de quelatos em uma mistura (40mg) de C_{60} e C_{70} em uma vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Estes quelatos foram eluidos do adsorvente pela passagem de um fluxo contínuo de etanol (80% v/v) a $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ até um tubo de

níquel colocado na chama ar/acetileno. Após a introdução da amostra no tubo utilizando um capilar cerâmico (0,5 mm de diâmetro interno), os sinais analíticos foram registrados como altura de pico. Nestas condições houve uma melhoria no poder de detecção de 675 e 200 vezes para Cd e Pb respectivamente, quando comparados com a espectrometria de absorção atômica convencional. Amostras enriquecidas (águas minerais) e águas potáveis contendo concentrações naturais de Cd foram empregadas para avaliar a exatidão do método proposto comparando os resultados com valores obtidos quando se usa a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Materiais de referência também foram utilizados. Foi verificado bom intervalo de linearidade para Cd ($0,5 - 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e para Pb ($10 - 250 \mu\text{g L}^{-1}$) em amostras com diferentes concentrações. Os limites de detecção de $0,1$ e $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos para Cd e Pb, respectivamente, e os valores de RSD $< 4,5\%$ foram observados ($n=10$). A frequência analítica foi de 24 determinações por hora.

Nascentes et al. (2004) empregaram o TS-FF-AAS para determinação de Cu e Zn em amostras de leite bovino e suco de frutas sem nenhum pré-tratamento. O sistema TS-FF-AAS foi otimizado e um volume de amostra de $300 \mu\text{L}$ foi injetado no fluxo carregador (HNO_3 $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ e fluxo de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$) e foi introduzido no tubo de Ni aquecido. Os limites de detecção obtidos para Cu e Zn em soluções aquosas foram de $2,2$ e $0,91 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu em uma solução aquosa contendo aminas terciárias. Os desvios padrão relativos variaram de $2,7$ a $4,2\%$ ($n=12$). O preparo da amostra foi feito pela simples diluição em água ou em solução de aminas terciárias solúveis em água. Foram realizados testes de adição e recuperação e os valores obtidos variaram de $97,7$ a $105,3\%$ para Cu e Zn.

II. OBJETIVOS

Este trabalho consiste no desenvolvimento de métodos analíticos empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS) para determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em álcool combustível e óleo diesel, visando alcançar menores limites de quantificação e diminuir os volumes de reagentes, amostras e descartes, comparativamente à técnica de espectrometria de absorção atômica em chama.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Instrumentos e acessórios

Além da infra-estrutura e vidrarias (padrão A) disponíveis nos laboratórios foram utilizados os seguintes instrumentos e acessórios:

1.1. Experimentos iniciais

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AAnalyst 100 Perkin Elmer com correção de fundo utilizando lâmpada de deutério.
- Lâmpada de catodo oco de Cu (324,8 nm)
- Largura da fenda = 0,7 nm
- Chama acetileno-ar na proporção 2:4 (oxidante)
- Bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC-8, bidirecional
- Injetor-comutador.
- Tubos de bombeamento Cole Parmer.
- Tubos de polietileno, $\varnothing_{\text{interno}} = 0,8$ mm.
- Capilar metálico de aço inoxidável (HPLC)
- Tubo metálico de superliga 73,95% de Ni e 16,05% de Cr (Inconel[®]).

1.2. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer 3110 com correção de fundo utilizando lâmpada de deutério.

- Lâmpadas de catodo oco: Cd (228,8 nm), Cu (324,8 nm), Pb (283,3 nm), Zn (213,9 nm).
- Largura da fenda = 0,7 nm
- Chama acetileno-ar na proporção 2:4 (oxidante)
- Bomba de HPLC Merck Hitachi L-6000A.
- Bomba peristáltica Ismatec MCP (mod. 78002-80, 115V, 60 Hz).
- Válvula de injeção Rheodyne TPMV.
- Válvulas solenóides NResearch PNLBT031 (12 VDC, 30 psi)
- Tubos de bombeamento Cole Parmer.
- Tubos de polietileno, $\varnothing_{\text{interno}} = 0,8$ mm.
- Seringas plásticas descartáveis.
- Capilar cerâmico OMEGA TRX-164116 (OMEGATITE® 450).
- Tubo metálico de superliga 73,95% de Ni e 16,05% de Cr (Inconel®).
- Confluência de PTFE.

1.3. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AAnalyst 100 com correção de fundo utilizando lâmpada de deutério.
- Lâmpadas de catodo oco: Cd (228,8 nm), Cu (324,8 nm), Pb (283,3 nm) e Zn (213,9 nm).
- Largura da fenda = 0,7 nm
- Chama acetileno-ar na proporção 2:4 (oxidante)
- Bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC-8, bidirecional
- Válvula de injeção Rheodyne 9725 manual.
- Tubos de bombeamento Cole Parmer.

- Tubos de polietileno, $\varnothing_{\text{interno}} = 0,8 \text{ mm}$.
- Capilar cerâmico OMEGA TRX-164116 (OMEGATITE® 450).
- Tubo metálico de superliga 73,95% de Ni e 16,05% de Cr (Inconel®).
- Tubo cerâmico de Al_2O_3 (99,9%)

2. Reagentes, soluções e amostras

2.1. Experimentos iniciais

Os reagentes utilizados na execução da etapa inicial deste presente trabalho foram de pureza analítica (P.A.). Foi utilizada água deionizada (PERMUTION) para o preparo das soluções de interesse. Toda vidraria e materiais plásticos foram previamente descontaminados nos seguintes banhos sucessivos: 1) solução 5% (v/v) de Extran neutro por 4 h; 2) solução 20% (v/v) de HNO_3 (Synth) por 2 h; 3) solução 10% (v/v) de HNO_3 (Synth) por 24 h. Em cada troca de banho, todo material era lavado exaustivamente com água deionizada.

Foram preparadas soluções padrão nas seguintes concentrações: 20, 40, 100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HNO_3 concentrado (Synth) 1% (v/v) ($\sim 0,14 \text{ mol L}^{-1}$). Para preparar esses padrões partiu-se de uma solução estoque com concentração em 1000 mg L^{-1} contendo o elemento Cu^{2+} .

2.2. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).

As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (Milli-Qplus, Millipore). As soluções de referência dos elementos estudados foram preparadas a partir das respectivas soluções padrão 1000 mg L^{-1} de Cd, Cu, Pb e Zn (Carlo Erba),

em ácidos de elevada pureza. Foi empregado HNO_3 concentrado (Merck) para ajuste de acidez em aproximadamente $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ (1% v/v) em todas as soluções de trabalho. Metanol (MeOH , Merck), etanol (EtOH , Merck) e Triton X100 (Merck) foram empregados para verificar a influência nos processos de nebulização e atomização pelo sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

2.3. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.

Os reagentes utilizados na execução da etapa final do presente trabalho foram de pureza analítica (P.A.). Foi utilizada água deionizada (PERMUTION) para o preparo das soluções de interesse. Toda vidraria e materiais plásticos foram previamente descontaminados nos seguintes banhos sucessivos: 1) solução 5% (v/v) de Extran neutro por 4 h; 2) solução 20% (v/v) de HNO_3 (Synth) por 2 h; 3) solução 10% (v/v) de HNO_3 (Synth) por 24 h. Em cada troca de banho, todo material era lavado exaustivamente com água deionizada.

Foram preparadas soluções padrão de Cd, Cu, Pb e Zn em meio de HNO_3 (Synth) 1% (v/v) ($\sim 0,14 \text{ mol L}^{-1}$). Para preparar esses padrões partiu-se de uma solução estoque com concentração em 1000 mg L^{-1} de padrão espectroscópico dos respectivos íons.

As amostras de álcool etílico hidratado combustível foram preparadas 50% v/v em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ (1% v/v) até um volume final de 50 mL (OLIVEIRA, 2002). Foi empregado o método das adições de analito.

As emulsões de óleo diesel foram preparadas com 0,5 g de amostra + 5,0 g de Triton X100 + HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ (1% v/v) até um volume final de 50 mL (AL-SWAIDAN, 1994). Foi empregado o método das adições de analito.

3. Experimentos iniciais

Um dos maiores desafios dos cientistas que trabalham com espectrometria de absorção atômica é introduzir a amostra completa e contínua precisamente no lugar da atomização. Em espectrometria de absorção atômica em chama, menos que 10% da amostra é transportada à chama devido à distribuição desfavorável das gotas do líquido do aerossol formado. Além disso, o tempo de residência do analito no volume é pequeno. Por outro lado, a nebulização pode ser melhorada usando uma técnica de nebulização de alta eficiência, a qual é de alto custo ou o tempo de residência do analito no volume de absorção pode ser aumentado empregando-se certos acessórios sobre a chama, para aprisionamento dos átomos. Uma dessas técnicas é a espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS).

A idéia de trabalhar com o sistema TS-FF-AAS surgiu a partir de um Seminário Geral proferido pelo Prof. Dr. Francisco José Krug (CENA/USP, Piracicaba/SP), sobre o referido tema, no final do ano de 2000.

Na mesma época foi aprovado o Projeto CTPETRO “Contaminantes orgânicos e inorgânicos em combustíveis automotivos”, referência 0650/00, Convênio Finep/ANP 65.00.0240.00, que previa a construção do Núcleo de Desenvolvimento de Métodos de Análise em Combustíveis (NDCOM) e aquisição de vários equipamentos, acessórios e reagentes para o desenvolvimento de métodos de análise de contaminantes orgânicos e inorgânicos em combustíveis automotivos.

Em setembro de 2001, durante o 11º. Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), em Campinas, ocorreu o primeiro contato com o Prof. Dr. José Yamil Neira H., docente da Universidad de Concepción, Chile. Ele havia trabalhado com o Prof.

Dr. Harald Berndt no ISAS, Dortmund, Alemanha, no desenvolvimento dos sistemas BIFF-AAS e TS-FF-AAS em 1999.

Em visita ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, acompanhado pelo Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (UFSCar, São Carlos/SP), o Prof. Neira montou o sistema TS-FF-AAS no laboratório do Departamento de Química Analítica (DQA) (Figura 5).

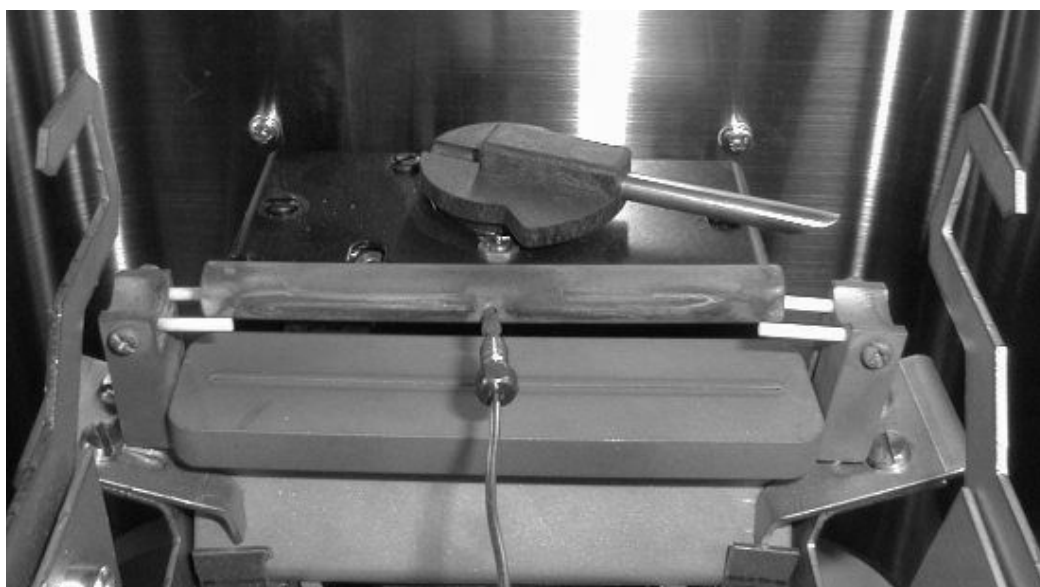


Figura 5: Primeira montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100.

Foram feitas medidas de absorvância de soluções padrão de Cd e Pb contendo 20, 40 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HNO_3 (Synth) 0,14 mol L^{-1} . Os valores de absorvância foram superiores aos obtidos quando se utilizam as condições recomendadas pelo fabricante no manual do equipamento.

Em seguida foi feito contato com o Prof. Harald Berndt para a aquisição do tubo de Inconel[®], dos capilares de Al_2O_3 para o suporte do tubo sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica e do capilar para injetar as amostras no tubo de Inconel[®].

O desenvolvimento da fixação do suporte do tubo sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica foi confeccionado pelo SENAI/Araraquara (Figura 6).

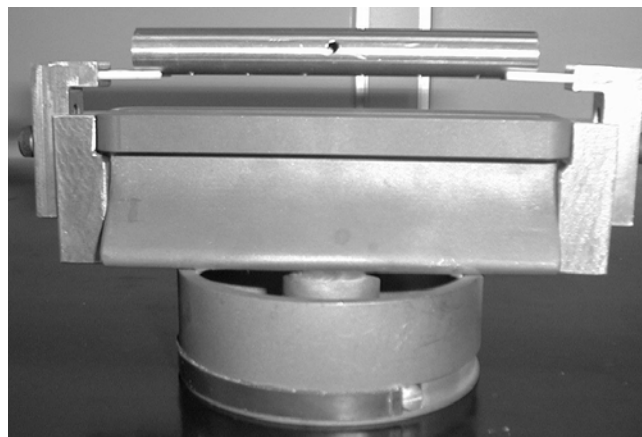
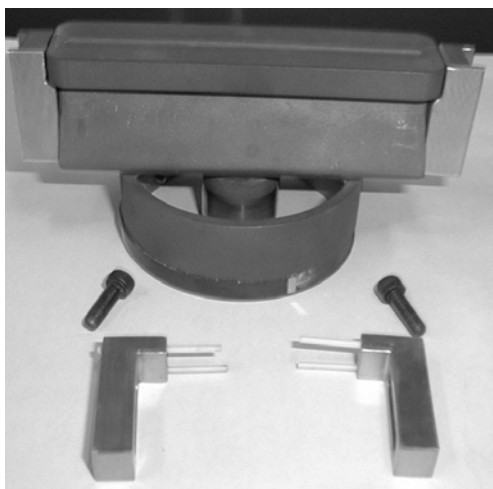


Figura 6: Suporte, capilares, tubo de Inconel[®] e queimador do equipamento AAnalyst 100.

Assim, o sistema foi montado no equipamento AAnalyst 100, Perkin Elmer., cujo arranjo é mostrado na Figura 7.

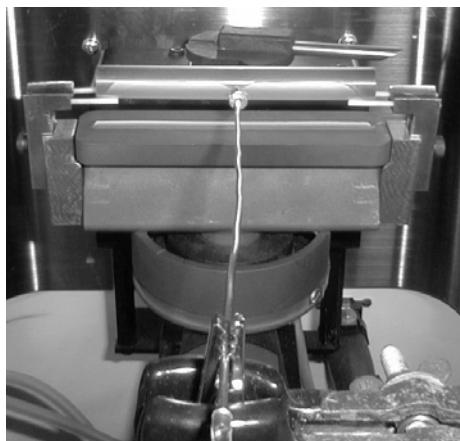


Figura 7: Segunda montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100.

A amostra em análise é transportada para o tubo de Inconel[®] através de um capilar de aço inoxidável de HPLC com 10 cm de comprimento. Este é fixado em frente à chama num orifício de 2 mm localizado no tubo. O capilar é aquecido simultaneamente com o tubo de Inconel[®] pela chama do espectrômetro de absorção atômica. O líquido passa por um injetor-comutador e é transportado pela bomba peristáltica até o espectrômetro de absorção atômica. Alcançando a extremidade quente do capilar o líquido vaporiza-se parcialmente e um aerossol é formado. As conexões entre os tubos de bombeamento, a válvula de injeção e o capilar metálico são feitas com tubos de polietileno. No suporte fixado na cabeça do queimador, fica o tubo de Inconel[®] cerca de 1 cm acima do queimador. Após acender a chama, o tubo de Inconel[®] torna-se totalmente rubro. A seguir, liga-se a bomba peristáltica (vazão de 0,500 mL min⁻¹) empregando-se tubos de Tygon ($\varnothing_{\text{interno}} = 0,51$ mm), conectados ao capilar metálico. Após ligar a bomba, pode-se ouvir um ruído como um líquido sobre uma superfície quente.

Feita a operação acima descrita, quando apagou-se a chama, o sistema apresentou-se sem alterações significativas, salvo apenas pelo tubo de Inconel[®] que de aspecto prateado passou a ter uma cor cinza, devido ao processo de oxidação.

Foram utilizadas diferentes alças de amostragem em diferentes tempos de introdução de amostras para uma melhoria do sinal transiente. Foram preparadas soluções analíticas de cobre nas concentrações de 20, 40, 100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ em balões de 50 mL, os quais foram completados com HNO_3 0,14 mol L⁻¹ e construídas curvas analíticas. Foram utilizadas as condições recomendadas pelo manual do AAnalyst 100 Perkin Elmer (ATOMIC, 2000).

4. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).

Neste estágio, sob a orientação do Prof. Dr. José Yamil Neira H., foram desenvolvidos os seguintes temas:

- Aprendizagem na utilização dos equipamentos e materiais para desenvolvimentos das atividades, empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS).
- Aplicação de sistema de injeção em fluxo (FIA) e processo de Multicomutação.
- Obtenção das curvas analíticas utilizando o método TS-FF-AAS com algumas modificações.
- Desenvolvimento da metodologia Multicomutação-TS-FF-AAS.
- Comparação dos resultados obtidos por FAAS com nebulização pneumática, com TS-FF-AAS e com Multicomutação-TS-FF-AAS.

Os dados foram obtidos através de um software que adquiria os dados analógicos do espectrômetro e possibilitava a visualização dos sinais em tempo real em um microcomputador (NEIRA et al., 1998). Estes dados, em mV em função do tempo, podiam ser gravados em ASCII e depois importados para o software MICROCAL™ ORIGIN™ (1999) para o tratamento e construção dos gráficos de absorbância em função do tempo.

A Figura 8 ilustra o sistema para injeção das amostras, através da válvula Rheodyne, no sistema de nebulização pneumática do espectrômetro, com vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$.



Figura 8: Injeção discreta de amostra através de uma válvula Rheodyne TPMV utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.

Em seguida foi montado o sistema TS-FF-AAS semelhante ao da Figura 9, mas utilizando uma bomba de HPLC.

O sistema TS-FF-AAS foi montado com um tubo de Inconel[®] (super liga de Ni-Cr) com $\varnothing_{\text{int}} = 10,0 \text{ mm}$ e $\varnothing_{\text{ext}} = 12,0 \text{ mm}$, 6 orifícios com $\varnothing = 2,5 \text{ mm}$, que ficam alinhados com a chama do queimador do espectrômetro de absorção atômica e, um orifício com $\varnothing = 2,0 \text{ mm}$ perpendicular à estes.

Foi utilizado um capilar cerâmico TRX – 164116 da empresa OMEGA (USA), com as seguintes características: capilar isolante de termopar de $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,8\%$, que suporta temperaturas até 1900°C (OMEGATITE[®] 450), com $\varnothing_{\text{ext}} = 1,6 \text{ mm}$ e dois orifícios com $\varnothing_{\text{int}} = 0,4 \text{ mm}$. Este capilar produz melhores resultados que um capilar de aço inox (HPLC), pois gera menos ruído nos sinais de absorbância.

Os diâmetros internos dos tubos de polietileno ou PEEK não podem ser muito diferentes dos diâmetros internos do capilar que está conectado ao tubo na chama.

Uma questão importante é a ignição da chama quando se utiliza o sistema TS-FF-AAS. Em todos os trabalhos da literatura afirma-se que o tubo de Inconel[®] somente deve ser colocado sobre a cabeça do queimador depois que a chama estiver acesa por existir a possibilidade de explosão no interior do tubo devido a um acúmulo de gás no seu interior.

No procedimento deste trabalho, o sistema TS-FF-AAS foi montado completamente e posteriormente a chama do espectrômetro foi ligada, imediatamente após a abertura dos gases, justamente para evitar um possível acúmulo de gás no interior do tubo.

Desta forma o método tornou-se mais seguro e robusto.

Como o sistema TS-FF-AAS apresenta um ganho de cerca de 10 vezes no sinal analítico, comparado com o obtido pela nebulização pneumática, as soluções padrão foram diluídas 10 vezes para se obter as curvas analíticas.

Foram feitos vários experimentos para que fosse adquirida a habilidade necessária para operar todo sistema.

Então, decidiu-se utilizar a bomba peristáltica no lugar da bomba de HPLC (Figura 9). Assim o conhecimento e a experiência no sistema TS-FF-AAS poderia ser utilizada no laboratório de origem no Brasil, onde não havia bomba de HPLC disponível.

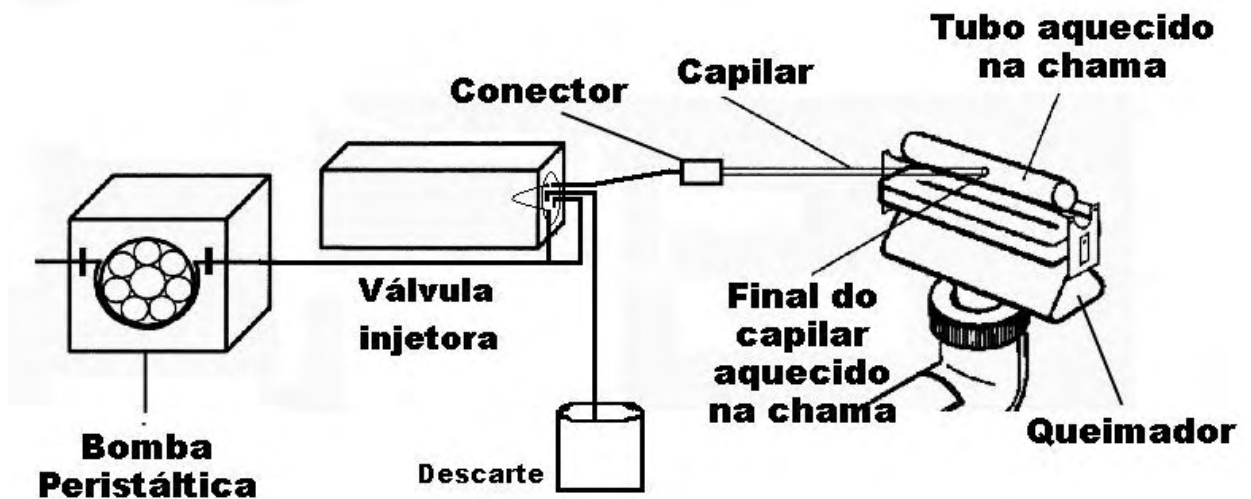


Figura 9: Arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS utilizado.

A Multicomutação é um processo de análise em fluxo bem conhecido e pode ser acoplado a técnicas de detecção como a espectrofotometria UV-VIS, potenciometria e espectrometria atômica (REIS et al., 2002).

O sistema consiste em um conjunto de válvulas solenóides, comandadas por um software, onde se pode misturar o carregador e os reagentes, ou amostras, através de uma bobina de reação, ou homogeneização, e depois conduzir ao detector.

O sistema proposto para o acoplamento da Multicomutação com o TS-FF-AAS está mostrado na Figura 10.

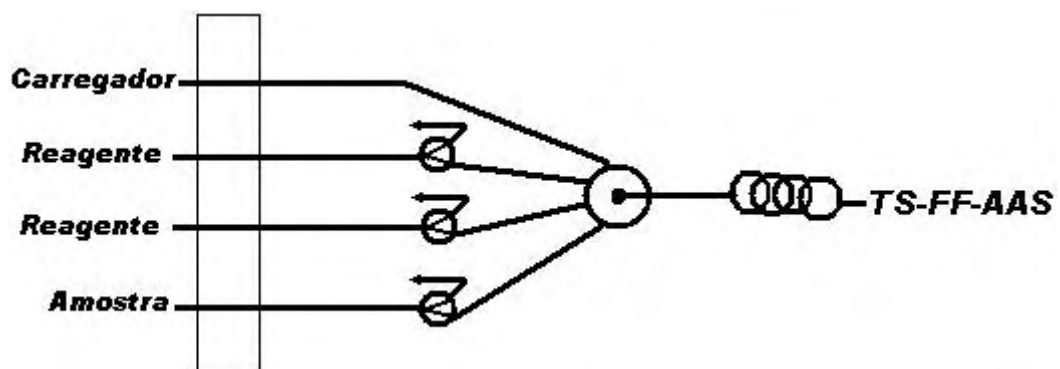


Figura 10: Arranjo esquemático do sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

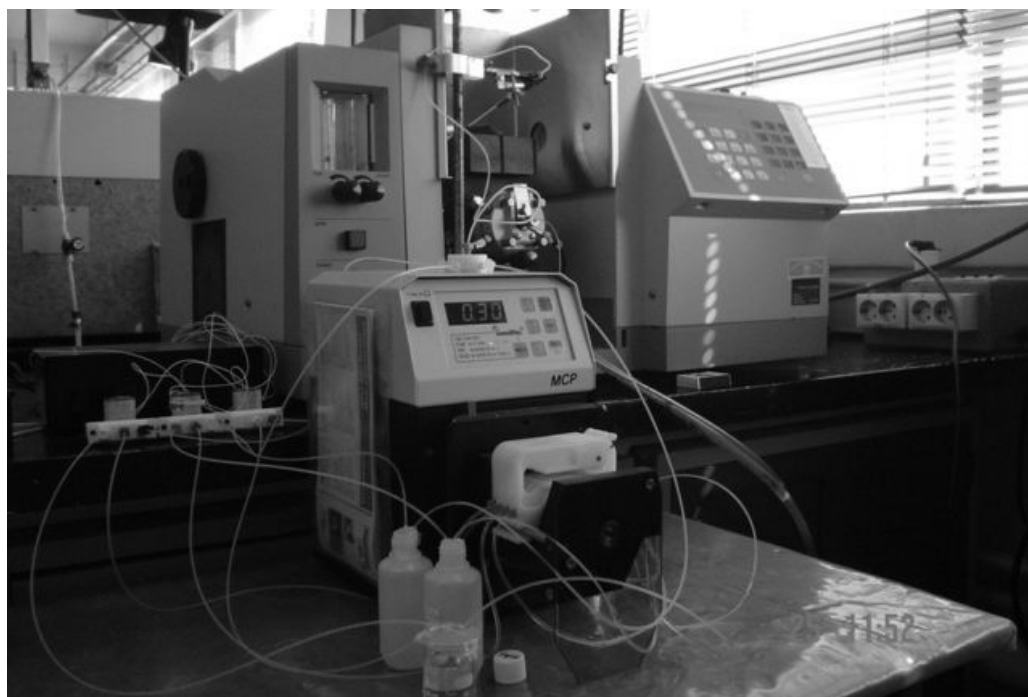


Figura 12: Sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

A montagem do sistema foi feita da seguinte forma: 3 válvulas solenóides de 3 vias [Nresearch Corporated, P/N: PNLBT031]; 1 confluência de Teflon® com 5 entradas radiais e 1 saída central; 1 bobina de reação com 50 cm; 1 bomba peristáltica Ismatec MCP; conexões com tubos de polietileno $\varnothing_{\text{int}} = 0,8$ mm, tubo de bombeamento para HNO_3 , de Tygon®, amarelo/verde/amarelo, com $\varnothing_{\text{int}} = 0,44$ mm (Cole Parmer Inst. Co.), tubo de bombeamento para o metanol (MeOH) de silicone, com $\varnothing_{\text{int}} = 0,64$ mm (Cole Parmer Inst. Co.).

O tubo do carregador foi ligado diretamente à confluência. Os tubos do HNO_3 e do MeOH foram conectados às válvulas solenóides e estas conectadas à confluência. A bobina de reação, ou homogeneização, foi colocada entre a confluência e o capilar cerâmico do sistema TS-FF-AAS (Figura 10).

Para não haver vazamentos nas conexões das válvulas solenóides e da confluência foi utilizado um equipamento (Cheminert, VICI – Valco Instruments Co., Inc. – S/N 04159, model: CFT-110, 110VAC, 50/60 Hz, USA) onde se introduz a

extremidade de um tubo de polietileno, e este é aquecido até tornar-se plástico. Então, retira-se o tubo e a extremidade é posta contra um anteparo de metal para que ocorra a modelagem adequada e o resfriamento do tubo. Esta deformação na extremidade dos tubos de polietileno confere uma vedação das conexões.

Foi utilizado um software e um hardware de automatização para o controle das válvulas solenóides e aquisição dos dados, onde os tempos de abertura de cada válvula são parâmetros que devem ser inseridos no software (NEIRA et al., 1998).

Para que a injeção da amostra seja rápida e eficiente, a distância entre a válvula solenóide e a confluência deve ser a menor possível.

Usando o sistema da Figura 12, esquematizado na Figura 10, não foi possível obter sinais repetitivos em triplicata de cada solução padrão, pois na troca das soluções ocorria uma diluição do padrão seguinte. Dentro das conexões, tubos e da válvula que introduzia os padrões, sempre restava uma porção da solução anterior quando era feita a primeira amostragem.

Diante deste problema, foi feita uma alteração no sistema onde foi introduzida uma válvula solenóide após a confluência, conforme mostrado na Figura 13. Esta válvula permitiu que a cada amostragem, através da válvula V1, houvesse uma purga na válvula V3, por onde estaria passando o carregador (água). Quando as válvulas são acionadas a alíquota da amostra vai até o tubo na chama, através das conexões e do capilar cerâmico, empurrada pela água, que já vai fazendo uma “limpeza” no sistema, e a solução da amostra está no retorno da válvula V1. Assim que as válvulas são desligadas novamente é feita a amostragem e a purga de todo sistema.

O arranjo esquemático e a foto do sistema modificado utilizado estão mostrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

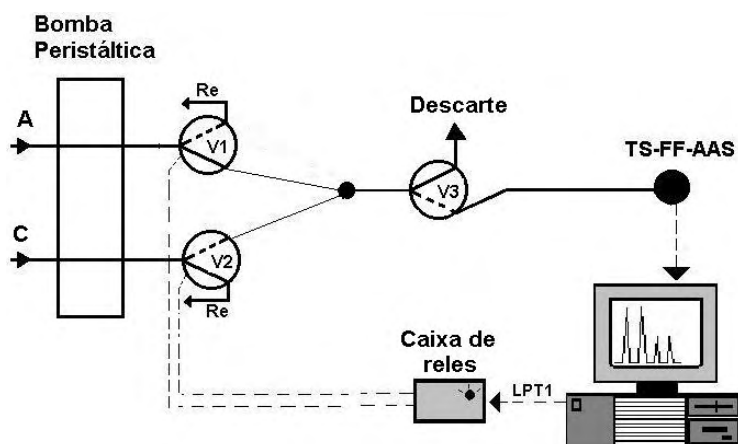


Figura 13: Arranjo esquemático do sistema Multicomutação-TS-FF-AAS com as válvulas acionadas. A = amostra, C = carregador, Vx = válvulas solenóides.

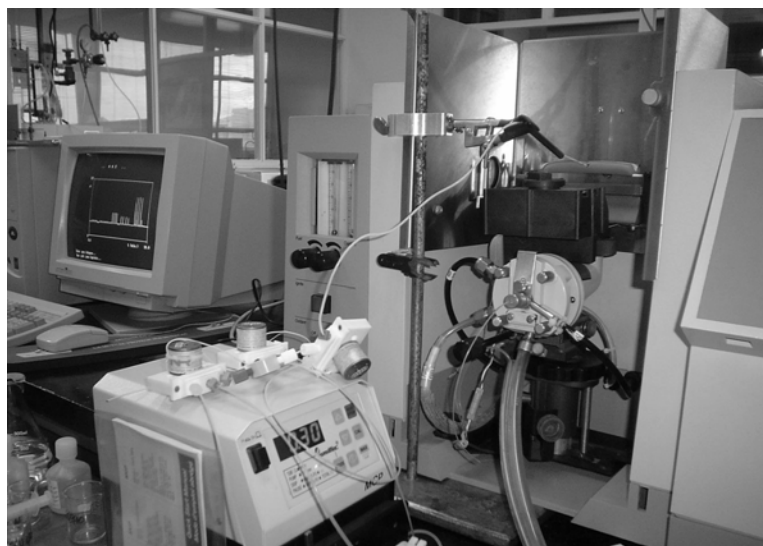


Figura 14: Sistema Multicomutação-TS-FF-AAS utilizado para obtenção das curvas analíticas.

Este arranjo propiciou uma melhor repetibilidade dos sinais analíticos, minimizando o efeito de memória que poderia existir por causa dos resíduos de solução ou amostras que pudessem permanecer no sistema.

O tempo de purga e amostragem foi estabelecido em 30 s, pois este era o tempo necessário para que, na troca das soluções, houvesse o preenchimento da válvula V1 e das conexões com a próxima solução.

Já, os tempos de leitura foram estabelecidos de acordo com o tempo que o sinal de absorbância de cada elemento, depois da injeção do padrão, demorava a voltar à linha base.

5. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.

Nesta etapa do trabalho foram efetuadas medidas de absorção atômica, utilizando soluções padrão de Cd, Cu, Pb e Zn, em dois tipos de tubo sobre a chama (tubo metálico e tubo cerâmico). O tubo metálico é constituído de uma liga Ni-Cr e o tubo cerâmico é formado de Al_2O_3 – 99,9%. Com referência ao material do tubo metálico não houve qualquer dificuldade em se iniciar as medidas, porém com o tubo cerâmico foi necessário realizar um procedimento térmico prévio para evitar problemas de trincamento ou ruptura do tubo. Desta maneira o tubo cerâmico foi deixado sob a chama por um tempo de aproximadamente 20 min antes de efetuar qualquer medida, em seguida passou-se água pelo sistema por mais 10 min e então foram feitas várias injeções de água, fazendo com que o tubo esfriasse e aquecesse várias vezes para verificar sua resistência a este resfriamento e aquecimento.

Foi montado um sistema análogo ao da Figura 9 para o desenvolvimento dos experimentos visando a análise de álcool combustível e óleo diesel utilizando o método TS-FF-AAS, como pode ser visto na Figura 15.



Figura 15: Terceira montagem do sistema TS-FF-AAS acoplado ao AAnalyst 100.

Para todos os elementos foram utilizadas as condições recomendadas pelo manual do AAnalyst 100 Perkin Elmer (ATOMIC, 2000), exceto os intervalos de concentração.

Para o óleo diesel optou-se pela análise em emulsões pois haviam sido feitas tentativas de oxidação por via seca, por via úmida e por microondas e, não foram obtidos resultados satisfatórios, devido a alta acidez resultante.

Foram avaliados alguns parâmetros e feitos os seguintes experimentos para cada elemento, utilizando os tubos cerâmico e metálico:

- ✓ Avaliação da vazão da solução e vazão do carregador.
- ✓ Obtenção das curvas analíticas com padrões em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ após a otimização das condições experimentais.
- ✓ Obtenção das curvas analíticas das amostras de álcool combustível após a otimização das condições experimentais.
- ✓ Obtenção das curvas analíticas das amostras de óleo diesel após a otimização das condições experimentais.

- ✓ Limpeza do sistema após injeção de padrão até 1000 vezes mais concentrado do que o primeiro ponto da curva analítica.

Em todos os experimentos o volume de amostra foi de 50 μL .

Os tubos de bombeamento de Tygon[®] utilizados foram o de $\varnothing_{\text{interno}} = 0,64 \text{ mm}$ para a amostra e o de $\varnothing_{\text{interno}} = 2,54 \text{ mm}$ para o carregador.

A vazão da amostra foi medida com o auxílio de uma pequena proveta. Já a do carregador, sendo ar, foi medida com o auxílio de um “bolhometro”.

A grande maioria dos trabalhos da literatura apresenta apenas os valores de absorbância e pouco se sabe sobre os perfis destes sinais. Este perfil é um importante indicador das condições experimentais escolhidas podendo levar à uma melhor otimização do sistema em estudo.

Como no sistema TS-FF-AAS é utilizado um volume discreto de amostra, injetado num fluxo de carregador, há a geração de perfis de sinais transientes, que captados e armazenados por um software adequado geram gráficos de absorbância em função do tempo.

A aquisição de dados foi feita através de um software (MQDOS, Microquímica) que obtinha os dados analógicos do espectrômetro e possibilitava a visualização dos sinais em tempo real em um microcomputador (Figura 16).

A integração do sinal do espectrômetro, ou seja, o tempo que o espectrômetro enviava sinais para o software, foi de 1 s para Cd, Cu e Zn, e de 2 s para o Pb. Desta forma, sincronizou-se o envio dos sinais analógicos com o tempo de aquisição do software para a obtenção de repetibilidade dos sinais gráficos.

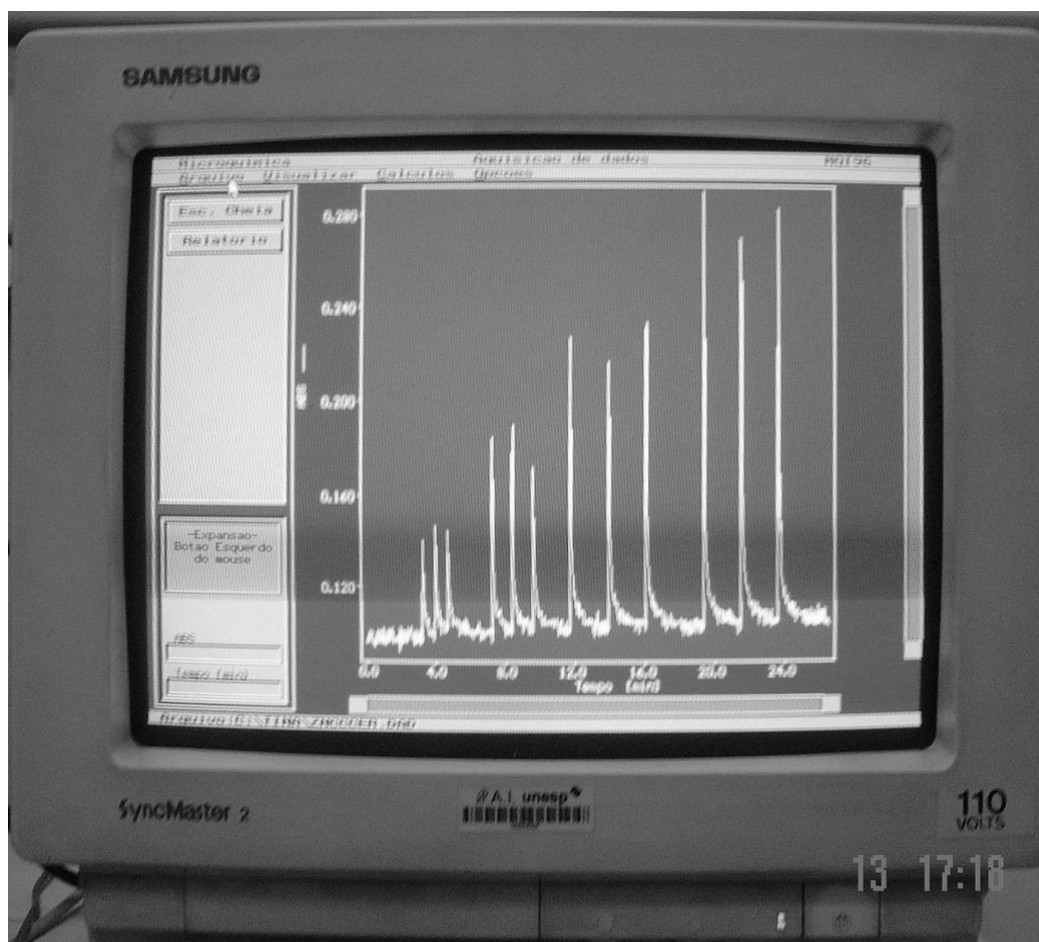


Figura 16: Sistema de aquisição de dados acoplado ao AAnalyst 100.

Os limites de detecção para todos elementos foram obtidos através da estimativa do desvio padrão de 12 determinações do padrão mais diluído em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e das amostras de AEHC e óleo diesel (BEATY; KERBER, 1993).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Experimentos iniciais

Foram obtidas três curvas analíticas de cobre para as soluções analíticas de 20 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, cujos resultados experimentais estão representados nas Figuras 17, 18 e 19. Estas curvas mostram que o sistema TS-FF-AAS, montado no laboratório do Departamento de Química Analítica (DQA), apresentou resultados promissores, evidenciando nos primeiros testes que se tratava de uma técnica que permite boa sensibilidade. Os resultados de absorvância evidenciam boa repetibilidade nas medidas referentes às curvas das Figuras 17 e 18.

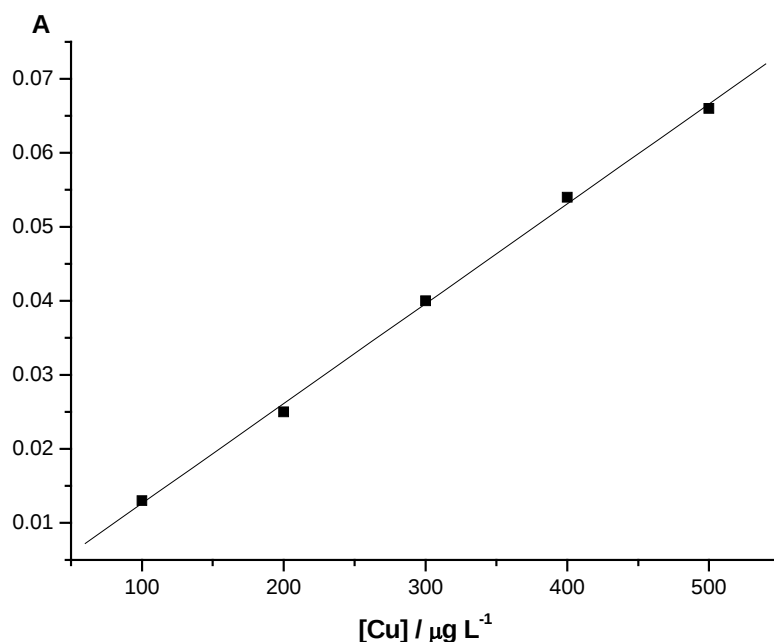


Figura 17: Curva analítica de cobre: $A_{324,8} = -0,0009 + 0,000135 [\text{Cu}^{+2}]$, ($r = 0,9993$).

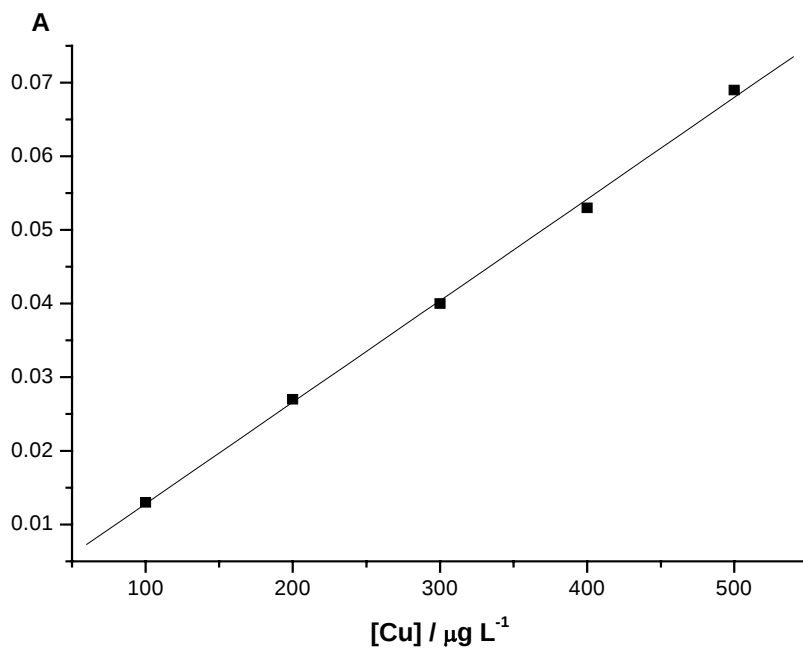


Figura 18: Curva analítica de cobre: $A_{324,8} = -0,001 + 0,000138 [\text{Cu}^{+2}]$, ($r = 0,9993$).

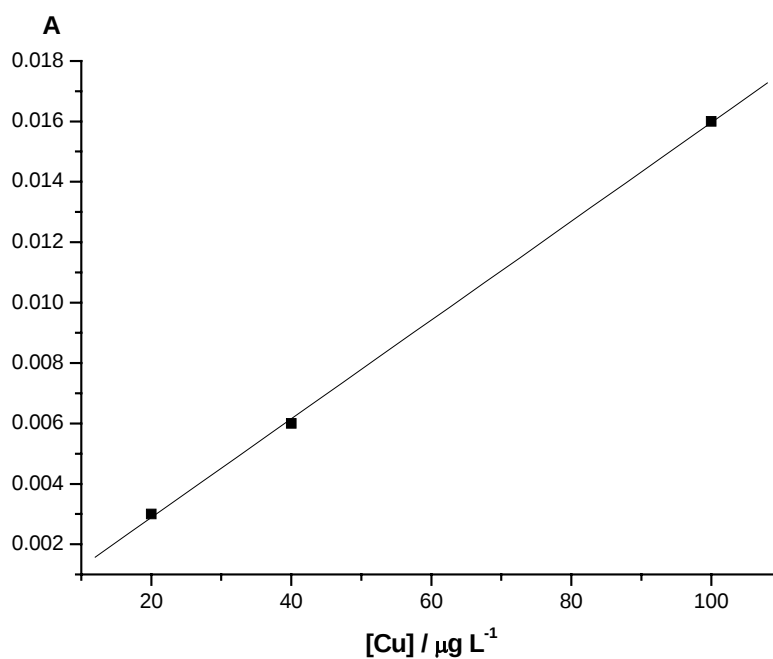


Figura 19: Curva analítica de cobre: $A_{324,8} = -0,000385 + 0,000163 [\text{Cu}^{+2}]$, ($r = 0,9993$).

2. Estágio no Departamento de Analisis Instrumental da Facultad de Farmácia da Universidad de Concepción, Concepción, Chile (de março a junho de 2003).

Visando verificar a diferença de sensibilidade do sistema de nebulização pneumática, quando se introduz uma amostra discreta, foram feitos experimentos com algumas soluções de concentrações distintas para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn.

Os elementos Cd, Cu e Pb foram escolhidos por serem determinados em muitos trabalhos da literatura e por já apresentarem resultados com o método TS-FF-AAS. O Zn foi escolhido por ser volátil e apresentar uma alta sensibilidade utilizando-se a FAAS.

Para todos os elementos a intensidade do sinal de absorbância foi maior para a aspiração direta do que para a injeção através da válvula Rheodyne. No entanto, esta diferença não é tão significativa, principalmente se for levado em conta o volume injetado (50 μL), pois na aspiração direta o volume gasto para atingir o máximo de absorbância situa-se entre 400 e 800 μL (5 a 10 s com vazão de 5 mL min^{-1}).

Se fosse utilizada a mesma quantidade de solução na nebulização pneumática direta seriam necessários cerca de 0,6 s. Para se obter cada sinal foram necessários de 5 a 10 s, dependendo do elemento e da concentração.

A injeção de soluções através da válvula Rheodyne promoveu uma maior eficiência na nebulização da amostra e os sinais obtidos não perderam muito em sensibilidade e foram mais repetitivos que os obtidos pela aspiração direta.

Os gráficos de absorvância em função do tempo, relativos a estes experimentos estão mostrados nas Figuras 20 a 23.

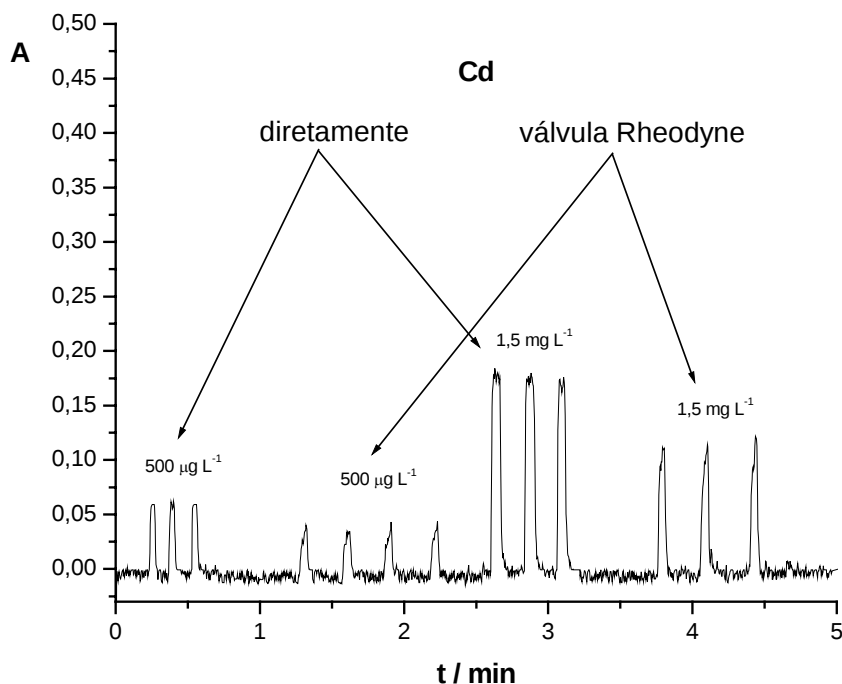


Figura 20: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50 μL) de soluções do elemento Cd utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.

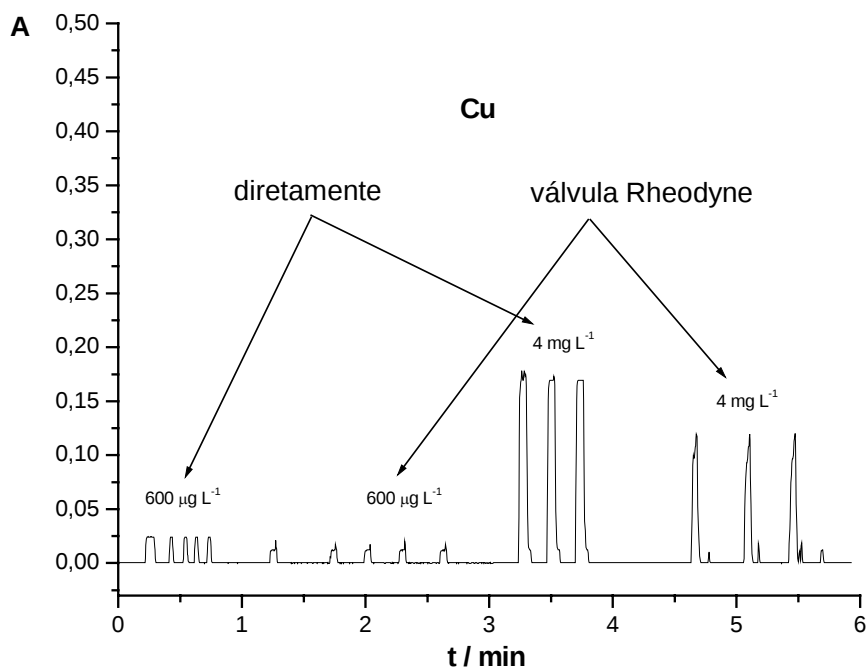


Figura 21: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50 μL) de soluções do elemento Cu utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.

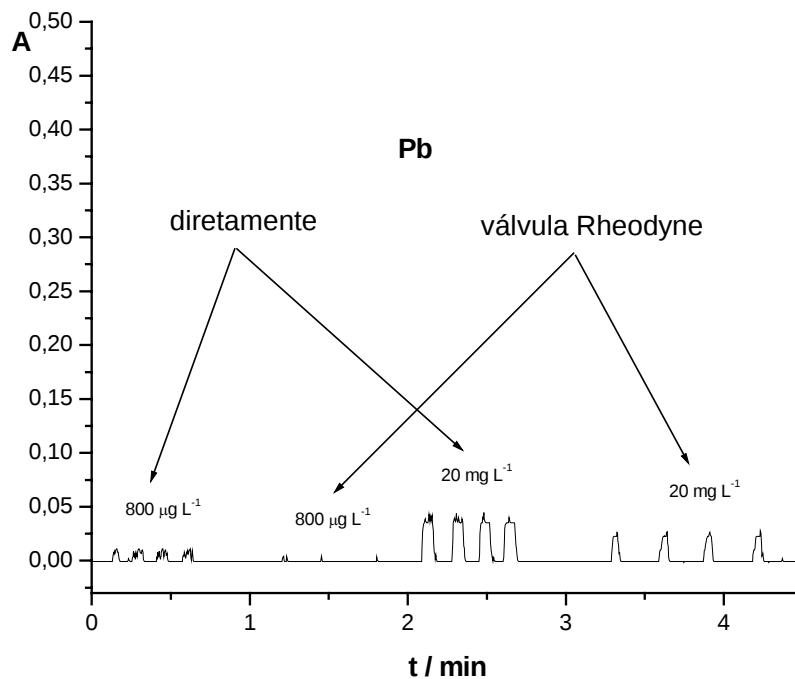


Figura 22: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Pb utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.

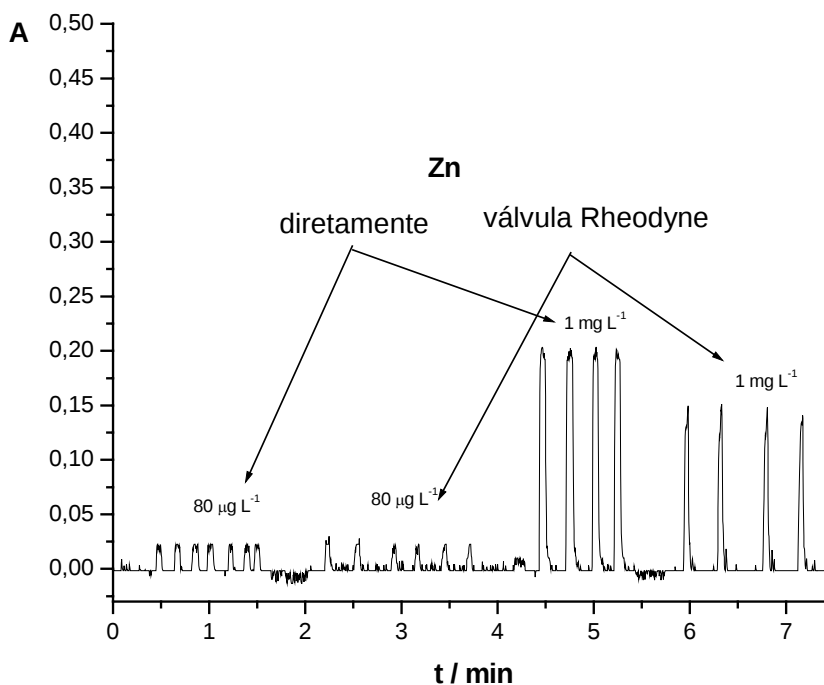


Figura 23: Comparação entre a aspiração direta e a injeção discreta (50µL) de soluções do elemento Zn utilizando o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro de absorção atômica 3110 Perkin Elmer.

Pôde-se verificar que não só a bomba de propulsão, coligada à válvula Rheodyne, introduziu a solução, mas a aspiração pelo nebulizador pneumático também contribuiu para a formação do aerossol das alíquotas de amostra.

Desta forma foram feitos alguns experimentos para utilizar o ar como carregador do sistema TS-FF-AAS (Figura 9). Assim, pôde-se testar se a válvula Rheodyne funcionaria com baixa pressão, ou seja, com a bomba peristáltica, uma vez que esta válvula normalmente é utilizada com bombas de HPLC.

Na literatura a maior parte dos trabalhos com o sistema TS-FF-AAS utiliza uma solução ácida como carregador.

De acordo com os resultados pôde-se verificar que não é necessário usar uma solução como carregador quando se utiliza uma válvula de injeção. Apenas o ar ou um gás (GÁSPÁR, SZÉLES, BERNDT, 2002) pode ser utilizado para levar a alíquota de solução até o tubo atomizador.

Com o sistema modificado (Figura 9) foram obtidos os sinais transientes de absorbância para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn.

Para avaliar a sensibilidade do sistema TS-FF-AAS frente ao tipo de carregador foram feitos experimentos onde foram injetadas alíquotas de 50 µL de soluções dos elementos Cd, Cu, Pb e Zn utilizando primeiramente ar como carregador. Em seguida foram feitas injeções de uma grande quantidade de solução ($v > 2$ mL), como se esta fosse uma injeção a volume infinito em um sistema FIA.

A seguir foram injetadas alíquotas de água para purgar o sistema.

Colocou-se água como carregador e foram feitas novas injeções de amostra.

Novamente foi usado ar como carregador e foram feitas novas injeções das soluções com injeções de água intercaladas.

Para todos os elementos (Figuras 24-27) observou-se que houve um decréscimo na intensidade do sinal analítico quando foi feita a injeção a volume infinito. Isto pode ser explicado pela diminuição da eficiência de atomização devido ao abaixamento da temperatura do tubo de Inconel® devido ao grande volume de solução.

Assim, quando foi utilizada água como carregador observou-se um grande decréscimo na intensidade do sinal de absorbância e um alargamento nos perfis para o Cd, o Cu e o Pb, este devido à dispersão da solução no carregador.

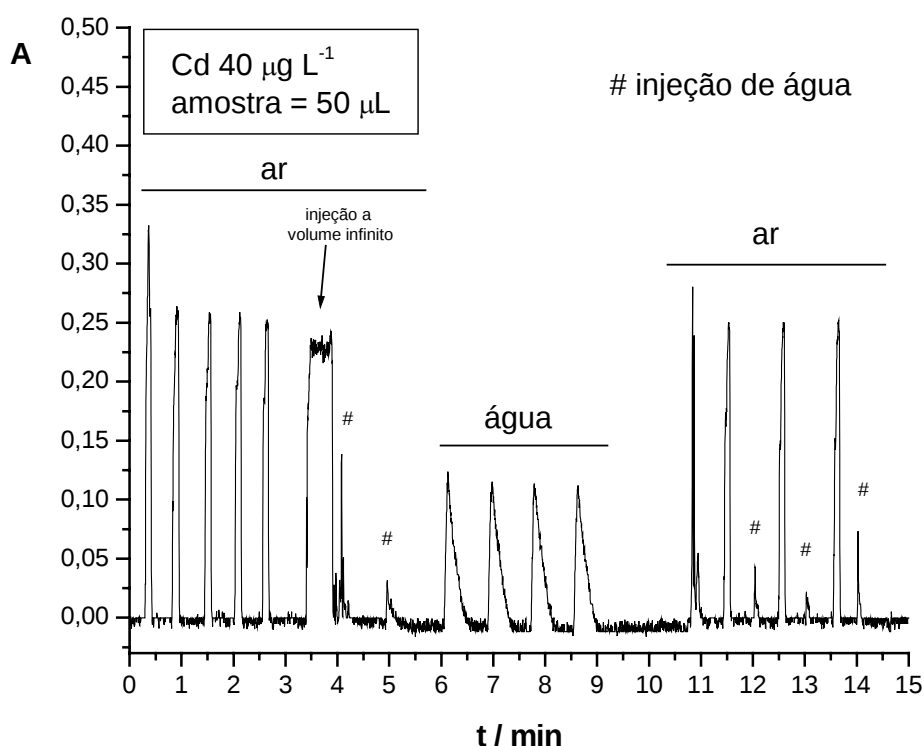


Figura 24: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Cd.

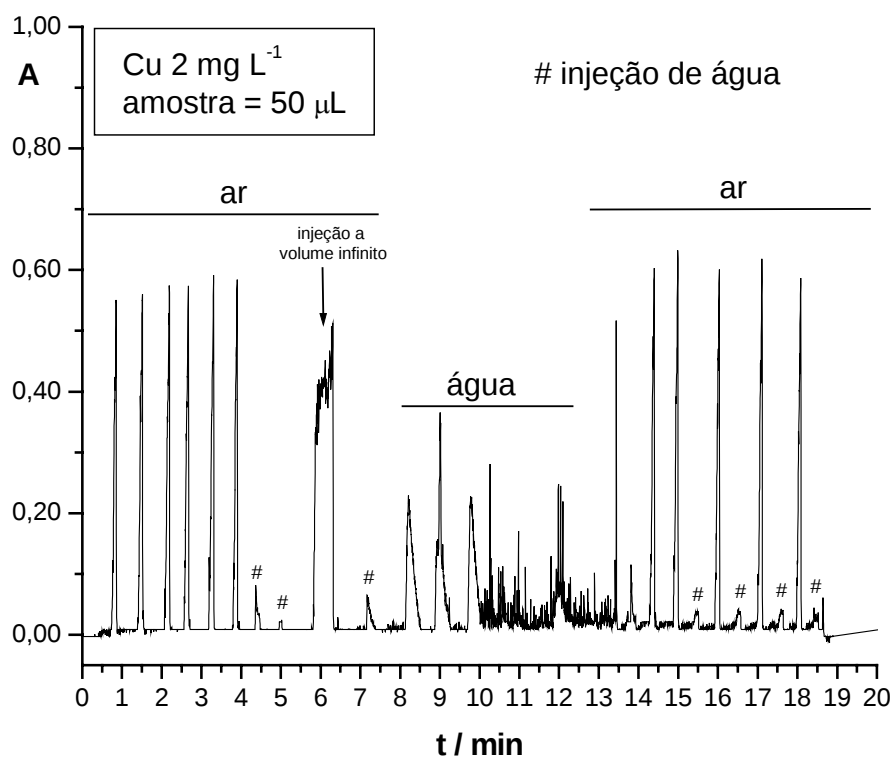


Figura 25: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Cu.

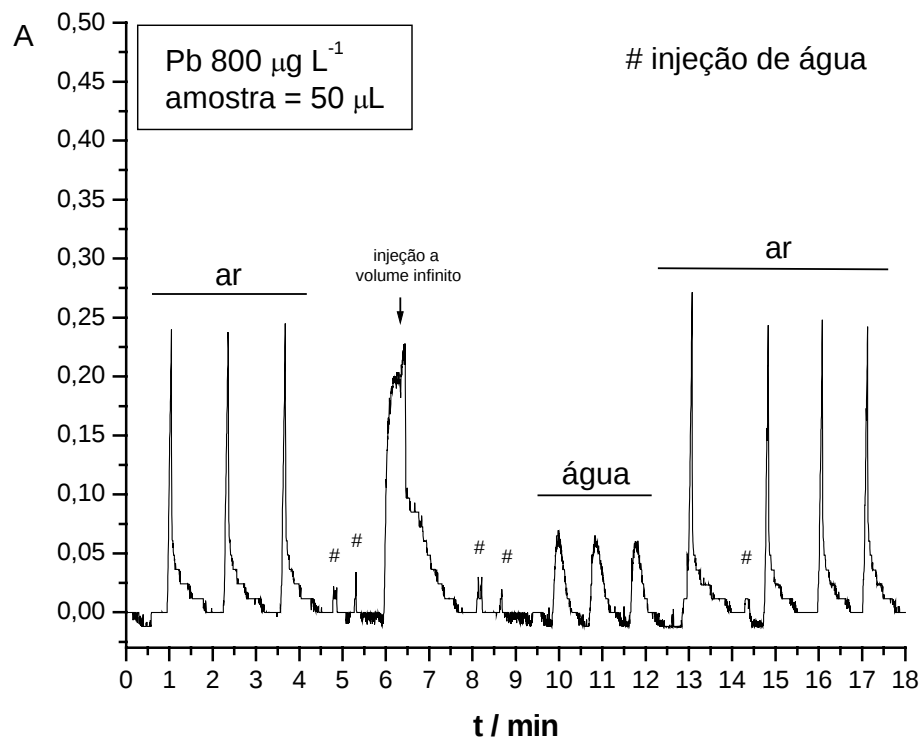


Figura 26: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Pb.

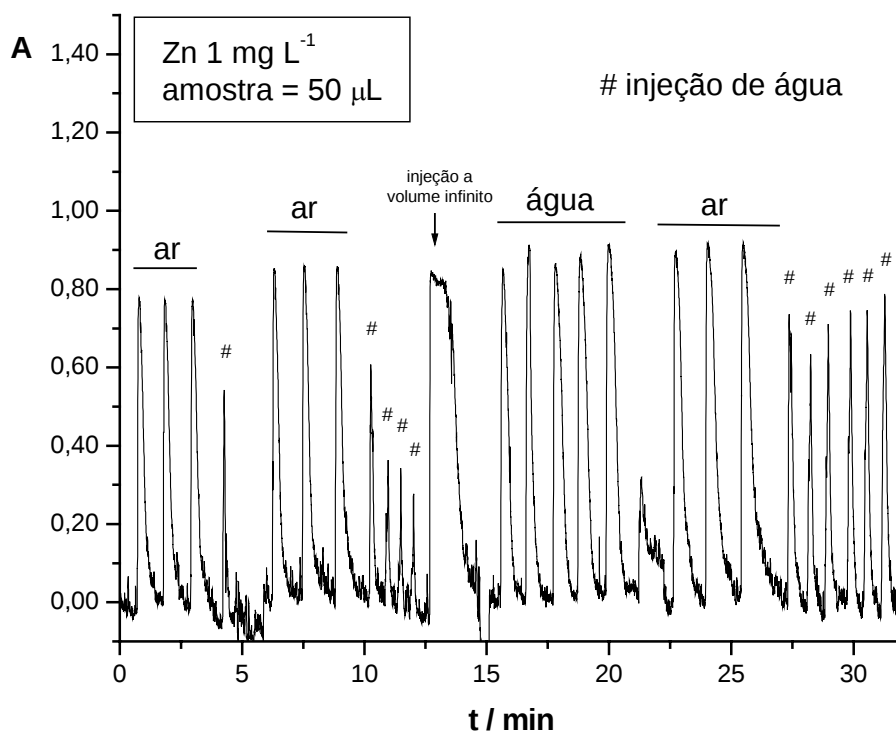


Figura 27: Avaliação do sistema TS-FF-AAS quanto à sensibilidade e ao carregador para Zn.

Para o Cd (Figura 24) e para o Pb (Figura 26) observou-se uma boa repetibilidade dos sinais tanto com ar como com água como carregador.

Já para o Cu (Figura 25) apenas os sinais obtidos utilizando ar como carregador obtiveram boa repetibilidade. Com a água como carregador houve uma diminuição na eficiência de atomização com o passar do tempo, possivelmente provocada pelo resfriamento do tubo na chama.

O Zn (Figura 27) não apresentou diferença de sensibilidade quando foi utilizado ar ou água como carregador, mostrando que a eficiência de atomização não foi afetada pelo carregador, nem pelo resfriamento do tubo e nem pela injeção a volume infinito, visto que, a temperatura de volatilização e atomização para este elemento é menor que para os demais. Entretanto, isto pode ser devido a uma contaminação da água deionizada do sistema Milli-Q com Zn, sugerida pelos últimos seis picos da Figura 27, referentes à injeção de água.

Comparando os sinais obtidos pelo método TS-FF-AAS com os obtidos por nebulização pneumática, para um volume de amostra de 50 μL , foi possível observar uma grande diferença na intensidade do sinal analítico de várias soluções estudadas em cada sistema, conforme pode ser observado pelas Figuras 28 a 31 para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente.

Para o Cd (Figura 28) observa-se que a intensidade do sinal de absorbância para uma solução 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ é 5 vezes maior quando obtido por TS-FF-AAS comparando com o sinal obtido por nebulização pneumática de uma solução 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. O aumento na sensibilidade do Cd utilizando o TS-FF-AAS é cerca de 30 vezes maior que com a nebulização pneumática.

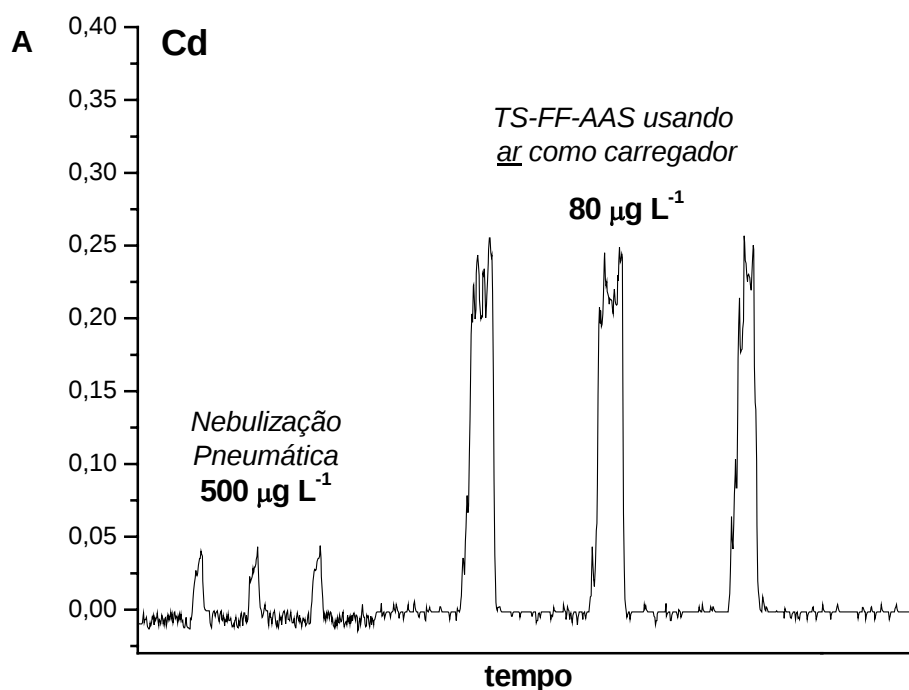


Figura 28: Comparação da sensibilidade de 50 μL de Cd por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.

Já para o Cu (Figura 29) houve apenas um aumento de 4 vezes na intensidade do sinal analítico de uma solução 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizada nos dois sistemas.

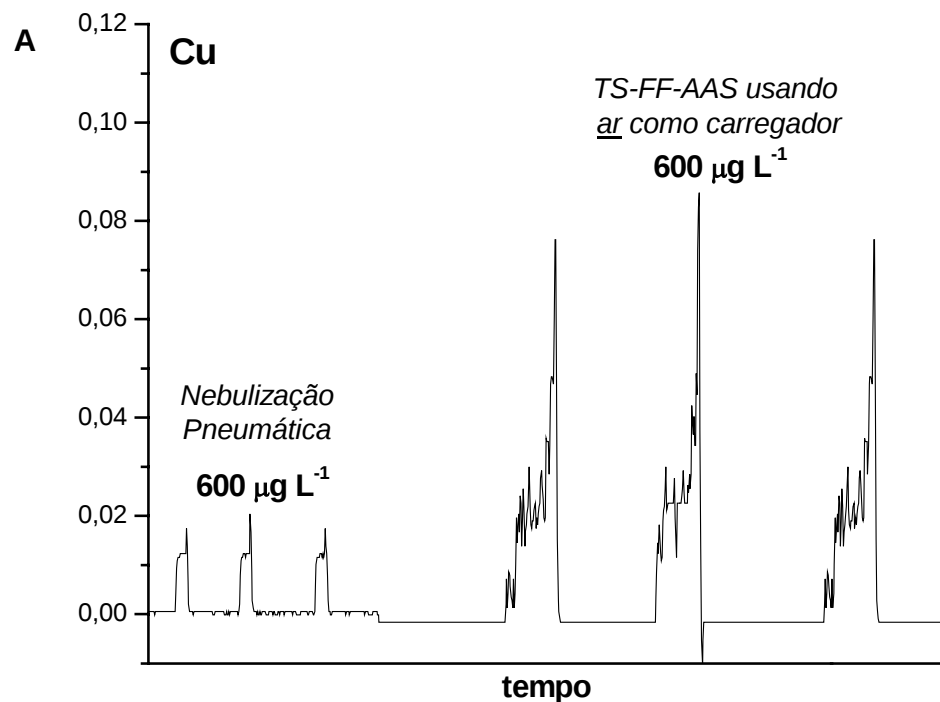


Figura 29: Comparação da sensibilidade de 50 µL de Cu por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.

O Pb (Figura 30) apresentou um ganho de sensibilidade na ordem de 250 vezes, já que a intensidade do sinal analítico para uma solução 200 µg L⁻¹ injetada no TS-FF-AAS foi cerca de 2,5 maior que a de uma solução 20 mg L⁻¹ injetada no sistema de nebulização pneumática.

Para o Zn (Figura 31) uma solução 80 µg L⁻¹ apresentou uma intensidade de sinal cerca de 20 vezes maior no TS-FF-AAS do que por nebulização pneumática.

Portanto, foi possível comprovar que método TS-FF-AAS aumenta a sensibilidade dos sinais destes elementos quando comparado com a nebulização pneumática do FAAS.

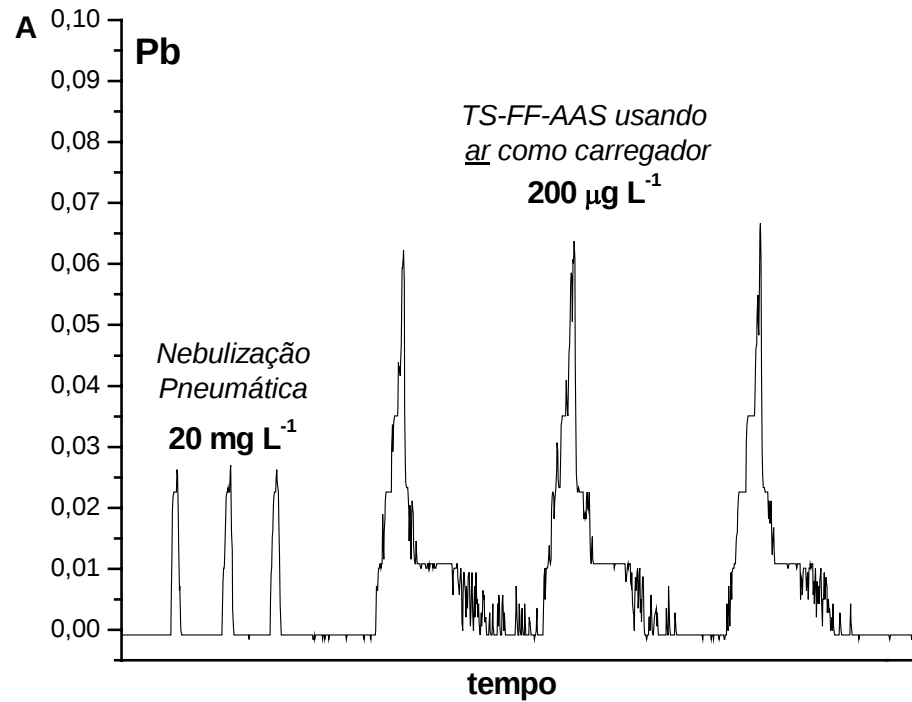


Figura 30: Comparação da sensibilidade de $50 \mu\text{L}$ de Pb por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.

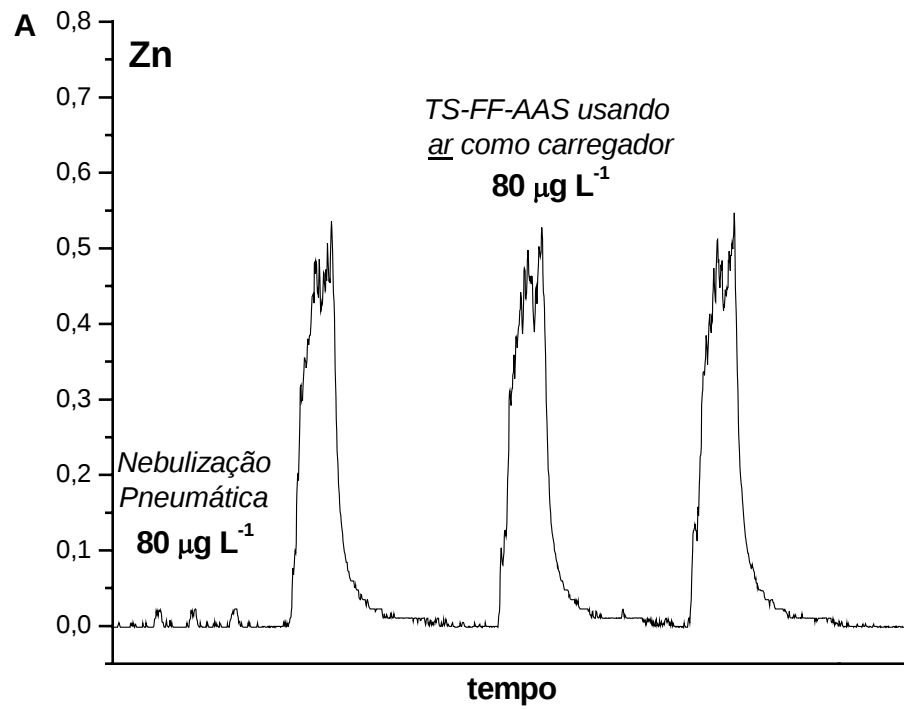


Figura 31: Comparação da sensibilidade de $50 \mu\text{L}$ de Zn por nebulização pneumática e TS-FF-AAS.

Um outro estudo realizado foi verificar a influência da vazão do carregador na intensidade do sinal analítico. A Figura 32 mostra que usando-se ar como carregador não existe alteração na intensidade do sinal analítico quando se aumenta a vazão do carregador.

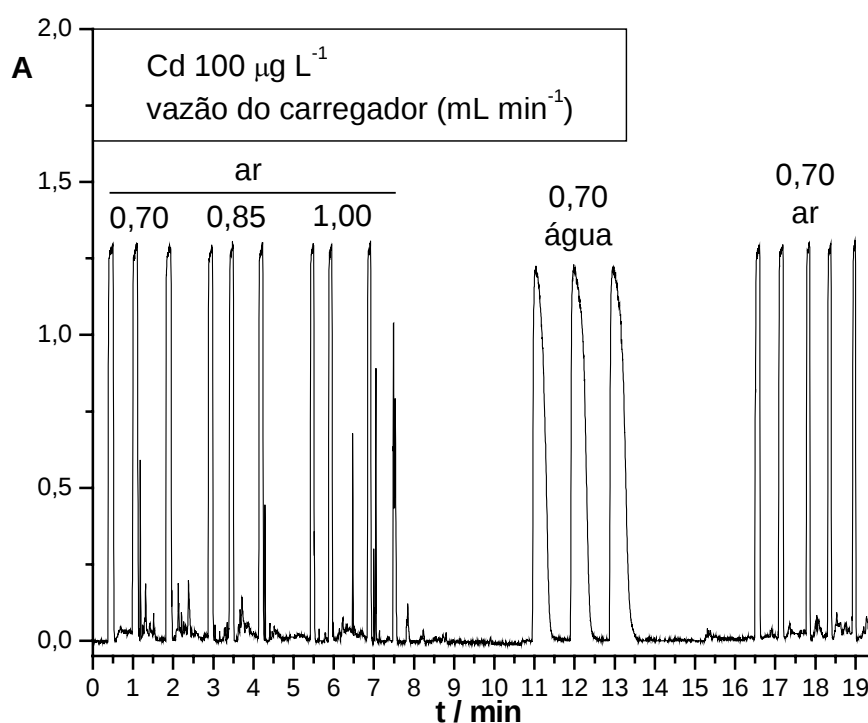


Figura 32: Influência da vazão e do carregador no sinal analítico de Cd utilizando o sistema TS-FF-AAS.

Com o aumento da vazão do carregador é possível observar a formação de sinais secundários. Comparando o ar e a água como carregadores observa-se que há uma pequena diminuição da intensidade dos sinais analíticos além do alargamento dos mesmos quando é usada água como carregador.

Em vazões menores que $0,70 \text{ mL min}^{-1}$ o ar não conseguia levar a alíquota da alça de amostragem até o tubo atomizador.

Depois destes testes, decidiu-se obter as curvas analíticas para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn (Figuras 33-36).

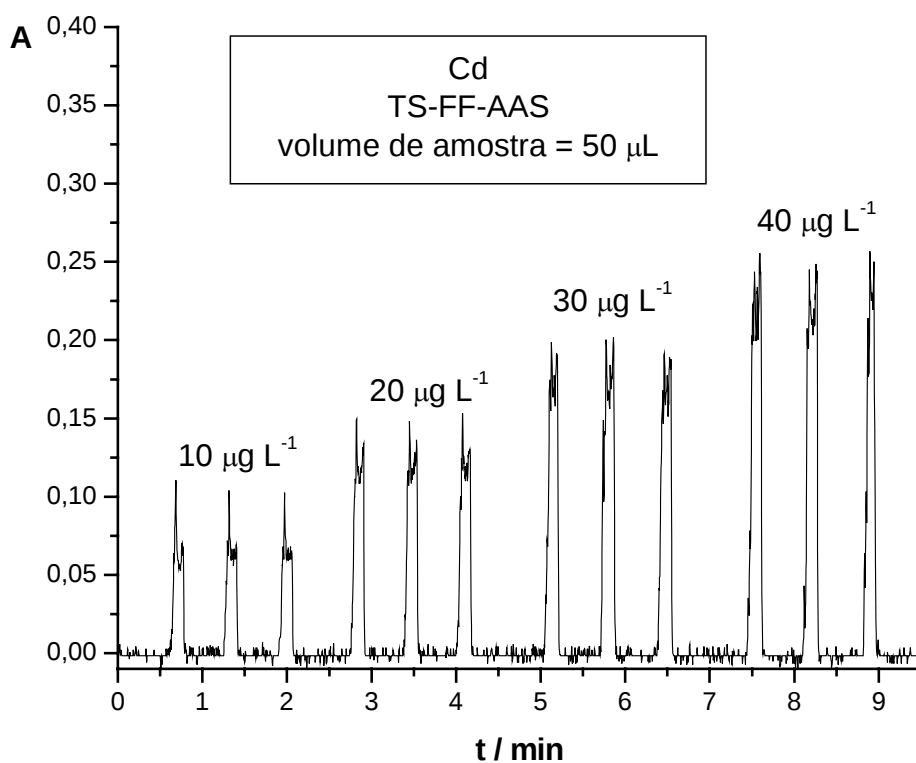


Figura 33: Curva analítica para Cd utilizando o sistema TS-FF-AAS.

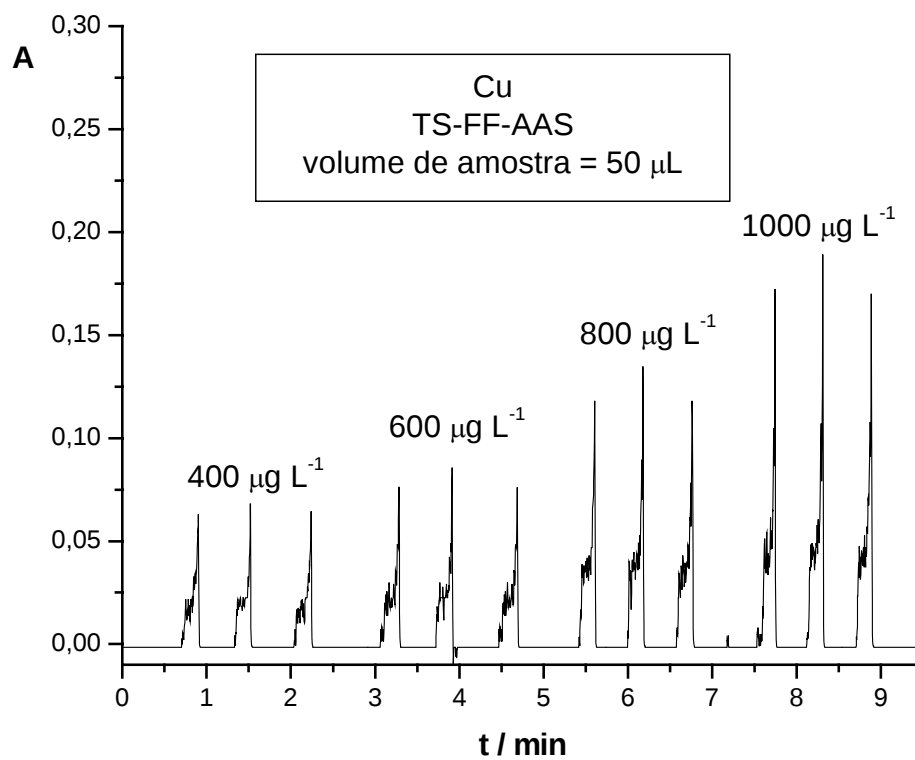


Figura 34: Curva analítica para Cu utilizando o sistema TS-FF-AAS.

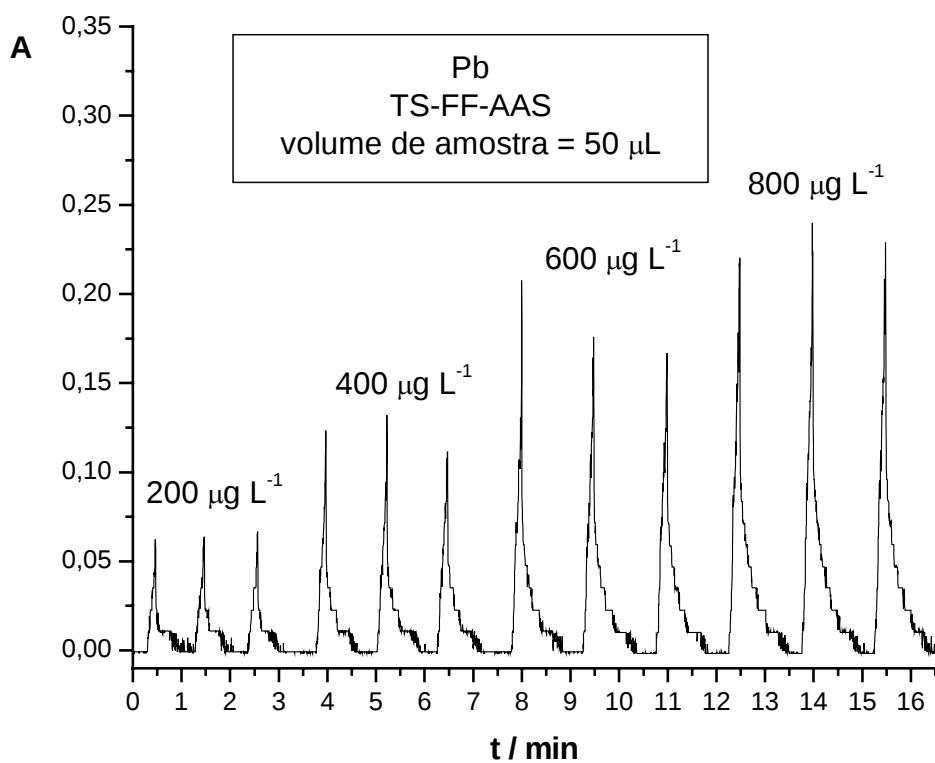


Figura 35: Curva analítica para Pb utilizando o sistema TS-FF-AAS.

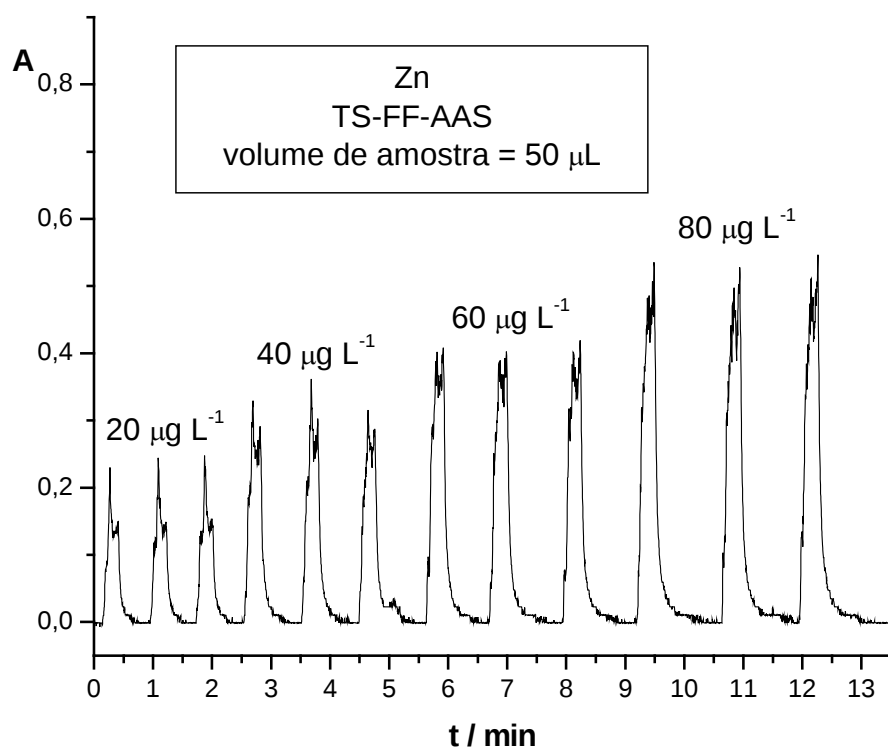


Figura 36: Curva analítica para Zn utilizando o sistema TS-FF-AAS.

Já tendo o domínio do sistema montado, tanto na obtenção como no tratamento dos dados, o Prof. Neira sugeriu que se poderia tentar desenvolver um novo método, a Multicomutação-TS-FF-AAS. Estudos preliminares foram desenvolvidos para Cd, Cu e Pb.

Primeiramente avaliou-se a intensidade do sinal analítico em função do tempo de abertura da válvula solenóide para uma solução $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (Figura 37).

Quanto maior o tempo de abertura da válvula, maior é a intensidade do sinal analítico devido à maior quantidade de amostra injetada no tubo na chama.

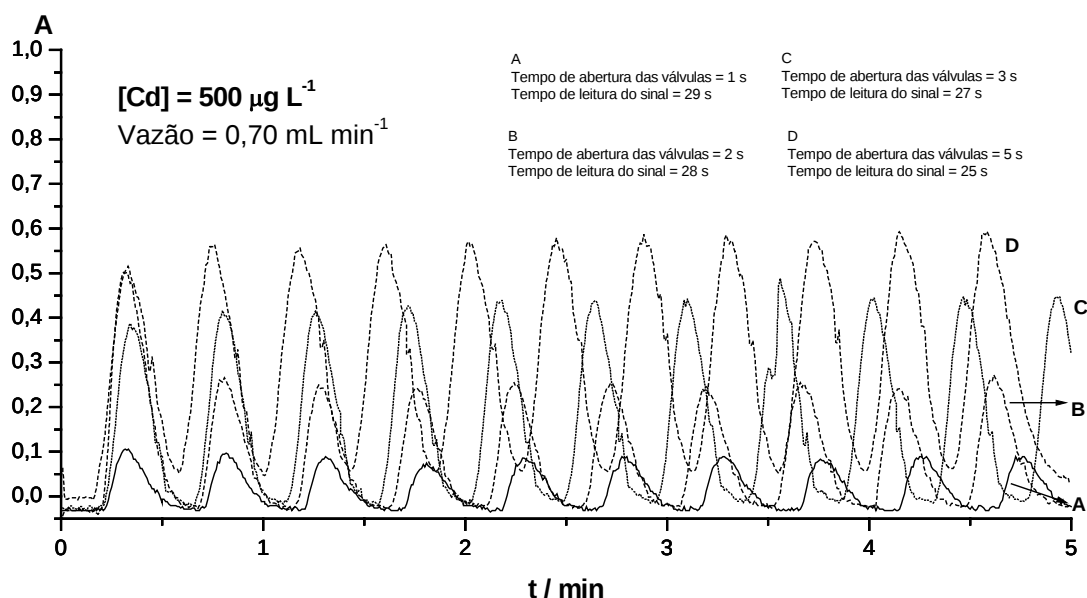


Figura 37: Influência do tempo de abertura da válvula solenóide na intensidade do sinal analítico para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Em seguida foram feitos testes com a adição concomitante de uma solução de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ à solução de Cd e o sinal analítico apresentou uma ligeira melhora em sua intensidade quando comparados com os sinais obtidos somente com a solução de Cd (Figura 38).

Foram testadas três substâncias orgânicas (MeOH, EtOH e Triton X100) para verificar se haveria uma melhora no processo de atomização da solução, visto que

estas substâncias podem alterar algumas propriedades de uma solução como viscosidade, pressão de vapor, tensão superficial, entre outras. Estas propriedades influem nos processos de nebulização e atomização do analito da amostra.

Os experimentos foram feitos da mesma forma que os realizados para o HNO_3 .

Não houve melhora significativa na intensidade do sinal analítico com a adição de MeOH 20% (v/v) (Figura 39). Com a adição de EtOH 20% (v/v) não foi observada melhora alguma (Figura 41). E para o Triton X100 1% (v/v) pode ser observado um alargamento no perfil do sinal analítico, além dos mesmos ficarem com mais ruído (Figura 43).

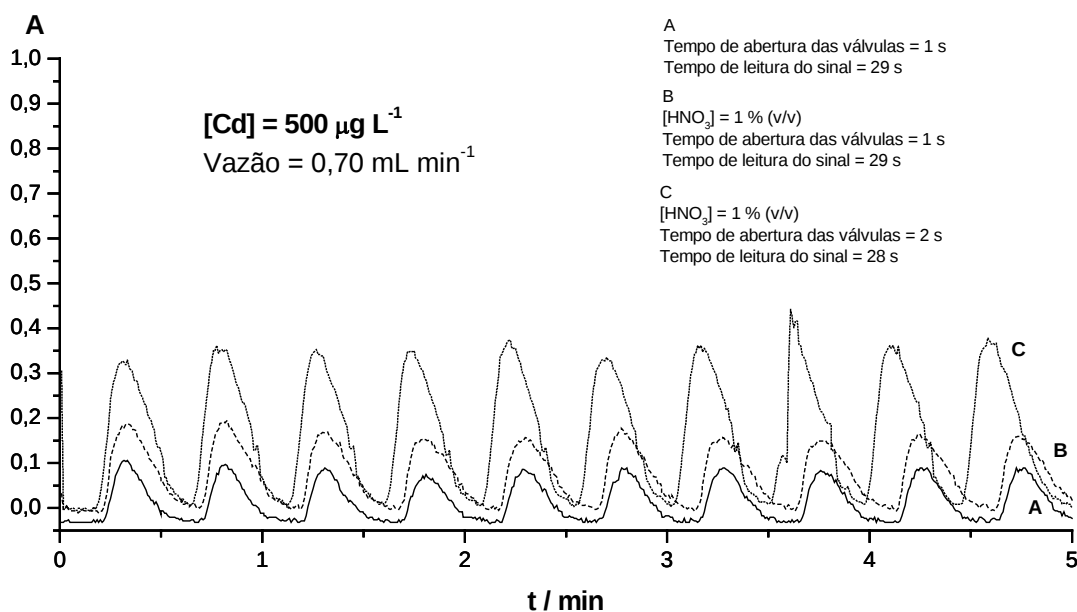


Figura 38: Influência do tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + HNO_3 utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

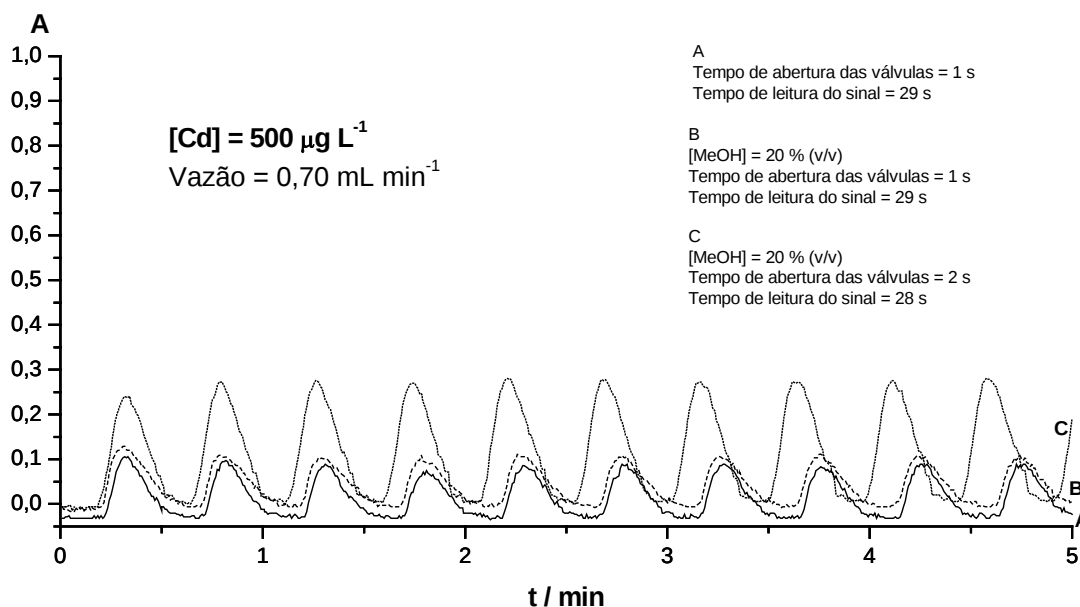


Figura 39: Influência do tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + MeOH utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Quando foi adicionado à solução de Cd o HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e cada um das substâncias orgânicas não se observou uma melhora na intensidade do sinal analítico para o tempo de abertura de válvula de 1 s e tempo de leitura de 29 s (Figuras 40, 42 e 44) quando comparada com a adição de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ somente.

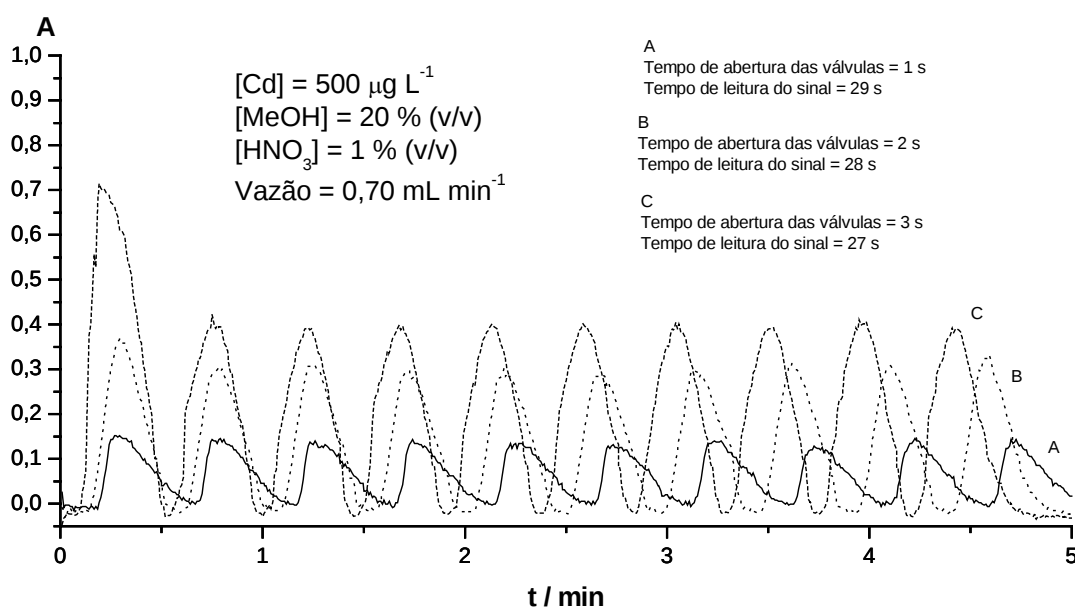


Figura 40: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + MeOH + HNO_3 utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Para tempos maiores de abertura das válvulas há um ligeiro aumento na intensidade dos sinais analíticos.

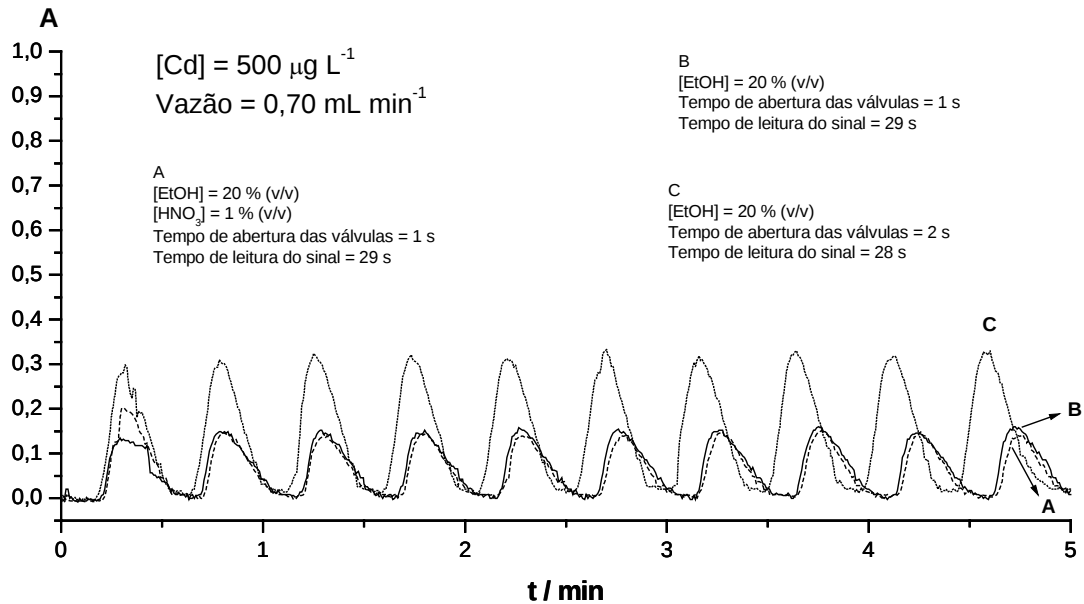


Figura 41: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + EtOH utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

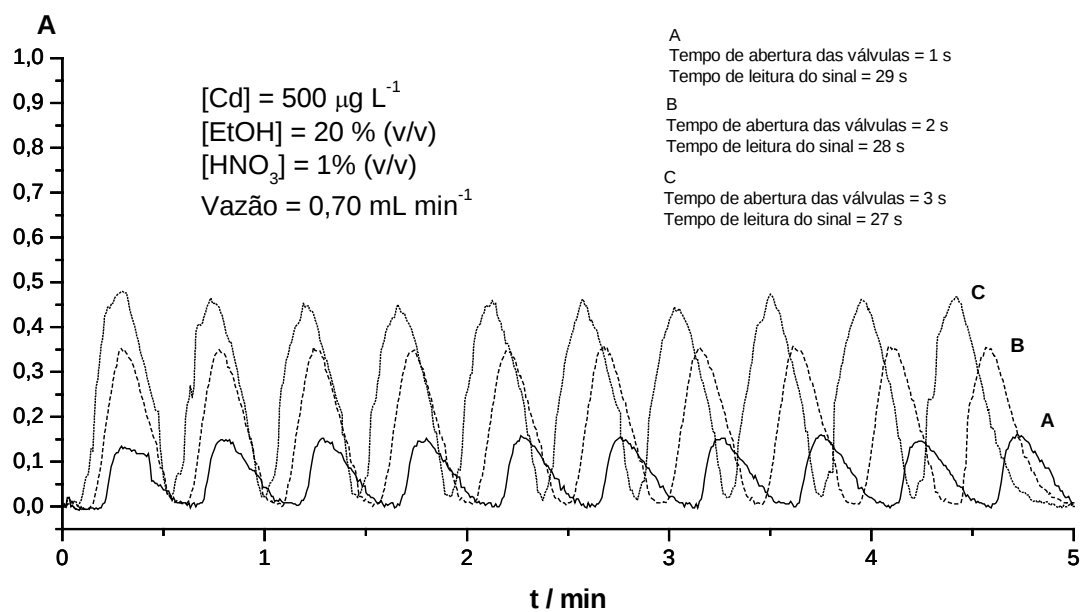


Figura 42: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + EtOH + HNO₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

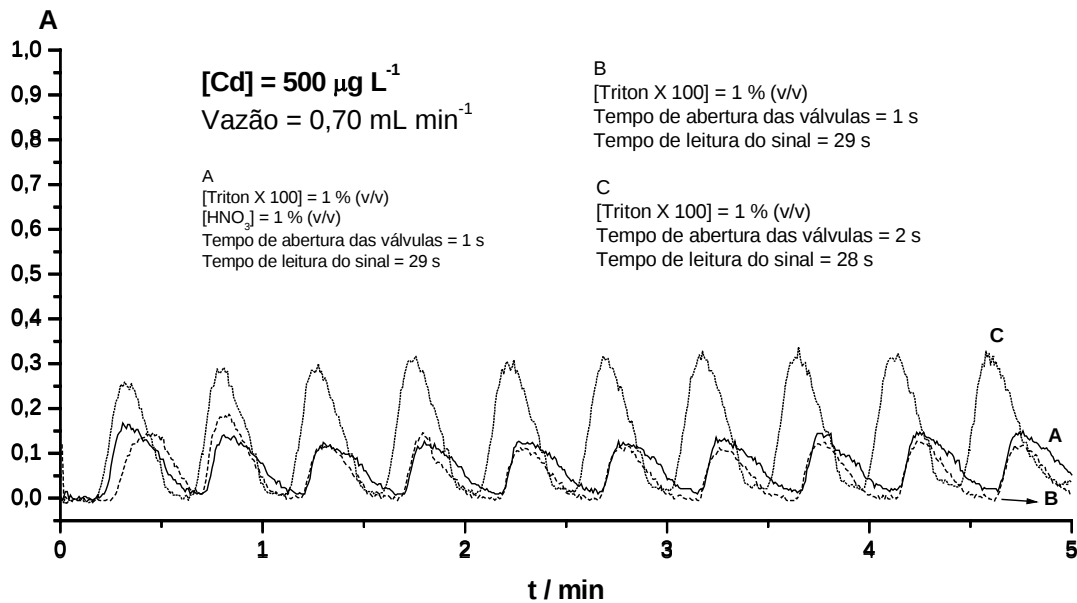


Figura 43: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + Triton X 100 utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

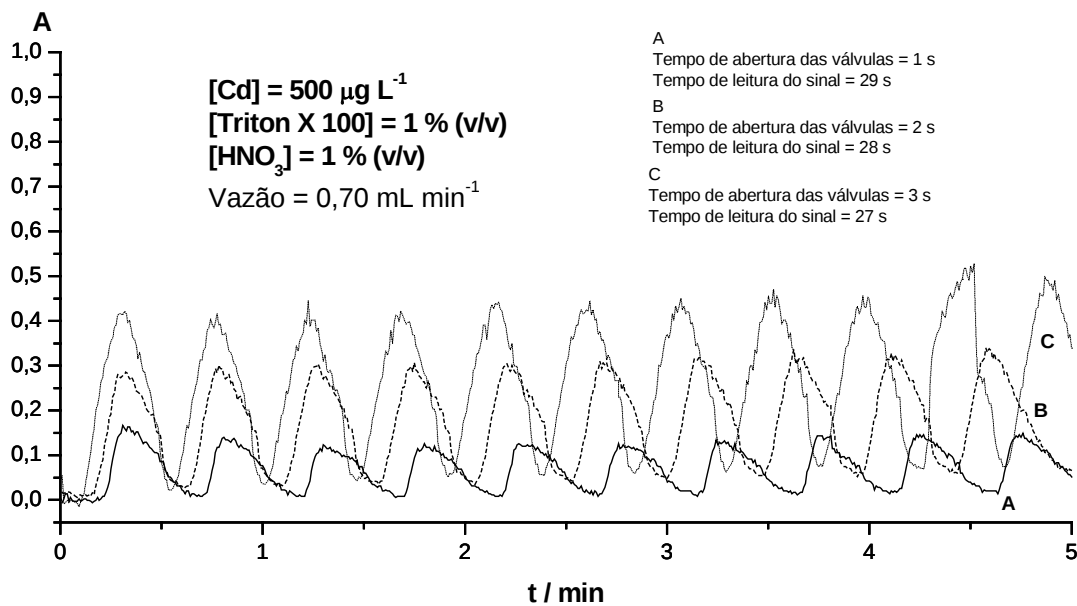


Figura 44: Influência de tempo de abertura das válvulas solenóides na intensidade do sinal analítico para Cd + Triton X 100 + HNO₃ utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Os testes com os elementos Cu e Pb foram feitos simultaneamente aos do Cd. Os resultados foram semelhantes aos do Cd e, portanto, dispensam a apresentação dos gráficos de tais experimentos.

Diante disso, a utilização destas substâncias orgânicas não se justifica, visto que não há uma melhora na sensibilidade do sinal para cada elemento.

Contudo, a utilização destas substâncias como solventes de amostras orgânicas com alta viscosidade, como o óleo diesel, pode auxiliar a introdução da amostra no sistema TS-FF-AAS, não interferindo no processo de atomização dos elementos de interesse.

Assim, resolveu-se obter curvas analíticas para os elementos Cd, Cu e Pb sendo que as soluções padrões foram preparadas em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando o sistema modificado da Figura 14 e arranjo da Figura 13, onde avaliou-se também a repetibilidade dos resultados para os elementos Cd, Cu e Pb (Figuras 45-50). O branco, solução de HNO_3 1% (v/v), não apresentou sinais consideráveis e, por este motivo não são mostrados nas Figuras 45, 47 e 49.

Todos os elementos apresentaram boas relações lineares para as curvas analíticas e boas repetibilidades ($\text{CV} < 6\%$).

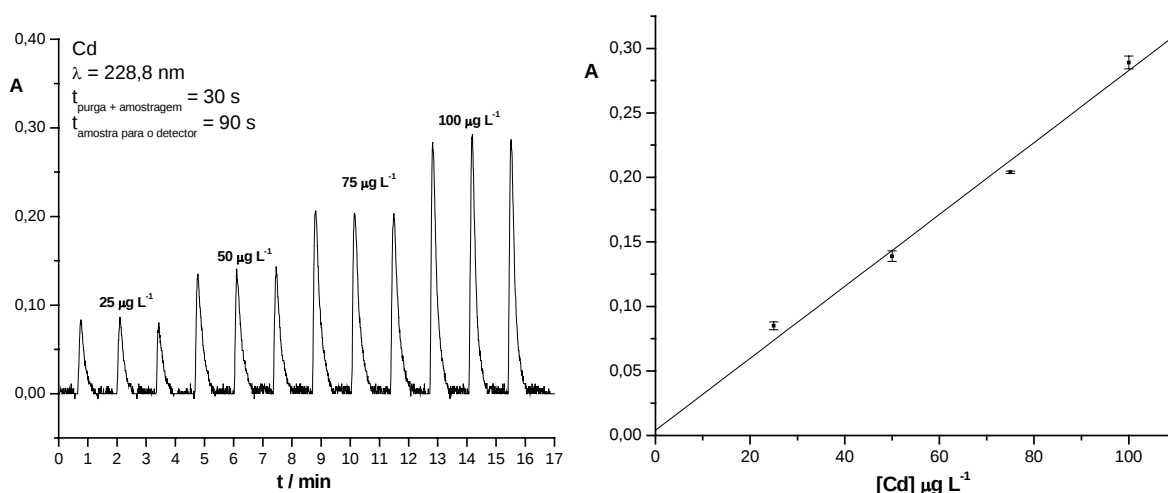


Figura 45: Curva analítica para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

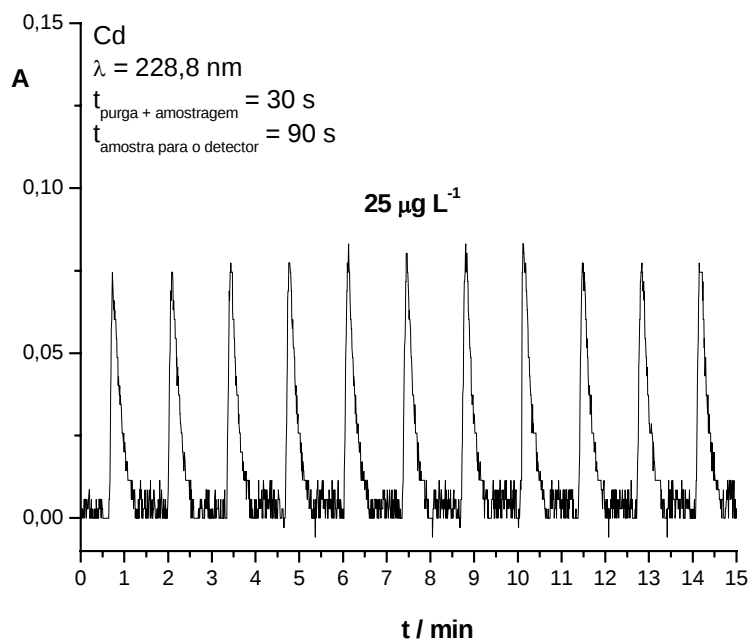


Figura 46: Repetibilidade das medidas para Cd utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

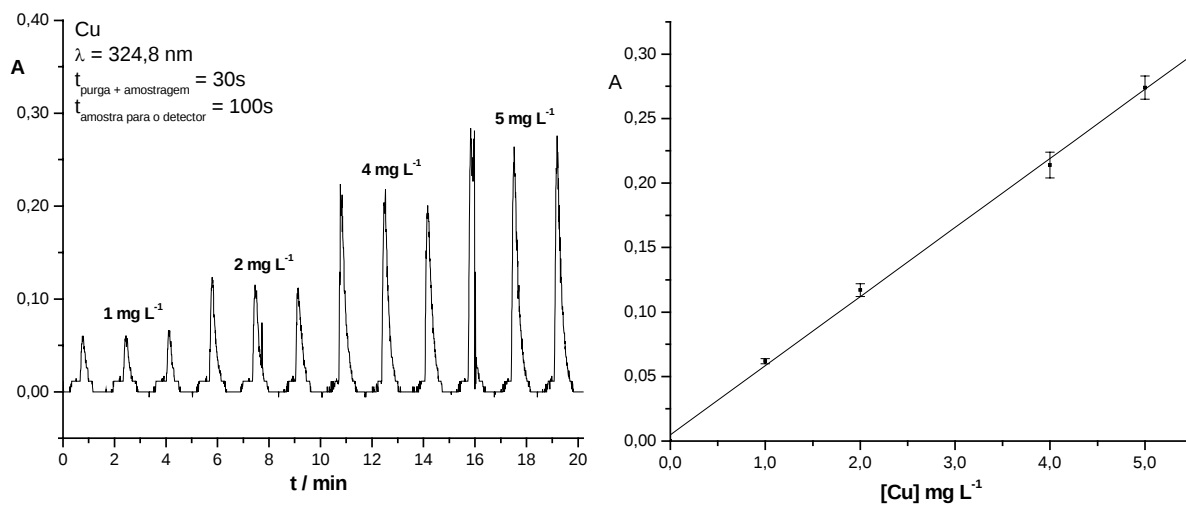


Figura 47: Curva analítica para Cu utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

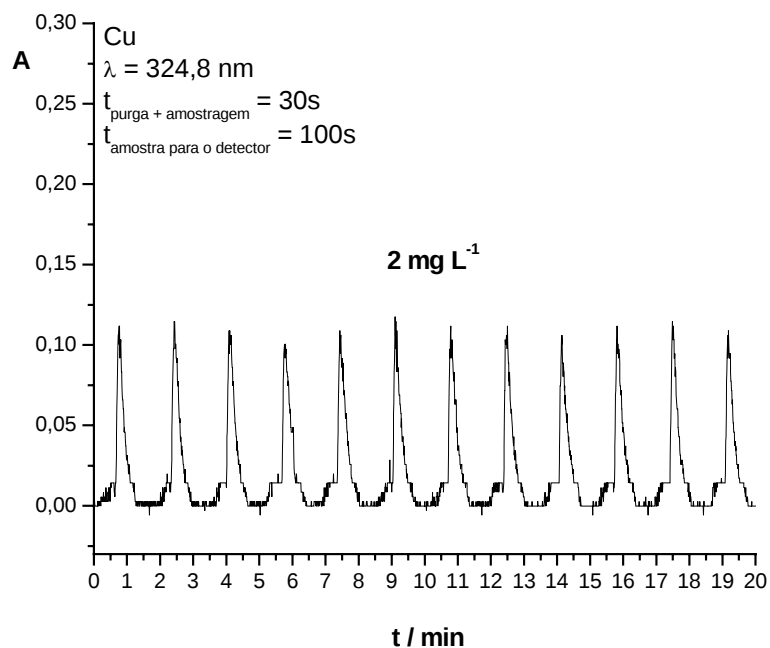


Figura 48: Repetibilidade das medidas para Cu utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

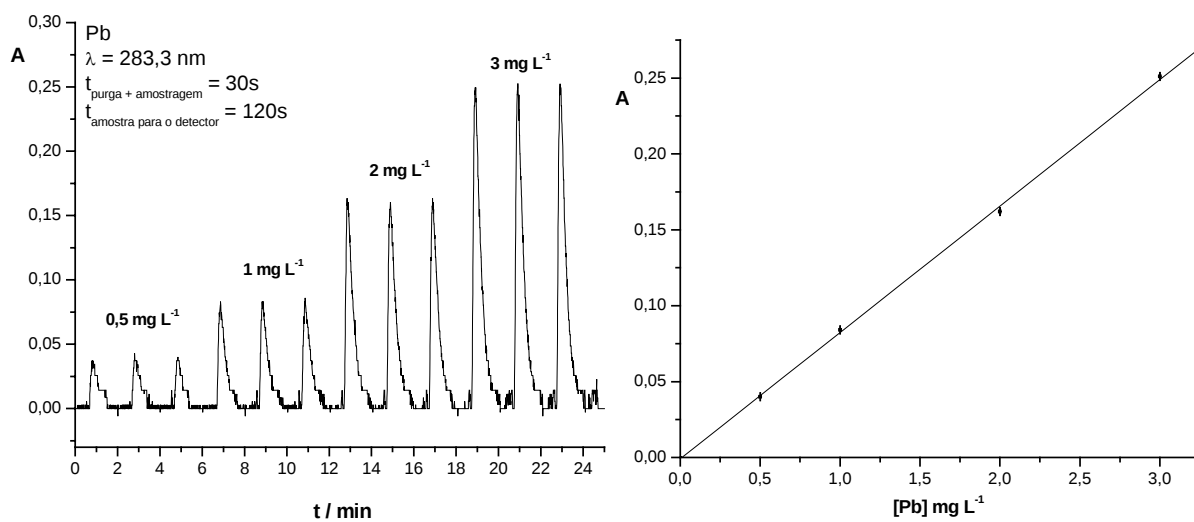


Figura 49: Curva analítica para Pb utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

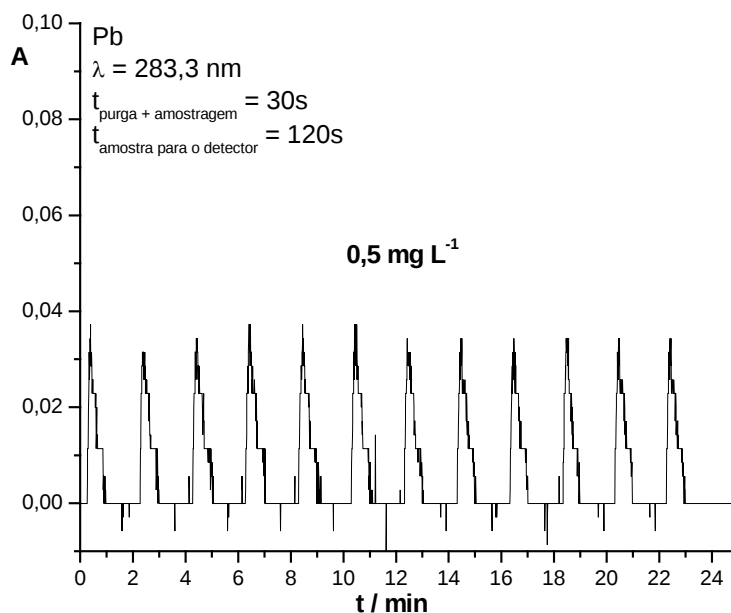


Figura 50: Repetibilidade das medidas para Pb utilizando o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Os limites de detecção alcançados para o Cd, Cu e Pb foram 3,0; 222 e 72 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de variação (em altura de pico e $n=12$) para a determinação destes metais variaram entre 3,6 a 5,7%.

Os parâmetros analíticos para o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS para os elementos Cd, Cu e Pb estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros analíticos para sistema Multicomutação- TS-FF-AAS.

	Cd	Cu	Pb
Desvio padrão relativo (%)	3,8	3,6	5,7
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,0	222	72
C_0 Multicomutação-TS-FF-AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,6	81	53
Equação da curva analítica	$A = 0,004 + 0,0028 [\text{Cd}]$	$A = 0,005 + 0,054 [\text{Cu}]$	$A = 0,001 + 0,083 [\text{Pb}]$
Intervalo da curva analítica (mg L^{-1})	0,025 – 0,100	1,0 – 5,0	0,5 – 3,0
Coeficiente de correlação (r)	0,99709	0,99909	0,99973
Volume de amostra (μL)	210	240	250
Volume de descarte (μL)	15,6	13,5	12
Frequência analítica (h^{-1})	33	28	24
C_0 FAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	28	77	450
Aumento do poder de detecção	17,5	0,951	8,49
C_0 FAAS / C_0 Multicomutação-TS-FF-AAS			
C_0 FAAS (ATOMIC, 2000)			

O desenvolvimento deste sistema mostra uma outra forma de introdução de amostra como alternativa ao amostrador automático que possui custo muito superior ao das válvulas solenóides e à bomba peristáltica.

A quantidade de amostra utilizada por análise é maior quando se compara com o TS-FF-AAS, mas é bem inferior ao volume necessário na FAAS com nebulização pneumática.

Então existe um baixo consumo de reagentes e amostras, que também é favorecido pela possibilidade de reutilização das soluções padrão, amostras e carregador através do acionamento/desligamento das válvulas solenóides.

3. Desenvolvimento do método para análise de álcool combustível e óleo diesel.

Os valores de absorbância medidos no espectrômetro e no software eram diferentes, mas tinham uma correlação (Figura 51). Assim, estes dados, em absorbância em função do tempo, eram gravados em ASCII e depois importados para o software MICROCAL™ ORIGIN™ para o tratamento e confecção dos gráficos de absorbância em função do tempo.

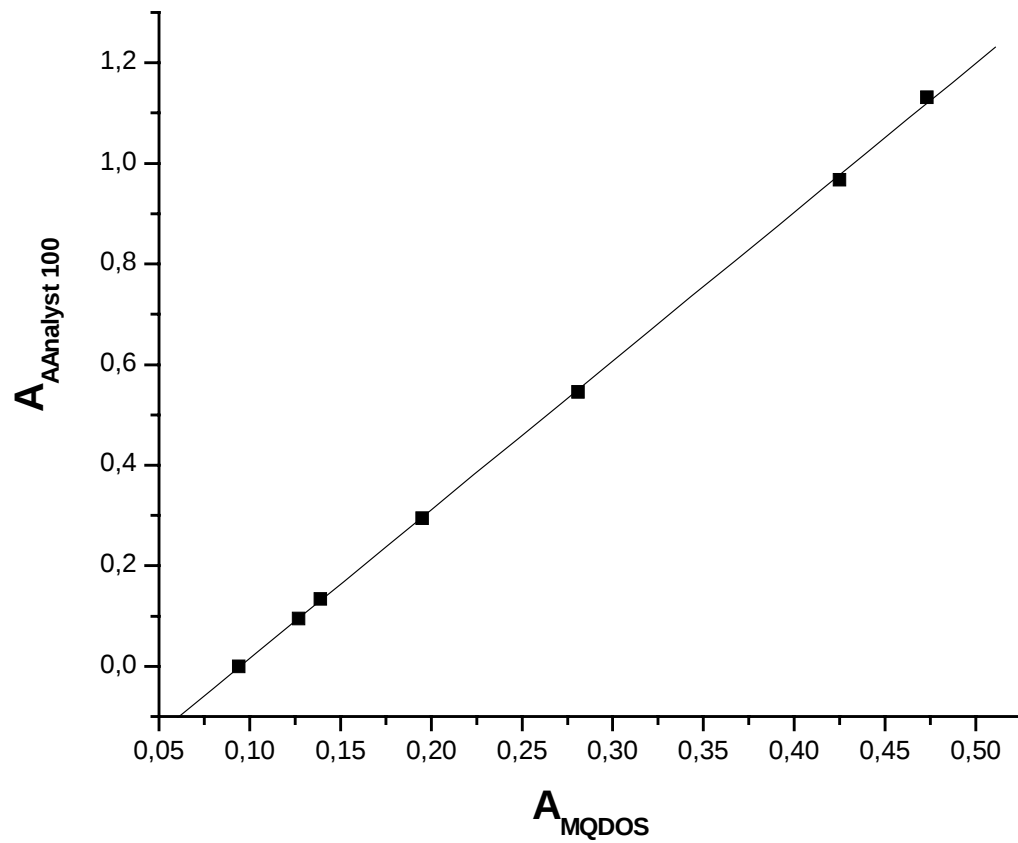


Figura 51: Correlação entre as absorbâncias do espectrômetro AAnalyst 100 e os sinais do software MQDOS. Cd ($\lambda = 228,8$ nm). Equação ajustada: $A_{AAnalyst 100} = -0,28074 + 2,95973A_{MQDOS}$ ($r = 0,99988$).

3.1. Cádmio

A Figura 52 mostra a influência da vazão da amostra no sinal analítico de cádmio, tanto em tubo cerâmico, como em tubo metálico.

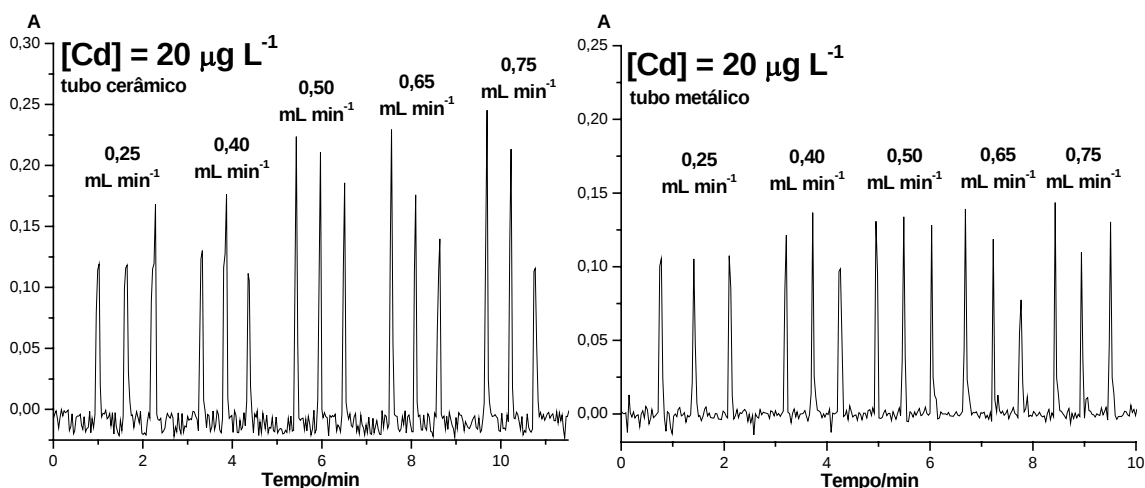


Figura 52: Influência da vazão da amostra no sinal analítico de Cd utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

Considerando a melhor repetibilidade, de forma qualitativa, dos sinais da Figura 52, as curvas analíticas de cádmio, tanto para o tubo cerâmico quanto para o tubo metálico, foram obtidas mantendo-se a vazão da amostra em $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ e do ar, como carregador, em $1,50 \text{ mL min}^{-1}$.

A Figura 53 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de cádmio em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

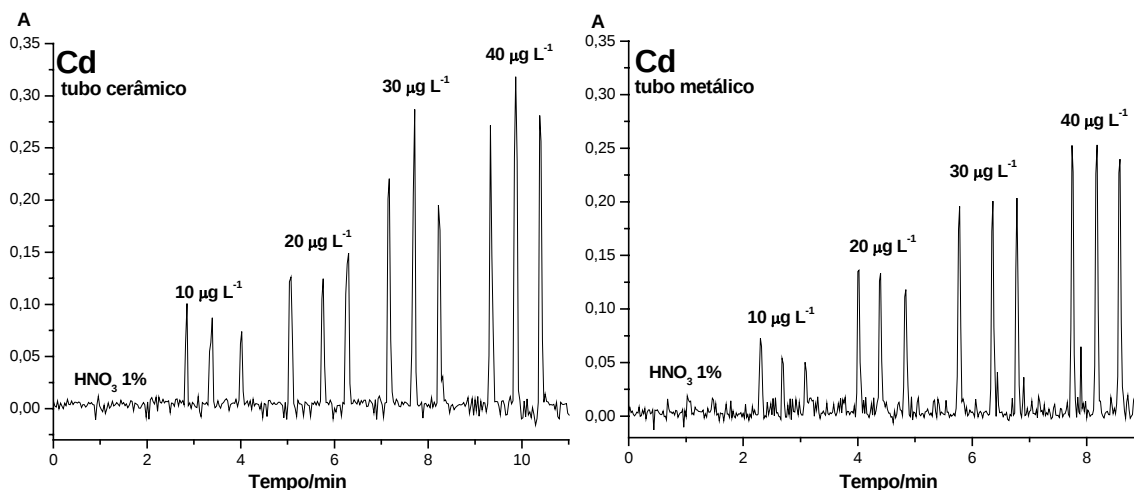


Figura 53: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cd em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

Os perfis dos sinais transientes são semelhantes, mas a altura dos picos é maior para o tubo cerâmico. Já a repetibilidade dos sinais é melhor no tubo metálico, porém a solução de HNO_3 0,14 mol L^{-1} (branco) produz um pequeno sinal ($0,019 \pm 0,001$).

A Figura 54 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de cádmio, pelo método das adições de analito na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} , obtidos nos dois tubos estudados.

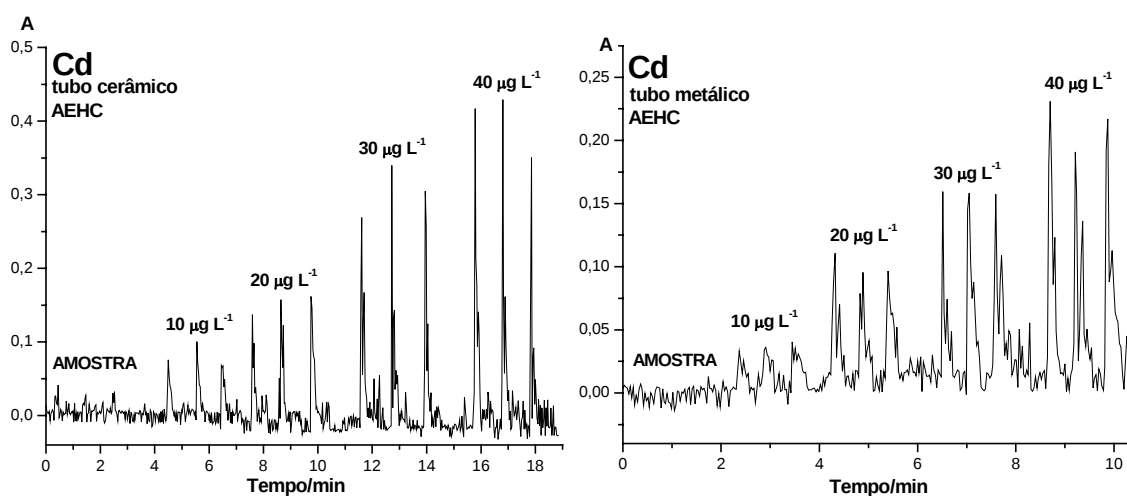


Figura 54: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cd na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

Para a amostra de AEHC, a curva analítica obtida no tubo cerâmico apresentou perfis de sinais semelhantes aos obtidos com as soluções padrão em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, mas com valores um pouco maiores.

Com o tubo metálico pode-se observar um alargamento dos sinais, provavelmente advindo da interferência da matriz da amostra.

Os valores de absorbância obtidos no tubo cerâmico são sempre maiores que os obtidos no tubo metálico. Este fato é comum a todos os outros elementos tanto nas curvas analíticas em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 53, 69, 64 e 69) como nas curvas analíticas da amostra de álcool (Figura 54, 60, 65 e 70) e, também para o cobre (Figura 61) e o chumbo (Figura 66) nas curvas analíticas da amostra de óleo diesel.

Na tentativa de esclarecer este fato, foi medida a temperatura dos tubos com o auxílio de dois termopares tipo K (Chromel vs. Alumel), com intervalo de -200°C a 1370°C , conectado a um termômetro (51 K/J Thermometer, Fluke). A primeira medida foi feita com o termopar com junta aterrada, posicionado junto ao tubo cerâmico, ou metálico, na direção do orifício onde se coloca o capilar cerâmico. As temperaturas medidas foram $934 \pm 2^\circ\text{C}$ para o tubo cerâmico e $983 \pm 1^\circ\text{C}$ para o tubo metálico.

Com o termopar de junta exposta, posicionado juntamente com o capilar cerâmico dentro dos tubos, mediu-se a temperatura no interior dos mesmos. No tubo cerâmico, onde somente na metade inferior próxima à chama mesmo fica rubro, o intervalo de temperatura é de 980°C a 1000°C .

O tubo metálico tem intervalo de temperatura de 1030°C a 1060°C e, fica totalmente rubro sobre a chama.

Quando se injetam 50 μL de HNO_3 0,14 mol L^{-1} ocorre um abaixamento da temperatura de cerca de 150°C para o tubo cerâmico e de 50°C para o tubo metálico, devido ao resfriamento dos tubos pela solução. Entretanto, ambos rapidamente voltam aos seus intervalos máximos de temperatura.

Injetando 50 μL das solução de AEHC ou da emulsão de óleo diesel não se observa nenhuma alteração significativa na temperatura, indicando assim que a combustão destas substâncias auxilia na manutenção dos intervalos máximos de temperatura.

Como as temperaturas no tubo cerâmico sempre são inferiores às do tubo metálico, em todos os experimentos descritos anteriormente, uma hipótese para explicar os maiores valores de absorbância no tubo cerâmico do que no tubo metálico pode ser o fato de ocorrer uma atomização gradual, onde parte destes átomos condensa na parte superior do tubo cerâmico, que é mais fria, promovendo assim uma espécie de pré-concentração. Depois de todo líquido ser vaporizado, estes átomos são novamente vaporizados, gerando um aumento do sinal analítico e um alargamento no seu perfil quando comparado aos obtidos no tubo metálico.

Este procedimento é análogo ao ATAAS (*Atom-Trapping Atomic Absorption Spectrometry*) (METCALFE, 1987) onde neste, a pré-concentração ocorre na parte de fora do tubo, com a solução sendo aspirada por nebulização pneumática e o resfriamento no interior do tubo é feito com água. O analito vai sendo concentrado na parte externa inferior do tubo e, quando é passado um jato de ar no interior do tubo, a amostra é vaporizada.

A Figura 55 apresenta os resultados obtidos pelo método das adições de analito para cádmio em emulsão de óleo diesel, nos dois tubos estudados. Observa-

se que os resultados são insatisfatórios impossibilitando obter conclusões a respeito do teor de cádmio nesta amostra.

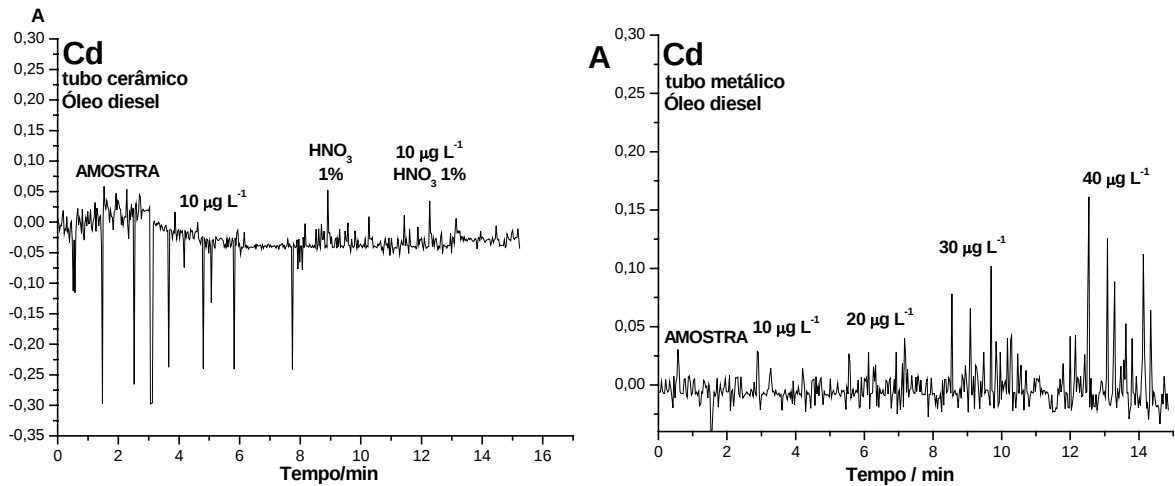


Figura 55: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cd na amostra de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 56 mostra as equações ajustadas, por regressão linear, às curvas analíticas de cádmio, referentes aos sinais transientes mostradas nas Figuras 53 e 54.

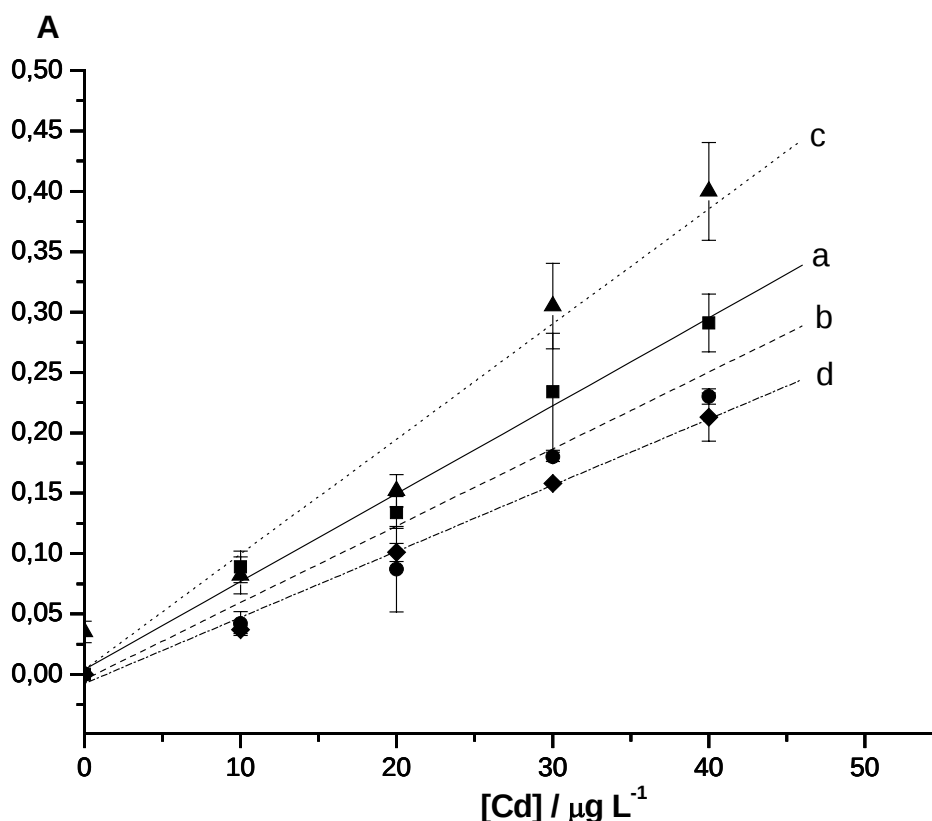


Figura 56: Equações ajustadas às curvas analíticas de Cd em: a) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 4,20 \cdot 10^{-3} + 7,27 \cdot 10^{-3} [\text{Cd}]$; b) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = -1,18 \cdot 10^{-2} + 5,98 \cdot 10^{-3} [\text{Cd}]$; c) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 4,20 \cdot 10^{-3} + 9,53 \cdot 10^{-3} [\text{Cd}]$ e d) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = -7,60 \cdot 10^{-3} + 5,47 \cdot 10^{-3} [\text{Cd}]$.

A curva c, obtida em AEHC parece indicar presença de cádmio na amostra analisada no tubo cerâmico, porém a concentração encontrada ($[\text{Cd}] = 0,440 \mu\text{g L}^{-1}$; $1,08 \mu\text{g kg}^{-1}$ de AEHC) é inferior ao limite de detecção (Tabela 7) e, portanto, não tem significado nem mesmo qualitativo sobre a existência de cádmio. A amostra medida no tubo metálico não forneceu absorvância mensurável e a equação da curva analítica apresentou parâmetro linear negativo (Figura 56, curva d).

Além disso, o comportamento do cádmio é diferente no mesmo tubo em meio diferente (HNO_3 0,14 mol L^{-1} e na matriz da amostra diluída em HNO_3 0,14 mol L^{-1})

ou no mesmo meio atomizado em tubos diferentes (Figura 56), pois as quatro curvas apresentam sensibilidades diferentes entre si.

A Tabela 7 mostra as características analíticas para a determinação de cádmio, referentes às equações das curvas da Figura 56.

Tabela 7: Características analíticas para a determinação de Cd, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.

	Características analíticas	Tubo cerâmico	Tubo metálico
	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9,45	4,56
	Concentração característica, C_o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,605	0,736
HNO ₃	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 - 40	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9947	0,9943
	Frequência analítica (h^{-1})	82	100
	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,76	4,72
	Concentração característica, C_o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,462	0,804
AEHC	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 - 40	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9812	0,9972
	Frequência analítica (h^{-1})	47	90

Os limites de detecção em meio de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ para os tubos cerâmico e metálico (Tabela 7) são cerca de 15 a 95 vezes maiores que os encontrados na literatura (0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PEREIRA *et al.*, 2004) e 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GÁSPÁR; BERNDT, 2000) e 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DAVIES; BERNDT, 2003)). Isto pode estar relacionado com o fato de o ar, usado como carregador, provocar um fluxo intermitente da alíquota da amostra desde a válvula de injeção até o tubo atomizador, devido ao uso da bomba peristáltica que levou a altos coeficientes de variação (27,9% e 15,9% para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos tubos cerâmico e metálico, respectivamente).

A Figura 57 mostra o processo de limpeza dos atomizadores (tubos metálico e cerâmico) após injeção de duas amostras de cádmio, sendo a segunda 1000 vezes mais concentrada que a primeira, seguida de 20 injeções de HNO_3 0,14 mol L^{-1} e por último, a injeção (em triplicata) da primeira amostra.

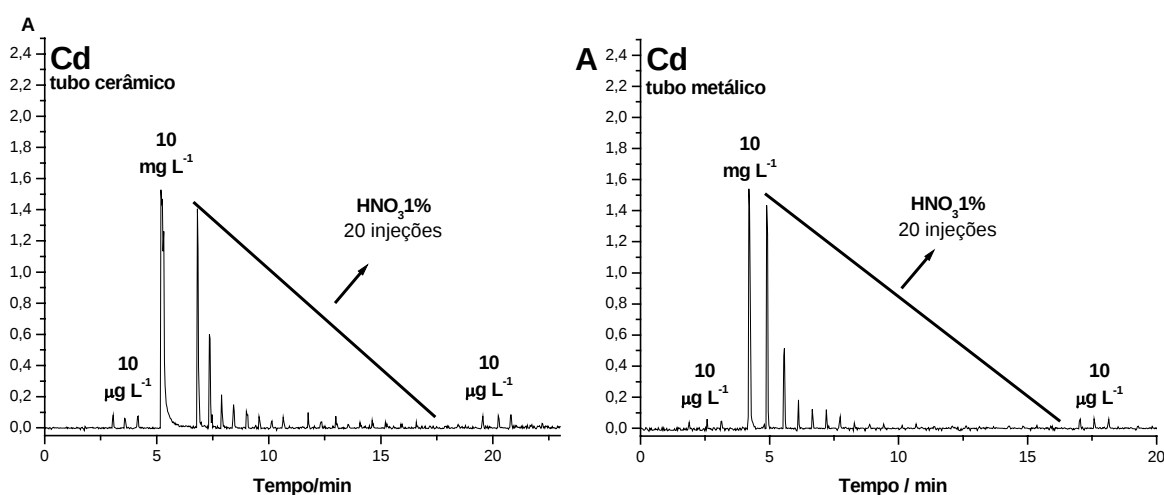


Figura 57: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Cd.

Analisando-se os resultados da Figura 57, observa-se que após as 20 replicatas de purga com HNO_3 0,14 mol L^{-1} , os dois tubos foram suficientemente limpos de modo que os últimos sinais da amostra de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ são iguais aos primeiros, para cada tubo. Embora não haja diferença significativa no processo de limpeza dos dois tubos, o tubo metálico parece requerer menos injeções de HNO_3 0,14 mol L^{-1} para eliminar efeito de memória.

3.2. Cobre

A Figura 58 mostra a influência da vazão da amostra no sinal analítico de cobre, tanto em tubo cerâmico, como em tubo metálico.

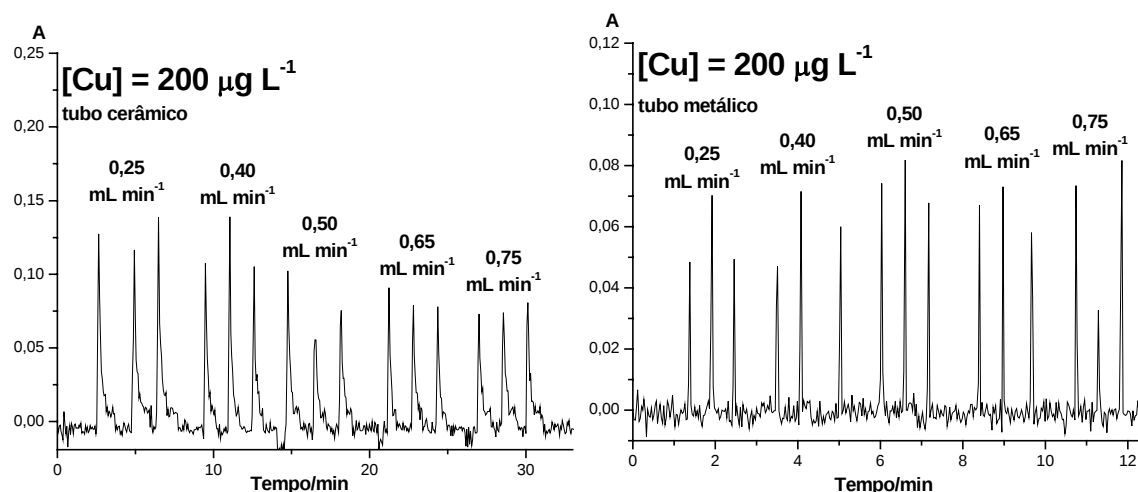


Figura 58: Influência da vazão da amostra no sinal analítico de Cu utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

Num aspecto qualitativo, a melhor repetibilidade dos sinais de cobre foi obtida mantendo-se a vazão de amostra em $0,250 \text{ mL min}^{-1}$ e do carregador $0,750 \text{ mL min}^{-1}$ empregando-se o tubo cerâmico como atomizador; enquanto que com o tubo metálico tais vazões foram $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ e do carregador em $1,50 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente. Assim as curvas analíticas de cobre foram obtidas nessas condições de vazão em cada tubo empregado.

A Figura 59 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de cobre em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

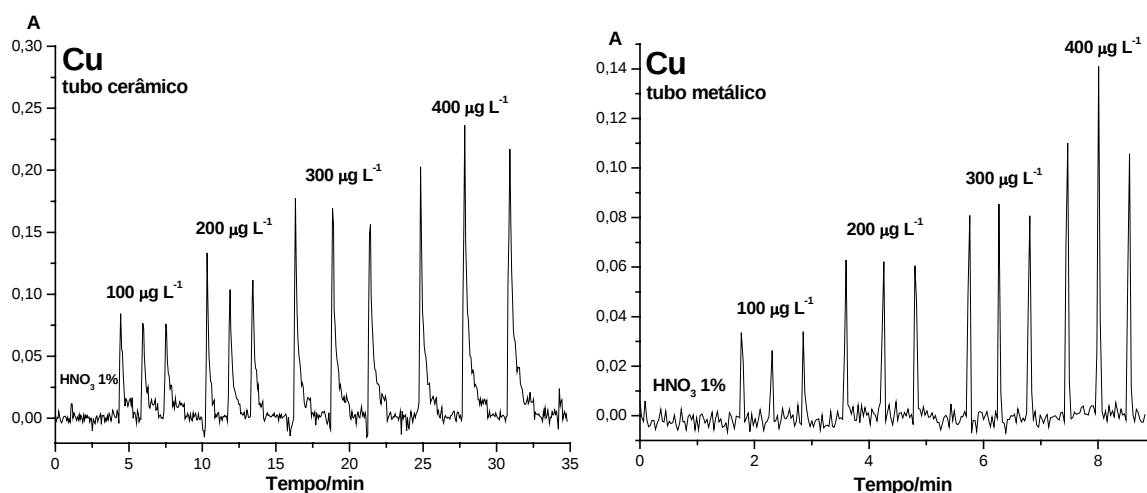


Figura 59: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cu em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

A Figura 60 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de cobre, pelo método das adições de analito na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio de HNO_3 0,14 mol L^{-1} , obtidos nos dois tubos estudados.

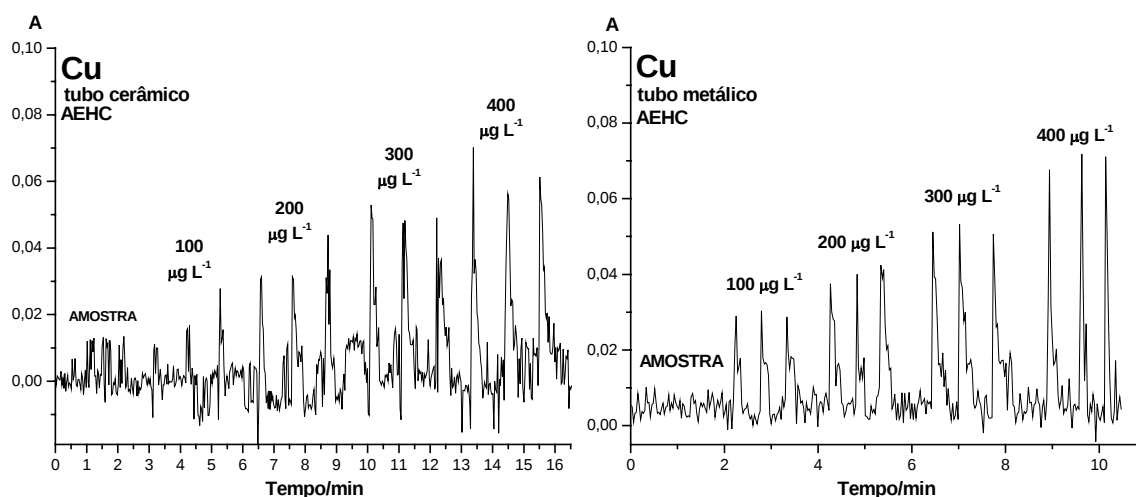


Figura 60: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cu na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L^{-1} utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 61 mostra os sinais transientes para a construção das curvas analíticas de cobre, pelo método das adições de analito em emulsão de óleo diesel, obtidos nos tubos cerâmico e metálico.

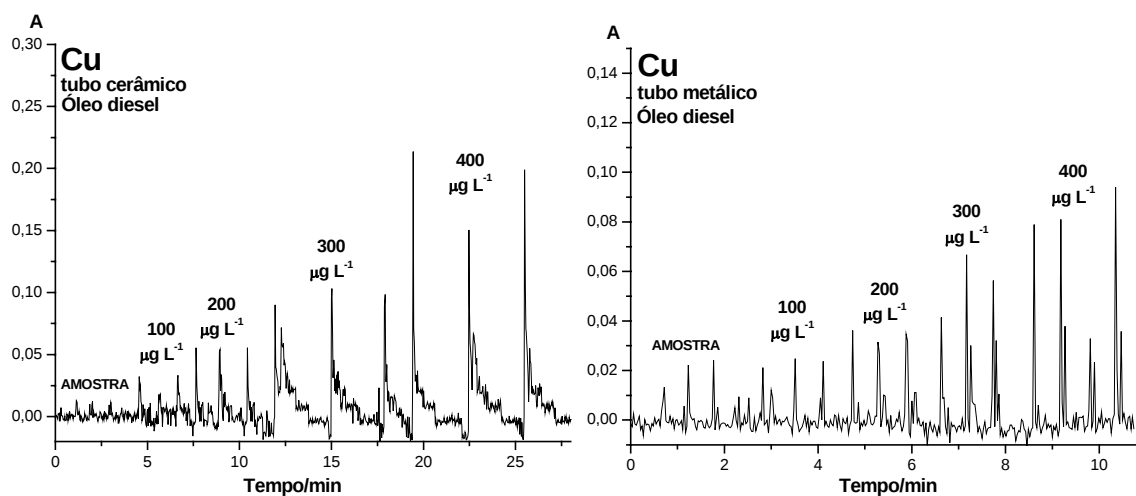


Figura 61: Sinais transientes para as soluções analíticas de Cu na amostra de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 62 mostra as equações ajustadas, por regressão linear, às curvas analíticas de cobre, referentes aos sinais transientes mostradas nas Figuras 59, 60 e 61.

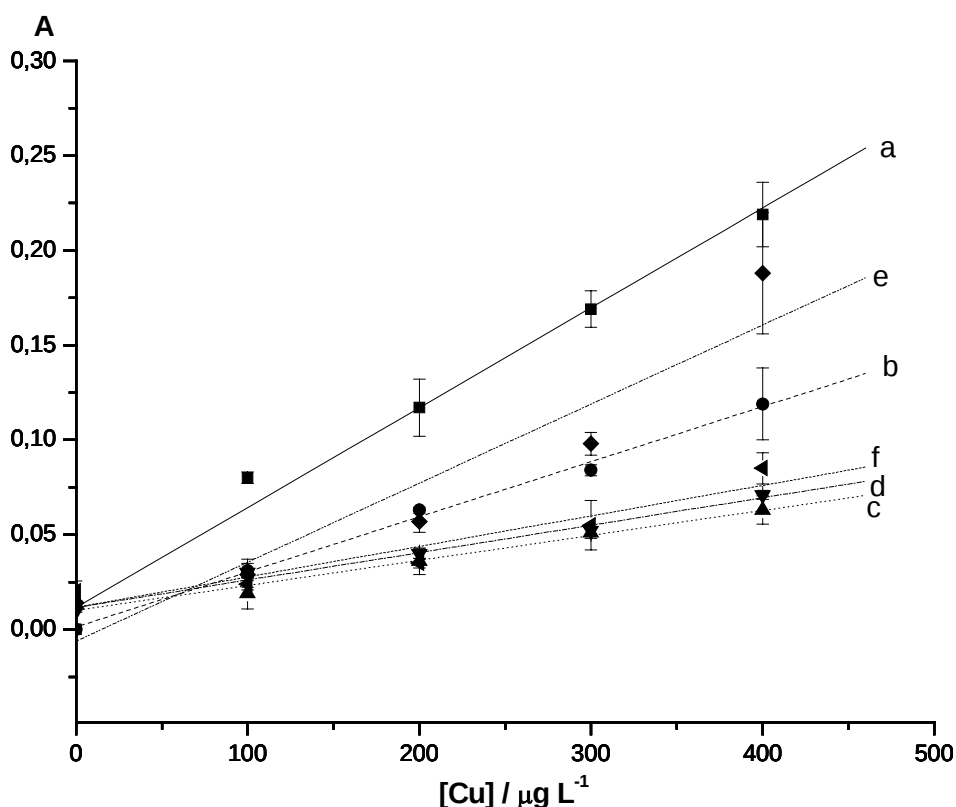


Figura 62: Equações ajustadas às curvas analíticas de Cu em: a) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 1,16 \cdot 10^{-2} + 5,27 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$; b) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 1,20 \cdot 10^{-3} + 2,91 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$; c) AEHC 1+ HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 1,00 \cdot 10^{-2} + 1,32 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$; d) AEHC 1+ HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 1,16 \cdot 10^{-2} + 1,45 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$; e) óleo diesel + Triton X100 + HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = -6,20 \cdot 10^{-3} + 4,17 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$ e f) óleo diesel + Triton X100 + HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 1,16 \cdot 10^{-2} + 1,61 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]$.

A curva d obtida em AEHC e a curva f obtida em óleo diesel sugerem presença de cobre nas amostras analisadas, porém as concentrações encontradas nas curvas d ($[\text{Cu}] = 80,0 \mu\text{g L}^{-1}$; $198 \mu\text{g kg}^{-1}$ de AEHC) e f ($[\text{Cu}] = 72,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $7,21 \text{ mg kg}^{-1}$ de óleo diesel) são inferiores aos limites de detecção em tubo metálico (Tabela 8). A amostra de óleo diesel, medida no tubo cerâmico, não forneceu absorvância mensurável e a equação da curva analítica apresentou parâmetro linear negativo (Figura 62, curva e). A amostra de AEHC, medida no tubo cerâmico (curva c), indica a presença de $[\text{Cu}] = 75,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ($187 \mu\text{g kg}^{-1}$ de AEHC), cujo valor está

ligeiramente acima do limite de detecção (Tabela 8), mas está abaixo do primeiro ponto da curva analítica. Este valor de cobre encontrado na amostra de AEHC 1+1 (v/v), apesar de pouco confiável, é concordante com aquele obtido na mesma amostra atomizada no tubo metálico ($[Cu] = 80,0 \mu g L^{-1}$; $198 \mu g kg^{-1}$ de AEHC).

Comparando com os valores encontrados na literatura, $20 \mu g kg^{-1}$ (SILVA, 2000) e $1,6 \pm 3,0$ a $32 \pm 3,0 \mu g L^{-1}$ (OLIVEIRA, 2002) para AEHC, as quantidades de cobre estão 5 a 100 vezes maiores e com altos coeficientes de variação (17,8% e 20,6% para os tubos cerâmico e metálico, respectivamente).

O comportamento do cobre é diferente no mesmo meio, atomizado em tubos diferentes para as soluções padrão e para a amostra de óleo diesel (Figura 62, curvas a, b, e e f). Já para a amostra de AEHC, nos dois tubos, e para a amostra de óleo diesel no tubo metálico o comportamento é semelhante, pois as três curvas apresentam sensibilidades próximas entre si (Figura 62, curvas c, d e f).

A Tabela 8 mostra as características analíticas para a determinação de cobre, referentes às equações das curvas da Figura 62.

Tabela 8: Características analíticas para a determinação de Cu, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.

Características analíticas		Tubo cerâmico	Tubo metálico
HNO ₃	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	55,6	56,0
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,35	15,1
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100 - 400	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9930	0,9978
	Frequência analítica (h ⁻¹)	26	100
AEHC	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	64,5	128
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	33,3	30,3
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100 – 400	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9918	0,9927
	Frequência analítica (h ⁻¹)	53	82
Óleo diesel	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	67,8	83,5
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,6	27,3
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100 – 400	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9459	0,9522
	Frequência analítica (h ⁻¹)	36	82

Os limites de detecção em meio de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ para os tubos cerâmico e metálico (Tabela 8) são de 13 a 40 vezes maiores que os encontrados na literatura (1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GÁSPÁR; BERNDT, 2000) e 4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DAVIES; BERNDT, 2003)). Da mesma forma que para cádmio, isto pode estar relacionado com o fato de o ar, usado como carregador, provocar um fluxo intermitente da alíquota da amostra desde a válvula de injeção até o tubo atomizador, devido ao uso da bomba peristáltica que levou a altos coeficientes de variação (12,4% e 16,5% para os tubos cerâmico e metálico, respectivamente).

A Figura 63 mostra o processo de limpeza dos atomizadores (tubos metálico e cerâmico) após injeção de duas amostras de cobre, sendo a segunda 1000 vezes mais concentrada que a primeira, seguida de várias injeções de HNO_3 0,14 mol L^{-1} . Observa-se que a limpeza no tubo metálico ocorre mais facilmente que no tubo cerâmico. Neste tubo, após a injeção da amostra concentrada em cobre (100 mg L^{-1}), o sinal não retorna à linha base, mesmo após várias injeções da solução de HNO_3 0,14 mol L^{-1} , indicando que o tubo cerâmico apresenta efeito de memória acentuado quando altas concentrações do analito são utilizadas. Depois disso, o tubo cerâmico foi lavado exhaustivamente com água deionizada para retirar compostos que estivessem aderidos à parede interna do tubo, isto é, para eliminar os resíduos de cobre. Após secagem, o tubo pode ser utilizado novamente não apresentando qualquer sinal de absorbância quando se injeta solução de HNO_3 0,14 mol L^{-1} . Portanto, se o tubo cerâmico for contaminado com uma grande quantidade de cobre basta lavá-lo exhaustivamente com água deionizada para a descontaminação.

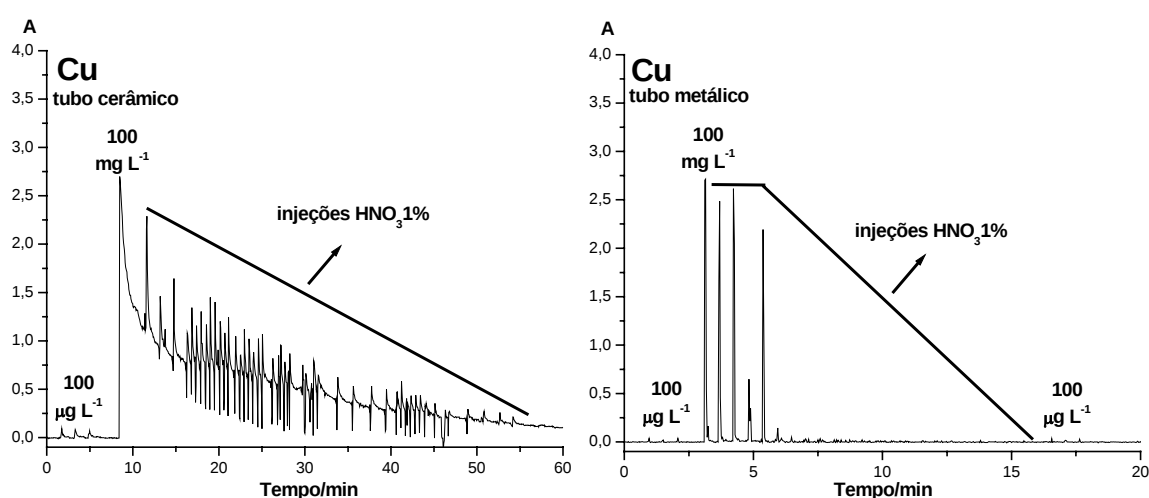


Figura 63: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Cu.

3.3. Chumbo

Os gráficos para verificação da influência da vazão no sinal analítico para chumbo foram suprimidos por serem semelhantes aos obtidos para o cádmio (Figura 52). Assim, as curvas analíticas de chumbo foram obtidas utilizando $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ de vazão da amostra e de $1,50 \text{ mL min}^{-1}$ de carregador.

A Figura 64 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de chumbo em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

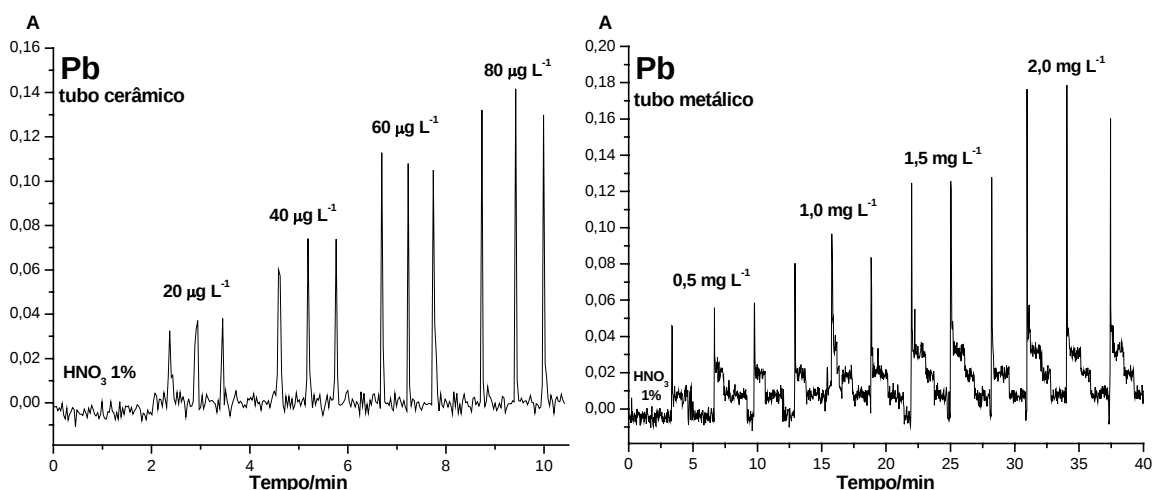


Figura 64: Sinais transientes para as soluções analíticas de Pb em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

A Figura 65 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de chumbo, pelo método das adições de analito na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

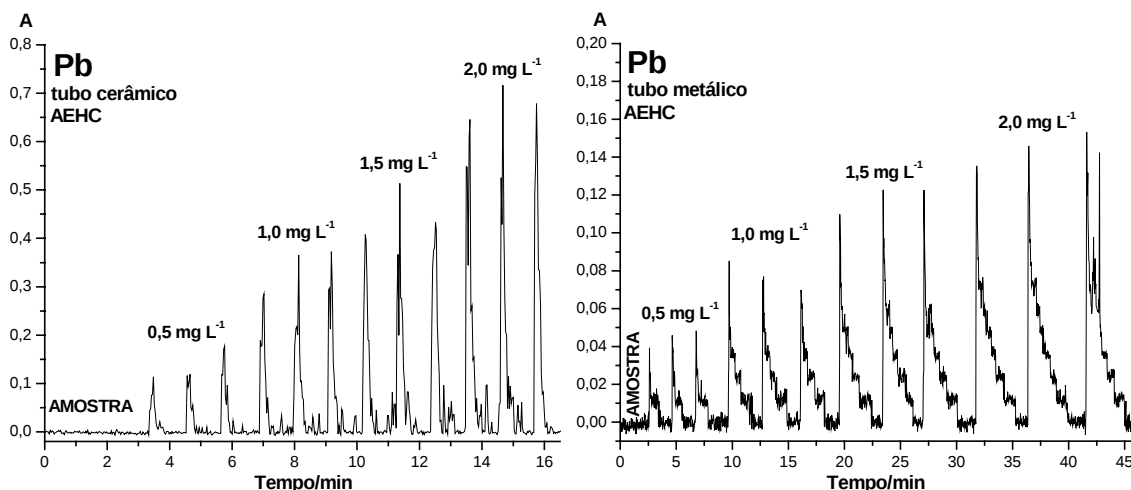


Figura 65: Sinais transientes para as soluções analíticas de Pb na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 66 mostra os sinais transientes para a construção das curvas analíticas de chumbo, pelo método das adições de analito em emulsão de óleo diesel, obtidos nos tubos cerâmico e metálico.

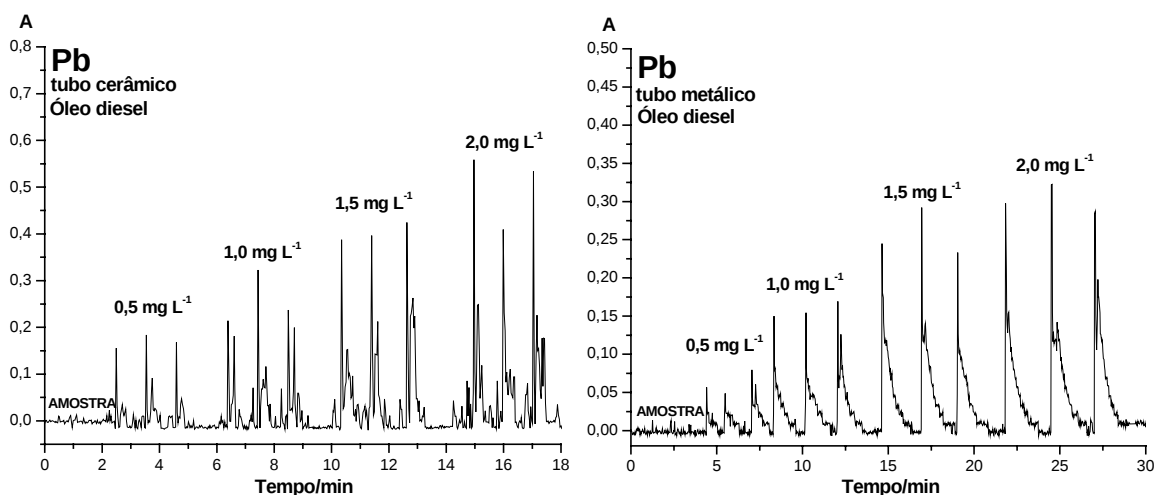


Figura 66: Sinais transientes para as soluções analíticas de Pb na amostra de óleo diesel + Triton X100 em meio HNO_3 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 67 mostra as equações ajustadas, por regressão linear, às curvas analíticas de chumbo, referentes aos sinais transientes mostradas nas Figuras 64, 65 e 66.

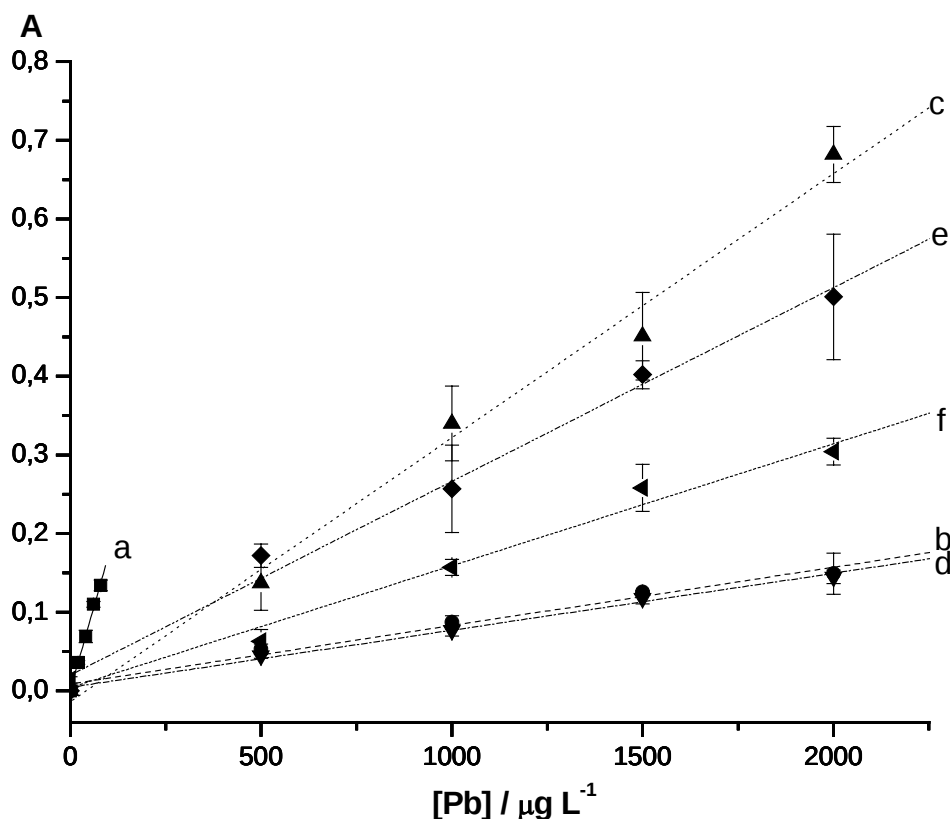


Figura 67: Equações ajustadas às curvas analíticas de Pb em: a) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 1,40 \cdot 10^{-3} + 1,71 \cdot 10^{-3} [\text{Pb}]$; b) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 8,80 \cdot 10^{-3} + 7,42 \cdot 10^{-5} [\text{Pb}]$; c) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = -1,36 \cdot 10^{-4} + 3,36 \cdot 10^{-4} [\text{Pb}]$; d) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 4,40 \cdot 10^{-3} + 7,26 \cdot 10^{-5} [\text{Pb}]$; e) óleo diesel + Triton X100 + HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 2,00 \cdot 10^{-2} + 2,46 \cdot 10^{-4} [\text{Pb}]$ e f) óleo diesel + Triton X100 + HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 4,20 \cdot 10^{-3} + 1,55 \cdot 10^{-4} [\text{Pb}]$.

A curva d obtida em AEHC e as curvas e e f obtidas em óleo diesel parecem indicar presença de chumbo nas amostras analisadas, porém as concentrações encontradas nas curvas d ($[\text{Pb}] = 60,6 \mu\text{g L}^{-1}$; $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ de AEHC), e ($[\text{Pb}] = 81,3$

$\mu\text{g L}^{-1}$; $8,13 \text{ mg kg}^{-1}$ de óleo diesel) e $\underline{f}$ ($[\text{Pb}] = 27,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$ de óleo diesel) são inferiores aos limites de detecção (Tabela 9) e, portanto, não têm significado qualitativo de detecção, pois os sinais obtidos são da ordem do erro das medidas experimentais. A amostra de AEHC, medida no tubo cerâmico, não forneceu absorvância mensurável e a equação da curva analítica apresentou parâmetro linear negativo (Figura 67, curva c).

Comparando com o valor encontrado na literatura, $460 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SILVA, 2000) para AEHC, a quantidade de chumbo é 3 vezes menor e com um baixo coeficiente de variação (6,76%).

O comportamento do chumbo é diferente no mesmo meio atomizado em tubos diferentes para as soluções padrão e para as amostras de AEHC e óleo diesel, destacando a curva a, obtida em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ no tubo cerâmico, que possui alcance linear 25 vezes inferior aos alcances das outras curvas e sensibilidade 23 vezes superior a curva b (no mesmo meio). Já para as curvas em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e amostra de AEHC, obtidas no tubo metálico, o comportamento é semelhante, pois as duas curvas apresentam sensibilidades próximas entre si (Figura 67, curvas b e d).

A Tabela 9 mostra as características analíticas para a determinação de chumbo, referentes às equações das curvas da Figura 67.

Tabela 9: Características analíticas para a determinação de Pb, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.

Características analíticas		Tubo cerâmico	Tubo metálico
HNO ₃	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,21	256
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,57	59,3
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20 - 80	500 – 2000
	Coefficiente de correlação (r)	0,9976	0,9912
	Frequência analítica (h ⁻¹)	90	23
AEHC	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	171	137
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,1	60,6
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	500 – 2000	
	Coefficiente de correlação (r)	0,9949	0,9969
	Frequência analítica (h ⁻¹)	56	20
Óleo diesel	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	383	317
	Concentração característica, C _o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,9	28,4
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	500 - 2000	
	Coefficiente de correlação (r)	0,9947	0,9917
	Frequência analítica (h ⁻¹)	50	30

O limite de detecção em meio de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ para o tubo cerâmico (Tabela 9) é de 1,5 vez menor (13 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GÁSPÁR; BERNDT, 2000) e 3,5 vezes maior (2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DAVIES; BERNDT, 2003 e PEREIRA *et al.*, 2004)) que os encontrados na literatura. Já para o tubo metálico, o limite de detecção é 20 a 100 vezes maior que os valores da literatura. Da mesma forma que para cádmio e cobre, isto pode estar relacionado com o fato de o ar, usado como carregador, provocar um fluxo intermitente da alíquota da amostra desde a válvula de injeção até o tubo

atomizador, devido ao uso da bomba peristáltica que levou a altos coeficientes de variação (16,1% e 17,6% para os tubos cerâmico e metálico, respectivamente).

A Figura 68 mostra o processo de limpeza dos atomizadores (tubos metálico e cerâmico) após injeção de amostras de chumbo: $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (tubo cerâmico) e $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (tubo metálico) sendo a segunda injeção de solução 100 vezes mais concentrada que a primeira, no tubo cerâmico e 10 vezes mais concentrada do que a primeira, no tubo metálico. Em seguida foram feitas 10 injeções (tubo cerâmico) e 20 injeções (tubo metálico) de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e por último, a injeção (em triplicata) das primeiras amostras, respectivamente.

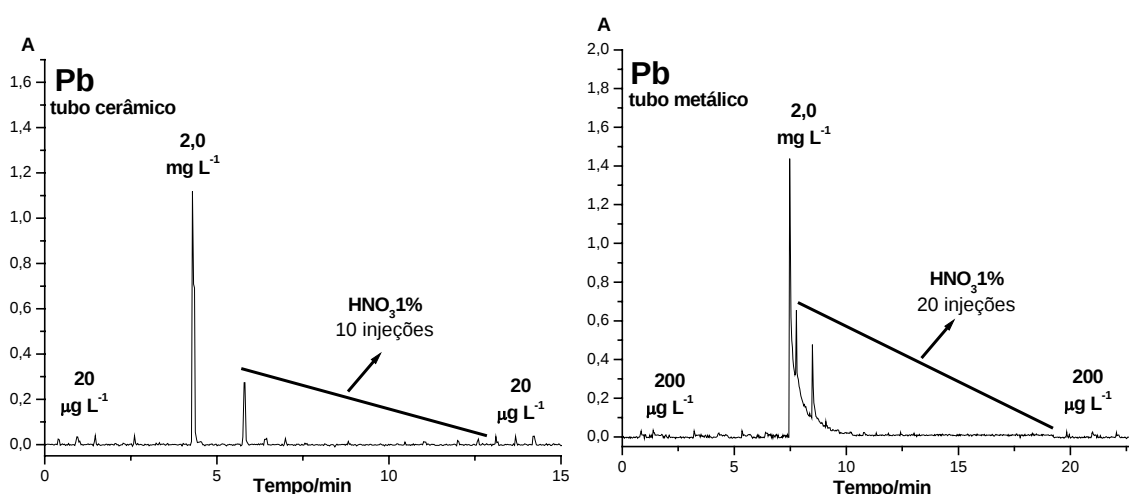


Figura 68: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Pb.

Analisando-se os resultados da Figura 68, observa-se que após as replicatas de purga com HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, os dois tubos foram suficientemente limpos de modo que os últimos sinais das amostras são iguais aos primeiros, para cada tubo. Embora não haja diferença significativa no processo de limpeza dos dois tubos, o tubo metálico parece requerer mais injeções de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminar efeito de memória.

3.4. Zinco

Os gráficos para verificação da influência da vazão no sinal analítico para zinco foram suprimidos por serem semelhantes aos obtidos para o cádmio (Figura 52). Assim, as curvas analíticas de zinco foram obtidas utilizando $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ de vazão da amostra e de $1,50 \text{ mL min}^{-1}$ de carregador.

A Figura 69 mostra os sinais transientes para as curvas analíticas de zinco em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

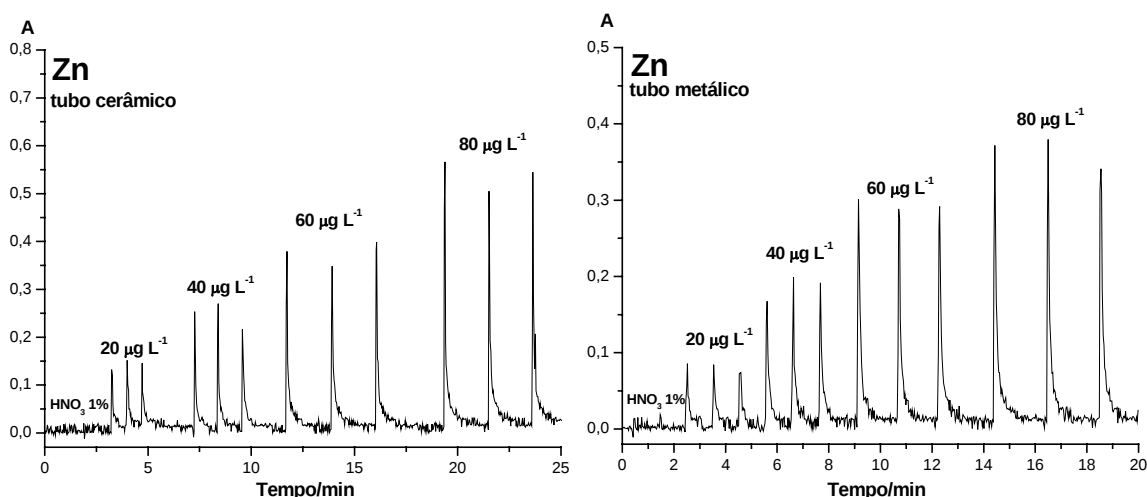


Figura 69: Sinais transientes para as soluções analíticas de Zn em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS.

A Figura 70 mostra os sinais transientes para as soluções analíticas de zinco, pelo método das adições de analito na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos nos dois tubos estudados.

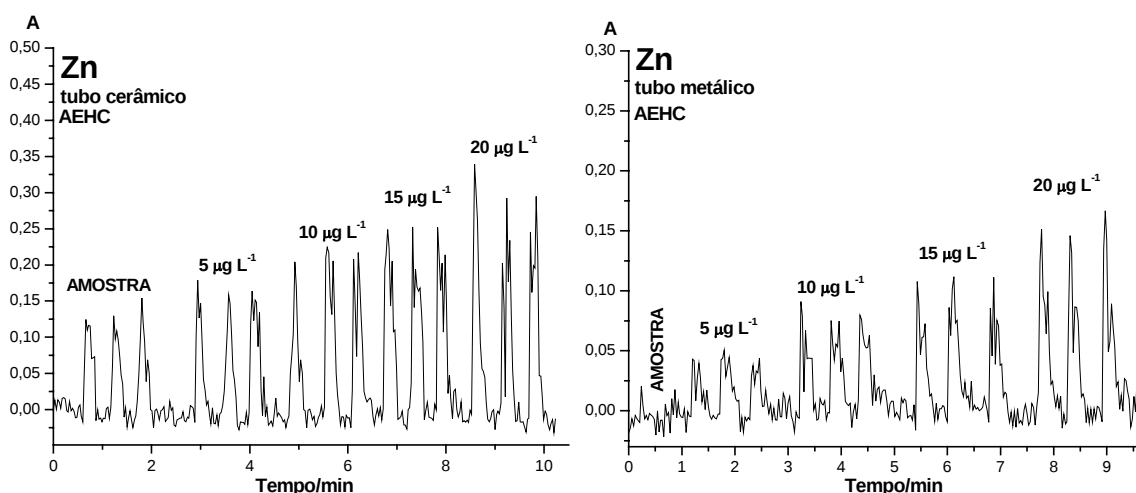


Figura 70: Sinais transientes para as soluções analíticas de Zn na amostra de AEHC 1+1 (v/v) em meio HNO_3 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 71 apresenta os resultados obtidos pelo método das adições de analito para zinco em emulsão de óleo diesel, nos dois tubos estudados. Observa-se que os resultados são insatisfatórios impossibilitando obter conclusões a respeito do teor de zinco nesta amostra.

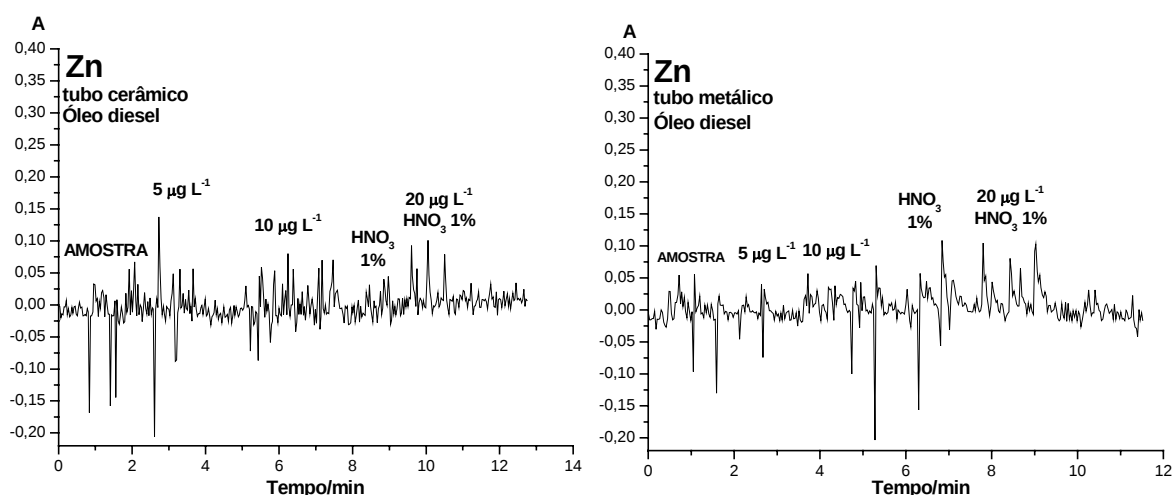


Figura 71: Sinais transientes para as soluções analíticas de Zn nas amostras de óleo diesel + Tritron X100 em meio HNO_3 0,14 mol L⁻¹ utilizando tubos cerâmico e metálico no sistema TS-FF-AAS. Método das adições de analito.

A Figura 72 mostra as equações ajustadas, por regressão linear, às curvas analíticas de zinco, referentes aos sinais transientes mostradas nas Figuras 69 e 70.

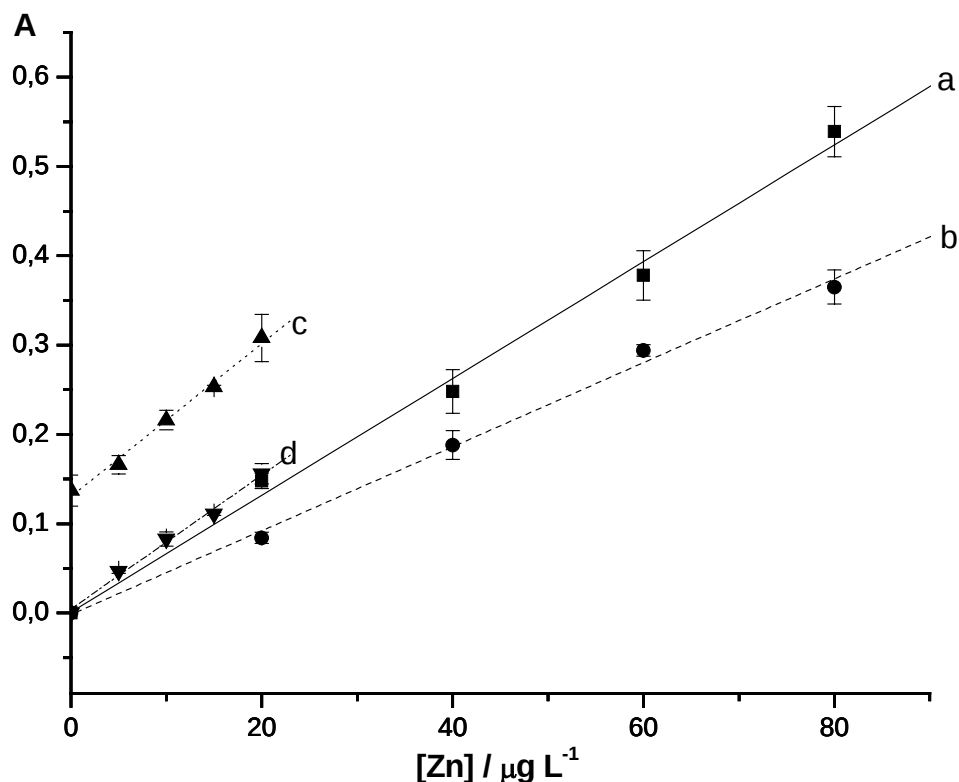


Figura 72: Equações ajustadas às curvas analíticas de Zn em: a) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 1,00 \cdot 10^{-3} + 6,54 \cdot 10^{-3} [\text{Zn}]$; b) HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = -1,80 \cdot 10^{-3} + 4,70 \cdot 10^{-3} [\text{Zn}]$; c) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo cerâmico: $A = 1,30 \cdot 10^{-1} + 8,58 \cdot 10^{-3} [\text{Zn}]$ e d) AEHC 1+1 HNO_3 0,14 mol L^{-1} tubo metálico: $A = 4,20 \cdot 10^{-3} + 7,52 \cdot 10^{-3} [\text{Zn}]$.

A curva d, obtida em AEHC 1+1 (v/v) parece indicar presença de zinco na amostra analisada no tubo metálico, porém a concentração encontrada ($[\text{Zn}] = 0,559 \mu\text{g L}^{-1}$; $1,38 \mu\text{g kg}^{-1}$ de AEHC) é inferior ao limite de detecção (Tabela 10) e portanto, não tem significado qualitativo de detecção. A amostra diluída (1+1) medida no tubo cerâmico indica a presença de $15,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco (Figura 72, curva c), de modo que há $30,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco ($37,6 \mu\text{g kg}^{-1}$) no AEHC original, com coeficientes de variação de 8,15% e 9,26% para os tubos cerâmico e metálico, respectivamente.

O comportamento do zinco é diferente no mesmo tubo em meio diferente (HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e na matriz da amostra diluída em HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$) ou no mesmo meio atomizado em tubos diferentes (Figura 72), pois as quatro curvas apresentam sensibilidades diferentes entre si.

A Tabela 10 mostra as características analíticas para a determinação de zinco, referentes às equações das curvas da Figura 72.

Tabela 10: Características analíticas para a determinação de Zn, utilizando tubos cerâmico e metálico, com o sistema TS-FF-AAS.

Características analíticas		Tubo cerâmico	Tubo metálico
HNO_3	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7,34	6,96
	Concentração característica, C_o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,673	0,936
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20 – 80	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9973	0,9980
	Frequência analítica (h^{-1})	36	45
AEHC	Limite de detecção, LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,30	2,14
	Concentração característica, C_o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,513	0,585
	Intervalo da curva analítica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 – 20	
	Coeficiente de correlação (r)	0,9954	0,9966
	Frequência analítica (h^{-1})	90	90

Os limites de detecção em meio de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ para os tubos cerâmico e metálico (Tabela 10) são cerca de 1,2 vezes menores que o encontrados na literatura ($9 \mu\text{g L}^{-1}$ (DAVIES; BERNDT, 2003)) e com coeficientes de variação de 8,15% e 9,26% para os tubos cerâmico e metálico, respectivamente.

A Figura 73 mostra o processo de limpeza dos atomizadores (tubos metálico e cerâmico) após injeção de duas amostras de zinco, sendo a segunda 500 vezes

mais concentrada que a primeira, seguida de várias injeções de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ e por último, a injeção (em triplicata) da primeira amostra, no tubo metálico.

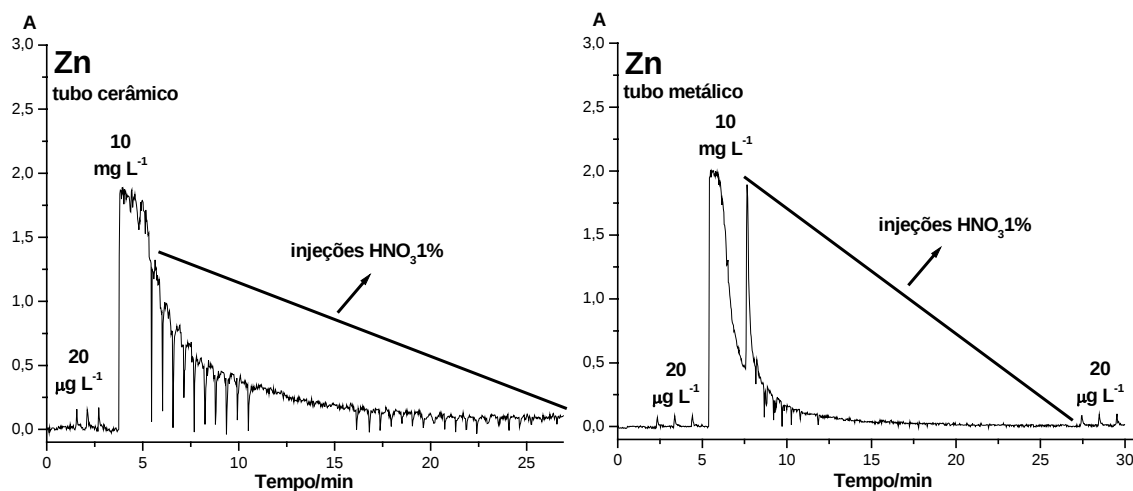


Figura 73: Purga dos tubos cerâmico e metálico para Zn.

Observa-se que a limpeza no tubo metálico ocorre mais facilmente que no tubo cerâmico. Neste tubo, após a injeção da amostra concentrada em zinco (10 mg L^{-1}), o sinal não retorna à linha base, mesmo após várias injeções da solução de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, indicando que o tubo cerâmico apresenta efeito de memória acentuado quando altas concentrações do analito são utilizadas. Depois disso, o tubo cerâmico foi lavado exaustivamente com água deionizada para retirar compostos que estivessem aderidos à parede interna do tubo, isto é, para eliminar os resíduos de zinco. Após secagem, o tubo pode ser utilizado novamente não apresentando qualquer sinal de absorbância quando se injeta solução de HNO_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, se o tubo cerâmico for contaminado com uma grande quantidade de zinco basta lavá-lo exaustivamente com água deionizada para a descontaminação.

Quanto à produção de descartes é importante ressaltar que, durante a execução de todos os experimentos apresentados ou não neste trabalho, foram produzidos cerca de 2 L de descarte.

A Tabela 11 mostra as concentrações características por aspiração direta no FAAS (ATOMIC, 2000) e pelo método TS-FF-AAS, assim como o aumento de poder de detecção do TS-FF-AAS frente ao FAAS, para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn.

Tabela 11: Concentrações características ($\mu\text{g L}^{-1}$) de cada elemento utilizando as técnicas FAAS e TS-FF-AAS e comparação do poder de detecção.

Características analíticas		Cd	Cu	Pb	Zn
$C_0 \text{ FAAS } (\mu\text{g L}^{-1})^*$		28	77	450	18
$C_0 \text{ TS-FF-AAS tubo cerâmico } (\mu\text{g L}^{-1})$		0,605	8,35	2,57	0,673
HNO_3	Aumento do poder de detecção $C_0 \text{ FAAS } / C_0 \text{ TS-FF-AAS tubo cerâmico}$	46,3	9,22	175	26,7
	$C_0 \text{ TS-FF-AAS tubo metálico } (\mu\text{g L}^{-1})$	0,736	15,1	59,3	0,936
	Aumento do poder de detecção $C_0 \text{ FAAS } / C_0 \text{ TS-FF-AAS tubo metálico}$	38,0	5,10	7,59	19,2

* $C_0 \text{ FAAS}$ (ATOMIC, 2000).

Observa-se que o aumento do poder de detecção do TS-FF-AAS no tubo cerâmico decresce na ordem: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$, enquanto que no tubo metálico, decresce na ordem: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$. Tais ordens seguem a eficiência de atomização e absorção atômica no ambiente do interior de cada tubo empregado.

A ordem decrescente do aumento do poder de detecção no tubo metálico está de acordo com a ordem inversa do calor de vaporização dos respectivos elementos: $\text{Cd} (23,86 \text{ kcal mol}^{-1}) < \text{Zn} (27,4 \text{ kcal mol}^{-1}) < \text{Pb} (42,5 \text{ kcal mol}^{-1}) < \text{Cu} (72,8 \text{ kcal mol}^{-1})$.

mol^{-1}). Entretanto no tubo cerâmico deve haver outros fatores que favorecem a eficiência de atomização do Pb em relação aos elementos que tem calores de vaporização menores que o deste.

Testes de adição e recuperação foram feitos para as amostras que forneceram curvas analíticas lineares pelo método das adições de analito, conforme mostram os valores da Tabela 12.

Tabela 12: Resultado dos testes de adição e recuperação de Cd, Cu, Pb e Zn em AEHC e Cu e Pb em óleo diesel, empregando os tubos cerâmico e metálico por TS-FF-AAS.

	Tubo	Cd		Cu		Pb		Zn	
		[] $\mu\text{g L}^{-1}$	(%)	[] $\mu\text{g L}^{-1}$	(%)	[] $\mu\text{g L}^{-1}$	(%)	[] $\mu\text{g L}^{-1}$	(%)
AEHC	cerâmico	10	81,6	100	68,2	500	89,6	5	83,9
		20	77,5	200	98,5	1000	105	10	100
		30	105	300	104	1500	92,2	15	95,6
		40	104	400	100	2000	104	20	104
	metálico	10	81,5	100	127	500	112	5	114
		20	99,3	200	97,9	1000	100	10	105
		30	101	300	92,9	1500	104	15	94,7
		40	101	400	102	2000	96,8	20	101
Óleo diesel	cerâmico			100	84,4	500	124		
				200	75,8	1000	96,3		
				300	83,3	1500	104		
				400	116	2000	97,8		
	metálico			100	77,0	500	75,9		
				200	101	1000	98,6		
				300	89,9	1500	109		
				400	114	2000	96,7		

Os resultados de recuperação em AEHC no tubo cerâmico e metálico foram, respectivamente 77,5% - 105% e 81,5% - 101% no intervalo de 10 a 40 $\mu\text{g Cd L}^{-1}$; 68,2% - 104% e 92,9% - 127% no intervalo de 100 a 400 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$; 89,6% - 105% e 96,8% - 112% no intervalo de 0,500 a 2,00 mg Pb L^{-1} ; 83,9% - 104% e 94,7% - 114% no intervalo de 5 a 20 $\mu\text{g Zn L}^{-1}$. Em óleo diesel foram: 75,8% - 116% e 77,0% - 114% no intervalo de 100 a 400 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$; 96,3% - 124% e 75,9% - 109% no intervalo de 0,500 a 2,00 mg Pb L^{-1} .

V. CONCLUSÕES

O sistema TS-FF-AAS pode ser utilizado para determinar elementos em quantidades muito baixas, utilizando como atomizadores os tubos de Inconel[®] (metálico) e de Al₂O₃ (cerâmico), chegando a valores de concentração característica inferiores aos da técnica de FAAS.

O uso do ar como carregador, introduzido através da bomba peristáltica, proporciona um aumento da sensibilidade pois não há dispersão da amostra. Assim há um aumento da frequência analítica porque a amostra é vaporizada mais rapidamente. Além disso, é possível trabalhar com volumes de amostra menores e conseqüente diminuição do volume descarte produzido.

Os *softwares* de aquisição de dados usados tanto para o sistema TS-FF-AAS como para o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS foram importantes para nortear a otimização das condições experimentais de uma forma mais rápida e efetiva, devido à visualização em tempo real dos sinais transientes, proporcionando também uma melhor inferência da frequência analítica.

Com uma montagem relativamente simples e de baixo custo, este sistema é uma alternativa para se poder utilizar espectrômetros de absorção atômica em chama aumentando o poder de detecção destes equipamentos, para elementos de alta e média volatilidade.

O sistema Multicomutação-TS-FF-AAS mostrou-se uma variação interessante do sistema TS-FF-AAS com baixo custo e uma boa sensibilidade para os elementos estudados. O baixo consumo de reagentes e amostra e a baixa produção de descarte também são pontos favoráveis deste sistema.

Comparando a sensibilidade dos elementos estudados nos sistemas FAAS e TS-FF-AAS (Tabela 11), utilizando o tubo cerâmico observa-se a seguinte ordem no aumento do poder de detecção: $Pb(175) > Cd(46,3) > Zn(26,7) > Cu(9,22)$ para o sistema TS-FF-AAS.

Já para o sistema TS-FF-AAS utilizando tubo metálico a ordem do aumento do poder de detecção foi: $Cd(38,0) > Zn(19,2) > Pb(7,59) > Cu(5,10)$, em relação a FAAS (Tabela 11).

Esta mesma ordem é observada para o sistema Multicomutação-TS-FF-AAS: $Cd(17,5) > Pb(8,49) > Cu(\sim 1)$, sendo que o Zn não foi estudado no sistema Multicomutação-TS-FF-AAS.

Assim, é possível concluir que o material do tubo atomizador e o modo de injeção da amostra são variáveis importantes no processo de atomização destes analitos no sistema TS-FF-AAS.

As concentrações dos elementos Cd, Cu, Pb e Zn nas amostras de AEHC e, Cu e Pb nas amostras de óleo diesel foram determinadas utilizando o sistema TS-FF-AAS, porém apenas para o elemento Zn na amostra de álcool combustível, no tubo cerâmico (Figura 72, curva c), o valor é confiável ($37,6 \mu g\ kg^{-1}$ de AEHC), pois este está dentro do intervalo experimental estudado, tendo um coeficiente de variação de 8,15%. Para os demais, os valores obtidos ou estão abaixo do limite de detecção encontrado, ou do primeiro ponto experimental da curva analítica, ou o parâmetro linear obtido tem valor negativo (absorbância não mensurável), sendo que os coeficientes de variação ficaram acima de 12% em todas as determinações.

Comparando-se as concentrações características de cada elemento utilizando as técnicas FAAS e TS-FF-AAS em meio de HNO_3 1% (v/v) (Tabela 11) observa-se o aumento do poder de detecção, principalmente quando é utilizado o tubo cerâmico

como cela de atomização. Estes aumentos variam de cerca de 5 vezes maior para o Cu no tubo metálico e de 175 vezes maior para o Pb em tubo cerâmico.

Nos testes de adição e recuperação nas amostras em meio de HNO_3 1% (v/v) (Tabela 12) a maior parte dos valores forneceram recuperação entre 80 e 120% para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn.

Assim, diante dos resultados obtidos é possível concluir que existe a necessidade de maiores estudos sobre o sistema TS-FF-AAS para compreender os mecanismos de nebulização e atomização nos tubos metálico e cerâmicos, bem como estudar outros materiais como cela de atomização.

O preparo das amostras de óleo diesel mostrou-se um ponto crítico que, impossibilitou a obtenção de curvas analíticas para os elementos Cd e Zn. Para amostras de derivados de petróleo com média ou alta viscosidade poderão ser estudadas preparações de microemulsões, que possuem características similares à soluções aquosas, minimizando assim os efeitos de matriz.

VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

Visando complementar este trabalho, para aplicação do sistema TS-FF-AAS em análises de rotina, poderão ser feitos os seguintes estudos:

- ✓ Otimização do preparo das amostras para minimizar os efeitos de matriz.
- ✓ Estudos da cinética e mecanismos de atomização dos analitos nos tubos atomizadores.
- ✓ Adição de modificadores químicos para retardar a atomização dos elementos mais voláteis e, promover a atomização dos elementos de média e baixa volatilidade.
- ✓ Testes de outros materiais para o tubo atomizador: sílica, Pt, W , entre outros visando uma melhor eficiência de atomização.
- ✓ Otimização do software de aquisição de dados em tempo real sincronizado com o AAnalyst 100 para visualização dos sinais transientes visando compreender os fenômenos que ocorrem no tubo atomizador.

VII. REFERÊNCIAS

ÁLCOOL ou gasolina? Tanto faz. *Veja on line. Geral Automóveis*. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/veja/190602/p_068.html>. Acesso em: 10 jun. 2002.

AL-SWAIDAN, H. M. Microemulsion determination of lead and cadmium in Saudi Arabian petroleum products by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Sci. Total Environ.*, v. 145, p. 157-161, 1994.

ATOMIC spectrometry: analytical methods for atomic absorption spectrometry. Singapore: Perkin Elmer, 2000. p. 36.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. Norwalk: Perkin Elmer, 1993. p. 1.7 – 1.8.

BECOTTE-HAIGH, P.; TYSON, J. F.; DENOYER, E.; HINDS, M. W. Determination of arsenic in gold by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with matrix removal by reductive precipitation. *Spectrochim. Acta – Part B*, v. 51, n. 14, p. 1823-1827, 1996.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G. The use of reference materials in the fossil fuels quality control. *Mikrochim. Acta*, v. 123, p. 217-230, 1996. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v. 9, n. 7, p. 805-812, 1994.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Methods of test for petroleum and its products. Part 413. Petroleum products – Low levels of vanadium in liquid fuels - Determination by flameless atomic absorption spectrometry after ashing. *British Standards*, [ISO 8691:1994], p. 8, 2000. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

BURGUERA, J. L. (Ed.). *Flow injection atomic spectroscopy*. New York: Marcel Dekker, 1989. cap. 5-6, p. 91,157-257. (Practical spectroscopy series, v. 7).

CERDÀ, V.; ESTELA, J. M.; FORTEZA, R.; CLADERA, A.; BECERRA, E.; ALTIMIRA, P.; SITJAR, P. Flow techniques in water analysis. *Talanta*, v. 50, n. 4, p. 695-705, 1999.

CHEN, Y. Grafite furnace AAS determination of trace amounts of vanadium in fuel oil. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, v. 10, n. 6, p. 68-70, 1990. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

CZOVEK, Z.; GÁSPAR, A.; BRAUN, M.; POSTA, J. Atomic spectrometric determination of vanadium in oils using different sample pretreatment methods. *ACH Models Chemistry*, v. 136, n. 1-2, p. 95-101, 1999. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

DAVIES, J.; BERNDT, H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 479, p. 215-223, 2003.

DIRETRIZES gerais do plano nacional de ciência e tecnologia do setor do petróleo e gás natural – *CTPETRO*. 1999. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/ctpetro_2001/legislacao/diretrizes_port_mct_552.htm>. Acesso em: 15 ago. 2001.

EISMAN, M.; GALLEGÓ, M.; VARCARCEL, M. Determination of papaverine and cocaine by use of a precipitation system coupled online to an atomic-absorption spectrometer. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 12, n. 2, p. 179-184, 1994.

ETAPAS de produção do álcool. Disponível em: <<http://www.soaresoliveira.br/projetoenergia.em/producao.html>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Desativação de catalisadores. In: _____. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1987. cap. 7, p. 219-252.

GARCIA, M. B. M.; MILLA, D. B.; JIMENIZ, A. J.; ARTIGA, M. P. H. Application of a fractionary factorial design to the determination of tin in lubricating oils by continuous flow hydride generation atomic-absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 364, n. 6, p. 527-532, 1999.

GÁSPÁR, A.; BERNDT, H. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) – a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/L concentration range. *Spectrochim. Acta - Part B*, v. 55, p. 587-597, 2000.

GÁSPÁR, A.; SZÉLES, É.; BERNDT, H. Analysis of submicroliter samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 372, p. 136-140, 2002.

GIACOMOZZI, C. A.; QUEIRÓZ, R. R. U.; SOUZA, I. G.; GOMES NETO, J. A. High current-density anodic electrodisolution in flow-injection systems for the determination of aluminum, copper and zinc in non-ferroalloys by flame atomic absorption spectrometry. *J. Autom. Meth. Manag. Chim.*, v. 21, n. 1, p. 17-22, 1999.

GOMES NETO, J. A.; CURTIUS, A. J.; DRESSLER, V. L. Potencialidades analíticas do dietilditiofosfato de amônio em espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado empregando extração em fase sólida e sistemas de injeção em fluxo. *Ecl. Quim.*, v. 24, p. 69-89, 1999.

IANTCHEVA, M. Atomic absorption spectrophotometry determination of aluminium and vanadium in navy oils and related raw materials. *Anal. Lab.*, v. 5, n. 1, p. 31-35, 1996. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. *Curso de informações sobre combustíveis e combustão*. Rio de Janeiro: IBP, 1983. 442 p.

JACOB, P.; BERNDT, H. Online element determination in biological and environmental samples by flame AAS coupled with a high-temperature/high-pressure flow digestion system. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 17, p. 1615-1620, 2002.

JORNAL Cana, Cana Web 2000. Disponível em: <<http://www.jornalcana.com.br>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

KOWALEWSKA, Z.; BULSKA, E.; HULANICKI, A. Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of lead in fractions from distillation of crude oil by electrothermal atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta – Part B*, v. 54, n. 5, p. 835-843, 1999.

LAVRINENKO, A. I.; FINEGOLD, M. I. Accelerated atomic absorption analysis of lead in petrols with self atomization. *Int-Labmate*, v. 16, n. 4, p. 25-29, 1991. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

LIANG, L.; HORVAT, M.; DANILCHIK, P. A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products. *Sci. Total Envir.*, v. 187, n. 1, p. 57-64, 1996. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

LIU, J.; STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N. Open-focused microwave-assisted digestion for the preparation of large mass organic samples. *Analyst*, v. 120, n. 7, p. 1905-1909, 1995.

LIU, M. Y. Determination of sodium in heavy oil by flame atomic absorption and emission methods. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, v. 14, n. 2, p. 87-90, 1994. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

MEERAVALI, N. N.; KUMAR, S. J. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphta by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v. 16, n. 5, p. 527-532, 2001. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

METCALFE, E. *Atomic absorption and emission spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. 289 p.

MICROCAL™ Origin™, version 6.0. Northampton: Microcal™ Software, 1991-1999. Software.

MISSELWITZ, R.; SENGUTTA, U. Determination of elements in oily matrices. *Laborpraxis*, v. 21-44, n. 4, p. 47-48, 1997. Abstract In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. A. Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 64, n. 4, p. 912-917, 2004.

NEIRA, J.; BERNDT, H. Determination of Cd and Pb at µg/L levels by HHPN-beam injection flame furnace AAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 368, p. 649-655, 2000.

NEIRA, J.; POVEDA, I. Combinación de sistemas de flujo de baja y alta presión para la determinación de Mg, Ca y Sr en salmueras por espectrofotometría de absorción atómica con llama. *Quim. Nova*, v. 24, n. 2, p. 180-184, 2001.

NEIRA, J.; VALENZUELA, G.; VEGA, J.; MOYA, J.; BRUHN, C. G.; NÓBREGA, J. A. Intefase y software de control para operar en sincronismo un automuestreador y un atomizador electrotérmico por filamento de tungsteno en espectrofotometría de absorción atómica. *Quim. Nova*, v. 21, p. 490-492, 1998.

ÓLEO Diesel - Petrobrás Distribuidora S.A. Disponível em: <<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVHPpostosbr/01?OpenDocument>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

OLIVEIRA, A. P. *Determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni em álcool etílico hidratado combustível por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite*. 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

PEREIRA, M. G.; PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M. A. Z. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B*, v. 59, p. 515, 2004.

PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M. A. Z. Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu, and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 17, p. 1308-1315, 2002.

PESCO, C.; CAMPOS, E. A.; COSTA, C. M. M. Preconcentration of transition metal ions from ethanol solution on N-acyl-N'-benzoylthiourea - Modified silica gel. *Mikrochim. Acta*, v. 127, n. 3-4, p. 229-232, 1997.

PETROBRÁS S. A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

PLATTEAU, O.; CARRILLO, M. Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS. *Fuel*, v. 74, n. 5, p. 761-767, 1995.

PROÁLCOOL. 1998. Disponível em:

<http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/liquidos/alcool/PROAL.HTM>. Acesso em: 20 jan. 2002.

PROÁLCOOL - pontos negativos e positivos. Disponível em:

<<http://www.soaresoliveira.br/projetoenergia.em/proalcool.html>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

PRODUÇÃO de etanol. 1998. Disponível em:

<http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/liquidos/alcool/produ.htm>. Acesso em: 20 jan. 2002.

PUROHIT, R.; DEVI, S. Determination of trace amounts of nickel by chelating ion-exchange and online enrichment in flow-injection spectrophotometry. *Analyst*, v. 120, n. 2, p. 555-559, 1995.

QUALIDADE dos produtos – ANP. 1999. Disponível em:

<<http://anp.gov.br/QualiProd/legislacao.html>>. Acesso em: 5 jul. 2001.

RATKA, A.; BERNDT, H. A novel analytical low-cost flow system based on a 0.6 MPa (84psi) diaphragm pump applied to on-line trace pre-concentration in flame AAS and ICP-OES. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 375, p. 275-280, 2003.

REIS, B. F.; RÓDENAS-TORRALBA, E.; SANCENÓN-BULLEO, J.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Improvement of the atomic fluorescence determination of mercury by using multicommutation. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 17, p. 537-540, 2002.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. *Flow injection analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 91.

RYCHLOVSKÝ, P.; ČERNOCH, P.; SKLENIČKOVÁ, M. Application of a heated electrospray interface for on line connection of the AAS detector with HPLC for detection of organotin and organolead compounds. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 374, p. 955-962, 2002.

SANTOS JÚNIOR, D.; SOUZA, S. S.; ALEIXO, P. C.; BARBOSA JÚNIOR, F.; ZANÃO, R.; KRUG, F. J. Determinação de Cd em alimentos por espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em forno aquecido por chama (TS-FF-AAS). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24., 2001, Poços de Caldas. *Resumos...* São Paulo: SBQ, 2001. QA 136.

SILVA JÚNIOR, J. F. *Qualidade de açúcar e álcool Copersucar*. Palestra proferida. Araraquara: UNESP/IQ/DQA, 27/09/2000.

SILVA, M. A. M.; FRESCURA, V. L. A.; AGUILERA, F. J. N.; CURTIUS, A. J. Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 13, n. 12, p. 1369-1373, 1998.

SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. 5th ed. Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers, 1998. p. 830.

SLAVIN, W. A comparison of atomic spectroscopy analytical techniques. *Spectrosc. Int. (Eugene)*, v. 4, p. 22-27, 1995.

SMIRNOV, B. V.; ZHUCKIN, V. V. Determination of iron in heavy fuels by atomic absorption spectrometry. *Sb Nauchn Tr Vses Nauchno Issled Inst*, v. 63, p. 34-36, 1991. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

THE INSTITUTE OF PETROLEUM. Methods of test for petroleum and its products. Part 377. Petroleum products - Determination of aluminium and silicon in fuel oils – Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods. *British Standards*, [ISO 10478:1994, 31M, 1995], p. 12, 2000. Abstract. In: THE WEB of Science Citation Databases. Philadelphia: Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

VANDESCATEELE, C.; BLOCK, C. B. *Modern methods for trace element determination*. New York : John Wiley & Sons, 1993. cap. 2, 8, p. 9-53, 168-173.

VINHOTO. Disponível em: <<http://www.soaresoliveira.br/projetoenergia.em/vinhoto.html>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

ZIĘBA-PALUS, J.; KOŚCIELNIAK, P. An analysis of the similarity of motor oils on the basis of their elemental composition. *Forensic Sci. Int.*, v. 112, p. 81-90, 2000.

ANEXO A

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO

1. Disciplinas Cursadas

1º semestre/2001

- * Análise Térmica - 12 créditos - conceito A
- * Métodos Espectrométricos - 12 créditos - conceito A

2º semestre/2001

- * T.E.: Segurança Química em Laboratórios - 04 créditos - conceito A
- * T.E.: em Química Analítica: Preparo de Amostras para Análise por Técnicas Cromatográficas - 04 créditos - conceito A
- * Estágio de Docência: Química Analítica Quantitativa (Licenciatura) - 04 créditos - conceito A
- * Seminário Geral de Pós-graduação, proferido em 07/12/2001– Tema: Combustíveis - conceito Aprovada

2º semestre/2003

- * T.E.: Pré-concentração de íons metálicos sobre sílica-gel e celulose quimicamente modificadas: aplicação na quantificação e especiação de metais em amostras de águas naturais - 12 créditos - conceito A
- * Estágio de Docência: Química Analítica Qualitativa - 04 créditos – conceito A

2. Seminários Gerais Assistidos

1º semestre/2001:

DATA	CONFERENCISTA/INSTITUIÇÃO	TEMA
20/04	Isabele Rodrigues Nascimento (Doutoranda em Química)	A Química na Interação Planta/Inseto
04/05	Cássia Regina Rosa (Doutoranda em Química)	Determinação de Selênio em suspensão de vegetais utilizando Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
11/05	Ivan Ramires (Doutorando em Química)	Biomateriais
18/05	Pedro Paulo Corbi (Doutorando em Química)	Os metais no corpo humano
29/05	Hosana Maria Debonsi Navickiene (Doutoranda em Química)	O melhoramento de plantas na virada do milênio

2º semestre/2001:

DATA	CONFERENCISTA/INSTITUIÇÃO	TEMA
17/08	Julio Toshimi Doyama (Doutorando em Química)	Gingko biloba: Um breve histórico do alimento ao medicamento
31/08	Celso Molina (Doutorando em Química)	Materiais para fotônica
14/09	Laudemir Carlos Varanda (Doutorando em Química)	Armazenagem de informações: tecnologia avançada de gravação magnética
19/10	Gisele Olímpio da Rocha (Doutoranda em Química)	Ácidos Carboxílicos na Troposfera: sua ocorrência, fontes e conseqüências
30/11	Victor de Barros Brasil (Doutorando em Química)	Formação de Vacâncias em Cristais: uma abordagem termodinâmica
07/12	Rodrigo Fernando Costa Marques (Doutorando em Química)	A importância da água na vida – Aspectos relacionados à ligação de hidrogênio.

1º semestre/2002:

DATA	CONFERENCISTA/INSTITUIÇÃO	TEMA
19/04	Dr. Luiz Roberto C. Mattoso (Pesquisador da EMBRAPA/S.Carlos)	Polímeros condutores de eletricidade: Novos materiais com propriedades únicas.
26/04	Anderson Martinez Santana (Doutorando em Química)	Metalomesogênicos: cristais líquidos contendo metais de transição
07/06	Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho (Vice-reitor da UFSCar)	Eletroquímica e o tratamento de efluentes químicos

2º semestre/2002:

DATA	CONFERENCISTA/INSTITUIÇÃO	TEMA
22/11	Edílson Milaré (Doutorando em Química)	Análise térmica como parte de um sistema da qualidade em laboratórios de pesquisa
29/11	Lidilhone Hamerski Carbonezi (Doutoranda em Química)	Química das feitiçarias e poções

2º semestre/2003:

DATA	CONFERENCISTA/INSTITUIÇÃO	TEMA
08/08	Prof.Dr. Jailson Bittencourt de Andrade (Universidade Federal da Bahia)	“Um overview sobre os estudos em andamento no LPQ/IQ-UFBA”
05/09	Valdir Roberto Balbo (doutorando em Química) Ilton Luiz de Alcântara (doutorando em Química)	- Armas Químicas. - Aplicação de Sílicas Organofuncionalizadas na Pré-Concentração de Íons Metálicos.
19/09	Luciana de Ávila Santos (doutoranda em Química)	- A Química dos Aromas.
10/10	Iêdo Alves de Souza (doutorando em Química)	- Avaliação de Dados Analíticos através dos Modelos de Regressão Linear- Aplicação do Sisreg Windows.
24/10	Alexandre Cuin (doutorando em Química) Waldemar Buffa Filho (Doutorando em Química)	- Estrutura, Funcionamento e Reações da Visão. - A Química nos Organismos Geneticamente Modificados (OGM)
07/11	Paulo Roberto da Silva Ribeiro (doutorando em Química)	- Utilização do Captopril e Metildopa no Tratamento da Hipertensão Arterial.

3. Cursos de Extensão Universitária

- “Tecnologias da Informação e Pesquisa Bibliográfica” promovido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química da UNESP-Araraquara/SP, de 24/04 a 28/08/2002 (30 horas-aula).
- “Introdução à Gestão Ambiental nas Empresas” proferido pela Prof^a. Dr^a. Gilvanda Silva Nunes, consultora do SEBRAE/DF em Gestão Ambiental, no Instituto de Química da UNESP-Araraquara/SP, de 21 a 24/01/2002 (20 horas-aula).

4. Cursos Extracurriculares

- "Preparo de Amostras" ministrado pelo Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega no 11º. Encontro Nacional de Química Analítica, de 18 a 21 de setembro de 2001 na UNICAMP, Campinas, SP (8 horas-aula).
- "Técnicas de Espectrometria Atômica" ministrado pela Dra. Elisa A. Ozaki da Perkin Elmer no XIII Encontro Regional de Química da SBQ e XXXI Semana da Química, de 21 a 26 de outubro de 2001, no Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP (8 horas-aula).
- Curso de Espanhol (livros 1, 2 e 3) no CCAA de março a dezembro de 2001 (100 horas-aula).
- Curso de Espanhol, com professora particular, para prestar o exame de proficiência em espanhol do Instituto Cervantes – DELE (diplomas de español como lengua extranjera) de março a maio de 2002 (30 horas-aula).
- "Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado. Fundamentos y aplicaciones de ICP-OES & ICP-MS", na Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE, no período de 01 a 06/03/2003 (40 horas-aula).
- "Español para Extranjeros", no Departamento de Español, da Facultad de Artes y Humanidades, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE, no 1o. semestre de 2003 (45 horas-aula).
- "Controle de instrumento, aquisição e tratamento de dados analítico", proferido pelo Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago (IQ USP/SP), no XII Encontro Nacional de Química Analítica, em 14/10/2003 (6 horas-aula).

5. Participação em Eventos Científicos

- 24^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG de 28 a 31 de maio de 2001.
- 11^o. Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas, SP, de 18 a 21 de setembro de 2001.
- XIII Encontro Regional da SBQ, Araraquara, SP de 21 a 26 de outubro de 2001.
- XXXII Semana da Química , Araraquara, 20 a 25 de outubro de 2002.
- XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) Araraquara, SP, 01 a 05 de dezembro de 2002.
- Analítica Latin America - Feira Bianual de Tecnologias para Laboratórios, Análises, Biotecnologias e Análises Clínicas - 7^a Edição, São Paulo, SP, de 01 a 03 de outubro de 2003.
- XII Encontro Nacional de Química Analítica, São Luís, MA, de 14 a 17 de outubro de 2003.
- 27^a Reunião Anual da SBQ/XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador, BA, de 30 de maio a 02 de junho de 2004.
- Conferência "Chemical Sensors: from extremely selective ion sensors to smart microspheres", proferido pelo Prof. Dr. Martin Telting Díaz, da University of New York, Brooklyn, Auburn University, USA, na Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE, em 27/03/2003.

6. Atividades Acadêmicas e Estágios

- Co-orientação na monografia do aluno Gustavo Stoppa Garbellini, intitulada "Decomposição de amostras visando determinação de alguns elementos químicos por Espectrometria de Absorção Atômica", durante o ano letivo de 2002.

- Co-orientação na monografia da aluna Fernanda Pollo, intitulada “Determinação de Cu em álcool combustível utilizando o método TS-FF-AAS”, durante o ano letivo de 2004.
- “Co-orientação” na dissertação da aluna Fabiana Aparecida Lobo, intitulada “Desenvolvimento de sistemas de injeção em fluxo para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica”, durante o ano letivo de 2004.
- Colaboração no desenvolvimento de parte das aulas práticas da disciplina “Química Analítica Instrumental II”, no manuseio e explicação do funcionamento do espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 da Perkin Elmer, nos dias 29 e 31/10 e 08/11/2002.
- Estágio Capes/PDEE (processo nº. BEX 2332/02-7) intitulado “Desenvolvimento de método de determinação de metais em óleo diesel e álcool combustível empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS)”, desenvolvido no Departamento de Análisis Instrumental, da Facultad de Farmácia, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE, no período de 01/03 a 30/06/2003. (800 horas)

7. Atividades de Extensão Universitária

- Participação na elaboração do material didático para a palestra “A importância da Química Analítica para a Sociedade”, inserida no Projeto de Extensão Universitária “Palestra na Escola” do Instituto de Química da UNESP, durante o 2º. semestre de 2001.

- Proferimento da palestra intitulada "A importância da Química Analítica para a Sociedade", dentro do Programa de Palestras para alunos do Ensino Médio - Ano IX - CPEU, nas seguintes escolas:

20/06/2002 - EEPSPG 9 de Julho - Taquaritinga/ SP

02/10/2002 - EE Prof^a. Letícia Godoy Bueno - Araraquara/SP

- Elaboração do material didático para a palestra "Gás Natural, Gasolina, Óleo Diesel e Álcool Combustível: os propulsores da vida moderna", inserida no Projeto de Extensão Universitária "Palestra na Escola" do Instituto de Química da UNESP, durante o 2^o. semestre de 2003.
- Proferimento da palestra intitulada "Gás Natural, Gasolina, Óleo Diesel e Álcool Combustível: os propulsores da vida moderna", dentro do Programa de Palestras para alunos do Ensino Médio - Ano X - CPEU, nas seguintes escolas:
 - 20/08/2003 - EEPSPG Francisco Sales de Almeida Leite, em Fernando Prestes/SP.
 - 25/08/2003 - EEPSPG Prof. Benedito Teixeira de Macedo - Ibitinga/ SP
 - 26/08/2003 - EE Prof^a. Letícia Godoy Bueno - Araraquara/SP
 - 10/09/2003 - EEPSPG 9 de Julho - Taquaritinga/ SP
 - 18/08/2004 - EE Prof. Abdala Miguel - Tabatinga/SP
 - 25/08/2004 - COEDUCAR - Araraquara/ SP
- Participação nas atividades da "Mostra de Tecnologia e de Projetos do IQ - UNESP, na FACIRA - Feira Agro Comercial e industrial da Região de Araraquara, no período de 08 a 17/08/2003

8. Curso de graduação

- Licenciatura em Química no Instituto de Química da UNESP em 07/12/2002.

Disciplinas cursadas durante o ano de 2002.

- o Prática de Ensino II (Teoria) – Anual – nota: 9,0 (15 horas-aula).
- o Prática de Ensino II (Estágio Supervisionado em Física) – Anual – APTO (30 horas-aula).
- o Prática de Ensino II (Estágio Supervisionado em Matemática) – Anual – APTO (30 horas-aula).
- o Prática de Ensino II (Estágio Supervisionado em Química) – Anual – APTO (60 horas-aula).
- o Prática de Ensino II (Estágio Supervisionado em Química) – Anual – APTO (105 horas-aula).

9. Concurso Público

- Concurso de Prova e Títulos para provimento de cargos de Professor Educação Básica II, em Química, da Secretaria da Educação do Governo do Estado de São Paulo, em 02/11/2003. Nota final 80,00, Classificação nº. 37, em nível de Estado. Conforme classificação final publicada no DOE de 16/04/2004 com homologação publicada no DOE de 28/04/2004.