



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Faculdade de Química (LP/QI)

Relatório de Estágio Supervisionado de Química Industrial

**Roger Teixeira Rampazzo**

**Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação direta de arsênio em amostras de nafta, condensado de petróleo e outros derivados via GF AAS.**

Orientadores: Prof. Dr. Marcus Seferin  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Goreti R. Vale

Porto Alegre, novembro de 2008

*Aos meus amados pais, família  
e amigos por todo o apoio,  
dedicação e carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À toda minha família e amigos pelo apoio, incentivo e compreensão.

Às professoras Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Maria Goreti R. Vale e Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Márcia Messias, pela orientação, confiança e amizade. Em especial Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Maria Goreti R. Vale pela oportunidade de fazer parte desse maravilhoso grupo.

Aos professores da PUC pela minha formação, em especial ao Dr Prof Marcus Seferin, pelas valiosas contribuições a este trabalho.

À UFRGS pela oportunidade de desenvolver este projeto e ao CNPQ pela bolsa de estudos de iniciação científica concedida.

A toda equipe do laboratório de absorção atômica Pedrinho, Alessandro e Tamara que contribuiu para este trabalho, em especial Nédio Olecszusc, Morgana Dessuy, Isabel Damin e Emilene Becker por tudo o que aprendi ao longo desses anos, toda a troca de experiências, convivência no laboratório e amizade que se formou.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

***Muito obrigado.***

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

Physica Subterranea (1667 J. J. Becher )

## RESUMO

A indústria petroquímica e suas matérias químicas básicas tornaram-se indispensáveis para o aprimoramento de desenvolvimento de novas tecnologias. Atualmente o petróleo e seus derivados são os produtos mais comercializados do mundo, sendo disponibilizados nas mais variadas formas possíveis.

A presença de metais nestes compostos, mesmo em nível de traços, podem acarretar sérios problemas a indústria química e ao meio ambiente. Além de poluentes, podem influenciar em uma série de compostos, reduzindo a sua estabilidade, eficiência e envenenando catalisadores irreversivelmente.

A determinação de Arsênio torna-se difícil neste tipo de amostra, devido a apresentarem matrizes complexas e a baixa concentração desse elemento. A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) tem sido uma das técnicas mais empregadas para o controle de elementos traço nesse tipo de amostra.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de métodos analíticos que possam ser aplicados rotineiramente na determinação de arsênio em amostras de gasolina, nafta e condensados de petróleo via GF AAS, comparando a eficiência de um atomizador com filtro com aquecimento transversal (THFA) com a de um atomizador convencional com plataforma e aquecimento transversal (THGA).

## **ABSTRACT**

The petrochemical industry and its basic chemical matters have become essential to improve the development of new technologies. Currently the petroleum and its derivatives are the most commercialized products in the world, and are available in the most different forms.

The presence of metals in these compounds, even in trace levels, may cause serious problems to the chemical industry and to the environment. In addition to being pollutants, they may influence a series of compounds, reducing their stability, efficiency and irreversibly poisoning catalysts.

The Arsenic determination is difficult in this kind of sample, due to the presence of complex matrices and low concentration of this element. The graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) has been one of the most used techniques to the trace element control on this kind of sample.

This work proposes the development of analytical methods that could be routinely applied on the arsenic determination in gasoline, naphtha and petroleum condensates through GFAAS samples, comparing the efficiency of a transverse heated filter atomizer (THFA) to a transversely heated graphite atomizer (THGA).

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Bloco de instrumentação para GF AAS.....	18
Figura 2: (A) THGF. (B) THFA .....	19
Figura 3: Emulsões obtidas com diferentes concentrações do tensoativo polietilenoglicol perfluoroalquilado com a fase oleosa brometo de perfluorooctila (BPFO). Respresentação da classificação de Winsor .....	21
Figura 4: Estudo da influência do modificador no sinal analítico do arsênio em forno com plataforma PIN .....	28
Figura 5: Curvas de pirólise para arsênio .....	29
Figura 6: Curvas de atomização para arsênio .....	30
Figura 7: do perfil analítico de arsênio em Forno PIN .....	30
Figura 8: Sinal do perfil analítico de arsênio em Forno Filtro .....	31
Figura 9: Curva analítica para arsênio em Forno PIN .....	32
Figura 10: Curva analítica para arsênio em Forno Filter .....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Compostos de arsênio em diferentes formas químicas .....	16
Tabela II. Programa de aquecimento para determinação de As em Forno PIN .....	23
Tabela III. Programa de aquecimento para determinação de As em Forno Filtro ....	24
Tabela IV. Parâmetros instrumentais para determinação de As .....	24
Tabela V. Curva analítica para As com Forno PIN .....	32
Tabela VI. Curva analítica para As com Forno Filtro .....	32
Tabela VII. Teste de recuperação para Forno PIN e Forno Filtro .....	34
Tabela VIII. Figuras de mérito para As em Forno PIN .....	36
Tabela IX. Resultados obtidos para determinação de As em GFAAS utilizando Forno PIN e Forno Filtro .....	37



## LISTA DE ABREVIATURAS

As - Arsênio;

AAS - Espectrometria de absorção atômica;

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite;

T<sub>p</sub> - Temperatura de pirólise;

T<sub>a</sub> - Temperatura de atomização;

THFA - Atomizador com Filtro e Aquecimento Transversal (do inglês: Transversal Heated Furnace Atomizer);

THGA - Atomizador com aquecimento transversal ( do inglês: Transversal Heated Graphite Atomizer);

FP - Full Power;

LOD - Limite de detecção;

LOQ - Limite de quantificação;

## ESTÁGIO SUPERVISIONADO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

### Local do Estágio

O estágio foi realizado na Central Analítica anexo ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), localizado na avenida Bento Gonçalves, 9500, bloco 01, Pav. A-2, bairro Agronomia na cidade de Porto Alegre.

A Central Analítica é um setor de apoio às atividades de ensino, pesquisa em nível de graduação e pós graduação , extensão e prestação de serviços a empresas.

O presente trabalho foi desenvolvido com o grupo de pesquisa em Análise de Traços, no laboratório de Absorção Atômica, sob a orientação da Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Maria Goreti R. Vale e Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Márcia Messias. Criado no ano de 1999, o grupo conta com a participação de dois doutores, três alunos de doutorado, um aluno de mestrado e quatro alunos de graduação.

Faço parte do grupo de pesquisa desde o mês de agosto do ano de 2006, trabalhando e dando apoio em diversos projetos para o desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos traço em amostras ambientais. Sendo co-autor no artigo: *“Comparision of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmiun in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry”* (Anexo). Publicado em outubro de 2008 e disponível no site: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

### Atividades Realizadas

Todas as tarefas desempenhadas durante o período de estágio foram supervisionadas pela Dr<sup>a</sup> Prof<sup>a</sup> Maria Goreti R. Vale, sendo responsável pelo projeto de pesquisa que originou este trabalho. As tarefas desenvolvidas durante o estágio foram:

1. Revisão bibliográfica;
2. Estabelecimento e otimização de procedimento para preparo da amostra, para posterior medida via GF AAS com forno convencional e Forno Filtro;

- 3.** Estudo sobre o comportamento térmico dos elementos de interesse no filtro e comparação com convencional;
- 4.** Investigação sobre o comportamento térmico de diferentes padrões e viabilidade de uso para calibração;
- 5.** Investigação da possibilidade do uso de padrões aquosos para a calibração;
- 6.** Estudo da viabilidade do uso de modificadores para a estabilização dos analitos;
- 7.** Estabelecer os principais parâmetros analíticos para a metodologia desenvolvida;
- 8.** Redação do relatório e divulgação dos resultados.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1	ARSÊNIO .....	14
1.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE.....	16
1.2.1	<b>Atomizador com Filtro e Aquecimento Transversal (THFA)</b> .....	<b>18</b>
1.2.2	<b>Modificadores Químicos</b> .....	<b>19</b>
1.3	MICROEMULSÕES.....	20
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
3.1	INTRUMENTAÇÃO .....	23
3.2	LIMPEZA DO MATERIAL DE PREPARO E ARMAZENAMENTO DAS SOLUÇÕES .....	24
3.3	AMOSTRAS .....	25
3.4	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	25
3.5	MICROEMULSÕES (ME).....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>27</b>
4.1	MICROEMULSÃO (ME) .....	27
4.2	ESTUDO DA MASSA DE MODIFICADOR QUÍMICO .....	27
4.3	CURVAS DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO, UTILIZANDO FORNOS PIN E FF.....	28
4.4	PARÂMETROS DE MÉRITO.....	31
4.4.1	<b>Curvas Analíticas</b> .....	<b>31</b>
4.4.2	<b>Precisão</b> .....	<b>33</b>
4.4.3	<b>Exatidão</b> .....	<b>33</b>
4.4.4	<b>Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica (mo)</b> .....	<b>35</b>
4.5	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE DERIVADOS DE PETRÓLEO.....	36

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo atualmente é o produto mais comercializado do mundo, além de principal fonte de energia, também é responsável pela maior parte dos artigos de consumo disponíveis no mundo moderno. Seus derivados são encontrados em cada parte do planeta nas mais variadas formas possíveis: polímeros, combustíveis, fibras sintéticas, óleos, lubrificantes, etc. A indústria petroquímica e suas matérias-primas básicas tornaram-se indispensáveis para o aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias<sup>1</sup>.

Podemos destacar dentre as matérias-primas mais importantes o nafta e o condensado de petróleo, utilizados em uma ampla variedade de processos de conversão química na forma de catalisadores, dando origem a uma grande variedade de produtos que constituem a base química de diferentes segmentos da indústria química<sup>2,3</sup>. A estabilidade desses derivados de petróleo pode estar comprometida, sendo fortemente reduzida devido a presença de elementos traço (metais e semi-metais)<sup>4</sup>.

Vários elementos, como o arsênio, chumbo e cádmio podem envenenar irreversivelmente os catalisadores utilizados no processo de extração desses derivados de petróleo, ou mesmo acarretar reações oxidativas, reduzindo assim a estabilidade térmica do produto<sup>5,6</sup>, além do risco de causar danos ao meio ambiente se forem liberados, sendo então muito importante o controle deste elemento traço. Além de comprometer os processos químicos, seus altos níveis de toxicidade são conhecidos, pois são facilmente absorvidos tanto oralmente como por inalação, dependendo de sua solubilidade<sup>7</sup>.

A determinação deste elemento é difícil nesse tipo de matrizes (nafta, gasolina, condensado de petróleo) devido a complexidade das mesmas e a presença desses elementos (reconhecidamente termoestáveis) sob a forma volátil orgânica<sup>8</sup>. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem sido uma das técnicas mais empregadas para o controle de elementos traço nesse tipo de amostra. Devido a sua sensibilidade e seletividade, essa técnica é primordial devido aos analitos estarem presentes em baixas concentrações<sup>9</sup>. Aliado a técnica de GF AAS surge uma alternativa para os problemas ocasionados por matrizes

complexas: o emprego do atomizador com filtro (THFA do inglês: “Transversal Heated Filter Atomizer) desenvolvido pelo grupo do Dr. Dmitry A. Katskov<sup>10-12</sup>.

É uma opção mais barata em associado com o corretor de interferências espectrais de lâmpada de deutério quando comparado com o corretor baseado no Efeito Zeeman, e que já foi empregada com sucesso em matrizes reconhecidamente complexas como combustível automotivo e óleos comestíveis<sup>13,14</sup>. Com o controle destes elementos traço podemos diminuir uma série de possíveis problemas causados à indústria e ao meio ambiente.

Neste contexto, o presente trabalho estabelece um método analítico para a determinação de arsênio em amostras de derivados de petróleo por GF AAS, desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS sob a orientação da Dr<sup>a</sup>. prof<sup>a</sup>. Maria Goreti R. Vale e do Dr. Prof. Marcus Seferin.

## 1.1 ARSÊNIO

O arsênio encontra-se na natureza em uma variedade de espécies químicas. Suas propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que ele encontra-se presente, como pode ser observado na Tabela I. Este elemento pode ser encontrado na crosta terrestre, onde perfaz aproximadamente  $5 \times 10^{-4}\%$  da mesma, numa concentração média de  $2-3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , sendo amplamente distribuído na atmosfera e biosfera. Em organismos marinhos a sua concentração pode variar de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  a mais de  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ .<sup>7</sup>

Além dos problemas causados a indústria, ao ser disseminado na natureza pode causar sérios danos a flora e a fauna, contaminando o ar, rios, mares e lençóis freáticos. A toxicidade deste elemento está relacionada a sua disponibilidade na natureza, como apresentado na Tabela I, segundo Anderson *et al*<sup>15</sup> e Burguera *et al*<sup>16</sup> a ordem decrescente de toxicidade é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsônio > arsênio elementar. Algumas espécies orgânicas e inorgânicas são absorvidas tanto por inalação quanto oralmente e pode ocasionar possíveis doenças como: câncer de pele, gangrena nos

membros, distúrbios cardiovasculares e anomalias no sistema nervoso central e vascular periférico.

A presença de arsênio no petróleo pode ser oriunda, além da formação geológica, do processo de destilação, liberando assim espécies voláteis do metal durante o refino ou também pode haver contaminação durante o armazenamento do petróleo. A presença desse elemento em nível de traço em derivados de petróleo como a gasolina e o nafta resulta em uma baixa performance dos produtos, reduzindo a sua estabilidade, e em produtos oriundos da indústria petroquímica, no qual são usados como catalisadores, podem ser envenenados irreversivelmente<sup>4</sup>.

A determinação de arsênio total por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) em diferentes tipos de amostras tem sido amplamente utilizada devido a sua sensibilidade e precisão. Outras técnicas como: plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massas (ICP-MS), emissão atômica (ICP-OES), geração de hidretos em forno de grafite (HG-GF AAS), cromatográfica líquida e gasosa têm sido utilizadas para a determinação e quantificação das diferentes espécies de arsênio<sup>7</sup>.

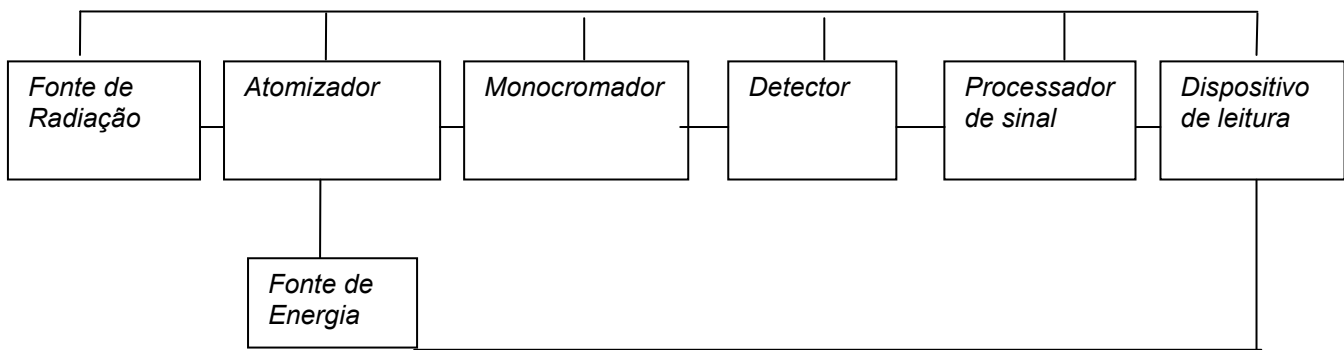




Em 1981 surge o conceito *STPF* (forno com plataforma e temperatura estabilizada) desenvolvido por Slavin<sup>18</sup>, visando obter as melhores condições da técnica e a otimização dos diversos fatores químicos e físicos que ocorrem no atomizador, diminuindo a dificuldade na análise de alguns elementos. As condições *STPF* podem ser resumidas em: o uso do forno aquecido transversalmente, plataforma para atomização do analito, velocidade de aquecimento rápida durante a etapa de atomização, uso da absorvância integrada nas medidas de sinais analíticos e o emprego de modificadores químicos.

Na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, como mostra a Figura 1, um tubo de grafite é usado como atomizador de um espectrômetro, exatamente em seu passo ótico. Um pequeno volume de amostra ou massa de amostra é injetado no interior do tubo e submetido a um programa adequado de aquecimento no qual o analito presente na amostra é dissociado em átomos gasosos no estado fundamental, a radiação proveniente da lâmpada de cátodo oco é absorvida pelos átomos no estado gasoso e neste momento é feita a medida do sinal analítico, ou seja, da absorvância.

O programa de aquecimento consiste em três etapas principais: secagem, pirólise, atomização. Durante todo o programa de aquecimento o gás argônio é utilizado como gás purga no interior do forno e também externamente evitando a combustão e oxidação do grafite pelo oxigênio em altas temperaturas. A *secagem* consiste na dessolvatação da amostra, sendo a temperatura normalmente em torno da temperatura de ebulição do solvente. Na *pirólise* ocorre à destruição da matriz, sem vaporizar o elemento de interesse, varia conforme o elemento e a matriz. Na etapa de *atomização* a temperatura deve ser suficientemente alta para passar o átomo do estado condensado para o estado de vapor, sem ionizá-lo. O programa inclui ainda etapas de resfriamento e de limpeza.

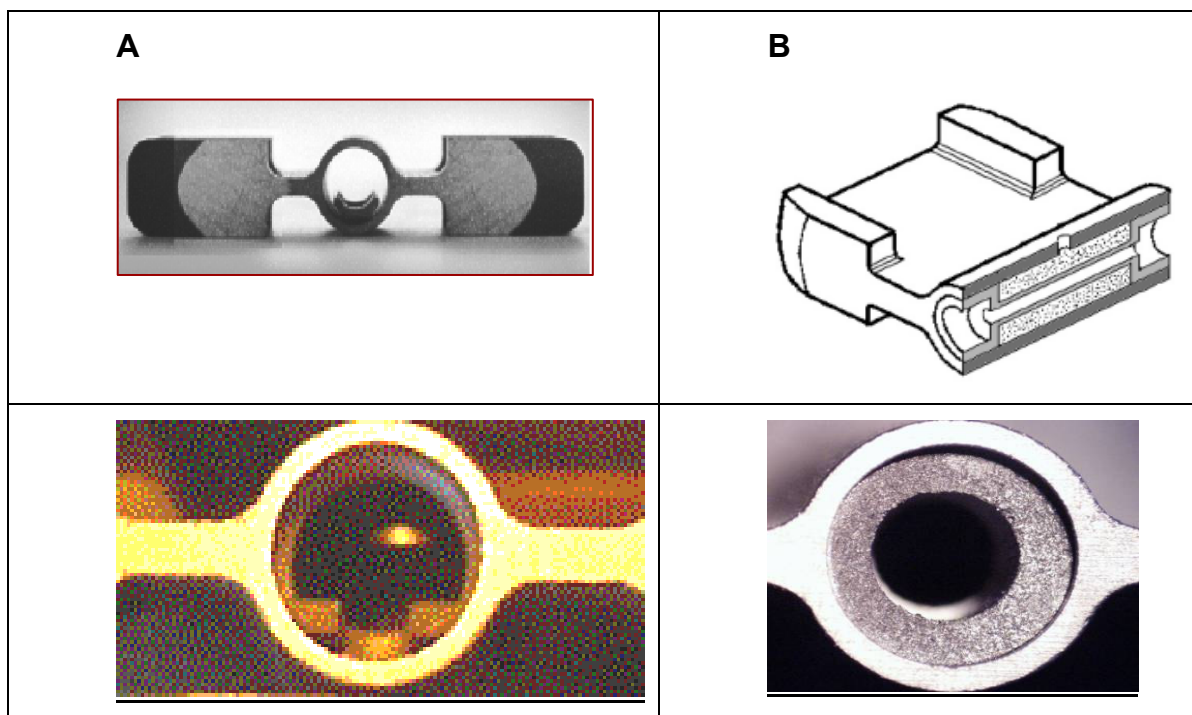


**Figura 1:** Bloco de instrumentação para GF AAS.

### 1.2.1 Atomizador com Filtro e Aquecimento Transversal (THFA)

O Atomizador com Filtro e Aquecimento Transversal do inglês “Transversal Heated Furnace Atomizer” ou Forno Filtro foi desenvolvido pelo grupo do Dr. Dimitry A. Kastskov a partir do forno convencional THGA do inglês “Transversal Heated Graphite Atomizer” ou Forno com Plataforma PIN, apresentado na Figura 2A. Como pode ser visto na Figura 2B, foi removida a plataforma do interior do tudo para inserir o filtro de grafite poroso em forma de carretel, sendo finamente recoberto por uma camada de grafite pirolítico, evitando possíveis desprendimentos de particulados de grafite do tubo. As amostras são drenadas para o interior das fibras de grafite e vaporizam conforme um programa de aquecimento pré-determinado<sup>19</sup>.

Diferente do atomizador com plataforma PIN, onde a amostra é injetada sobre a superfície da plataforma no interior do tubo de grafite, no atomizador com a amostra é injetada de forma lenta na cavidade sobre o carretel e a amostra é lentamente drenada para o interior dos poros do tubo de grafite, quando ocorre a etapa inicial de aquecimento do programa, durante o ciclo de vaporização da amostra, os átomos do analito por serem menores que as moléculas “atravessam” primeiramente o filtro. Por isso, há uma separação temporal entre analito e moléculas (possíveis interferentes)<sup>19</sup>.



**Figura 2:** (A) THGF. (B) THFA  
 Fonte: ver referência número 19.

O THFA vem sendo estudado como uma alternativa para minimizar interferências na quantificação de metais traço em matrizes complexas de substâncias ambientais como carvão, sedimentos, sangue, urina e petróleo entre outras.

As principais vantagens desta ferramenta analítica são o aumento do volume de amostra que pode ser injetado no forno: até 100  $\mu\text{L}$ , tempo de secagem curto (10-15 s), melhora de duas a três vezes no limite de detecção, e uma eficiente redução nas interferências não-espectrais e de fundo<sup>13,14</sup>.

### 1.2.2 Modificadores Químicos

O uso de modificadores químicos se faz rotineiro para elementos voláteis em análises por GF AAS, pois minimiza interferências espectrais e não espectrais. É definido pela IUPAC como: “são reagentes que tem a finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, os quais quando adicionados ajudam a reter o analito a temperaturas mais elevadas durante a pirólise, com finalidade de remover

os concomitantes indesejáveis presentes na matriz ou melhorar a eficiência na atomização.”

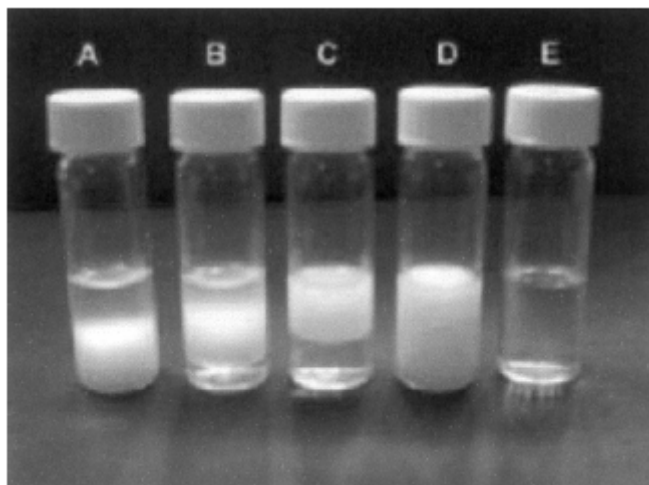
Existem dois grupos de modificadores químicos, os chamados “convencionais” como por exemplo a mistura de paládio e magnésio (Pd-Mg), conhecido como modificador universal devido a sua ampla utilização para determinação de diferentes elementos, e no segundo grupo nós temos os modificadores “permanentes “ que promovem a modificação da superfície gráfitica, criando um depósito de modificador na plataforma<sup>20</sup>.

Ambos contribuem com o possível controle de alterações e combinações das propriedades físicas e químicas da amostra. Assim, a formação de compostos estáveis do analito ou dos concomitantes pode ser realçada ou reprimida<sup>17</sup>.

### 1.3 MICROEMULSÕES

As microemulsões (ME) podem ser definidas como soluções que fazem o uso de tensoativo, algumas vezes com auxílio de um cotensoativo, para conseguir uma solubilização (ou dispersão máxima) entre a fase orgânica e fase aquosa imiscíveis. A orientação para sistemas O/A (orgânico / aquoso) ou A/O (aquoso/ orgânico) é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo, traduzidas principalmente pelo seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo (EHL), formando deste modo um sistema monofásico disperso, macroscopicamente homogêneos, termodinamicamente estável e opticamente transparente (diferente da turbidez causada pelas emulsões). Podemos atribuir característica translúcida ao sistema devido ao fato de suas moléculas se comportarem como agregados esféricos da ordem de algumas dezenas de nanômetros (10-100 nm)<sup>21,22</sup>.

Os cotensoativos, como o álcool, algumas vezes são adicionados para ajudar a estabilizar a microemulsão, obtendo-se uma redução da tensão interfacial, promovendo interações variadas na camada interfacial. A mistura dos componentes de uma microemulsão nem sempre formará um sistema macroscopicamente homogêneo, segundo o diagrama de Winsor, podem ser classificadas de acordo com o número de fases líquidas presentes como apresentado na Figura 3<sup>23</sup>.



**Figura 3:** Emulsões obtidas com diferentes concentrações do tensoativo polietilenoglicol perfluoroalquilado com a fase oleosa brometo de perfluorooctila (BPFO). Respresentação da classificação de Winsor. (A) Winsor I (fase oleosa em equilíbrio com fase emulsionada). (B) Winsor III (fase emulsionada em equilíbrio com a fase aquosa e oleosa). (C) Winsor II ( fase aquosa em equilíbrio com fase emulsionada). (D) Winsor IV (emulsão homogênea). (E) Microemulsão.

Fonte: Ver referência número 23.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de método analítico que possa ser aplicado rotineiramente na determinação de arsênio em amostras de gasolina, nafta e condensados de petróleo pela técnica de GF AAS. Além disso, comparar a eficiência de um atomizador com filtro (THFA) com a de um atomizador convencional com plataforma (THGA), ambos com aquecimento transversal.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

##### **Espectrômetro de absorção atômica**

Para a determinação de arsênio em amostras de nafta, condensados de petróleo e combustíveis utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica Zeiss AAS5 (Analytik Jena, Alemanha) e como corretor do sinal de fundo uma lâmpada de deutério. As amostras foram inseridas no forno de grafite através de um amostrador automático modelo MPE 5 (Analytik Jena, Alemanha). Os experimentos foram feitos utilizando fornos de grafite, com aquecimento transversal, piroliticamente recobertos, com plataforma PIN (Analytik Jena) ou com aquecimento transversal THFA (Kastskov)<sup>19</sup>. Foi utilizado argônio como gás de purga, com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil). O programa de aquecimento do forno de grafite usado para a determinação de arsênio em soluções aquosas e microemulsões para o forno PIN esta relacionado na Tabela II e para o Forno Filtro na Tabela III. Para o Forno Filtro foi utilizada apenas uma etapa de secagem, devido ao fato de que a amostra é absorvida pelo carretel de grafite poroso e por isso, não há risco de perda da amostra.

**Tabela II.** Programa de aquecimento para determinação de As em Forno PIN.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C/s)</b>	<b>Patamar (s)</b>
Secagem 1	60	5	15
Secagem 2	90	5	15
Secagem 3	150	15	15
Pirólise	900	300	20
Atomização	2400	FP	6
Limpeza	2700	1000	5

(Fluxo de gás 2 L min<sup>-1</sup> interrompido durante a etapa de atomização.)



**Tabela III.** Programa de aquecimento para determinação de As em Forno Filtro

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C/s)</b>	<b>Patamar (s)</b>
Secagem 1	130	5	25
Pirólise	900	300	20
Atomização	2400	FP	6
Limpeza	2700	0	5

(Fluxo de gás 2 L min<sup>-1</sup> interrompido durante a etapa de atomização.)

Para as medidas dos sinais de absorvância de As, tanto no Forno PIN como no Forno Filtro foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de arsênio (IST, Nova York, EUA), como fonte de radiação, e para medida do sinal de fundo utilizou-se uma lâmpada de deutério (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha). Absorvância integrada (área do pico) foi usada exclusivamente para avaliação do sinal. Os parâmetros instrumentais utilizados para o arsênio estão apresentados na Tabela IV.

**Tabela IV.** Parâmetros instrumentais para determinação de As.

<b>Parâmetro</b>	
Comprimento de onda	193,7 nm
Corrente da lâmpada	10 mA
Fenda	0,8 nm

### 3.2 LIMPEZA DO MATERIAL DE PREPARO E ARMAZENAMENTO DAS SOLUÇÕES

A descontaminação dos materiais se deu através da inserção dos mesmos em um banho de 1,4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> por pelo menos 24 horas e, passado este tempo, faz-se o enxágüe com água destilada ultra pura filtrada por um sistema MilliQ-Plus (Millipore, Bedford, MA) foi realizado. Todas as soluções estoque foram mantidas em frascos de polietileno (soluções aquosas) ou de vidro (microemulsões).

### 3.3 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram gasolina de pirólise, gasolina comum e aditivada, nafta, álcool combustível e condensado de petróleo. As amostras de gasolina comum e aditivada, álcool hidratado para combustíveis e diesel foram cedidas pelo LABCOM (Laboratório de Combustíveis) do Instituto de Química da UFRGS. As amostras de condensados de petróleo, nafta e gasolina de pirólise foram cedidas pelo grupo BRASKEM S.A.. Estas amostras foram armazenadas em recipientes de vidro descontaminados e condicionadas em um freezer a uma temperatura de aproximadamente  $-10^{\circ}\text{C}$ , sem incidência de luz.

As microemulsões realizadas com estas amostras foram conservadas em frascos de polipropileno e vidro para comparar se ocorre adsorção do arsênio nas paredes dos respectivos frascos ou se de algum modo o recipiente possa exercer influência na termoestabilidade da microemulsão.

### 3.4 REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizadas duas soluções estoque de arsênio, uma de arsênio orgânico:  $50 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$  em óleo mineral (High – Purity), e uma solução estoque de arsênio inorgânico preparada a partir da diluição do sal  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Aldrich) em KOH (Merck) 2%, resultando em uma concentração final de  $990 \text{ mg L}^{-1}$  de As.

Os padrões aquosos foram preparados a partir da solução estoque de arsênio inorgânico, diluídos com água ultra pura destilada Milli-Q em 0,014 M de  $\text{HNO}_3$  (Merck). Para o Forno Filtro foi adicionado ao preparo do branco e do padrão aquoso 10% de etanol (Merck) em volume, para diminuir a tensão superficial do líquido durante a injeção da amostra no atomizador. O ácido nítrico utilizado foi bidestilado, usando um destilador “*sub-boiling*” de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha).

As soluções utilizadas como modificador químico foram preparadas a partir de solução estoque  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Merck),  $10 \text{ g L}^{-1}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) e Triton x-100 (Union Carbide).

### 3.5 MICROEMULSÕES (ME)

Foram testados dois métodos para o preparo das microemulsões, o primeiro foi o descrito por Santelli *et al*<sup>9</sup>, preparado a partir da mistura de 2 mL de amostra ou padrão em 3% (v/v) de Triton X-100 em solução 9% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e homogeneizado com auxílio de um agitador magnético durante 20 minutos. O segundo método foi o utilizado neste trabalho, proposto por Santos *et al*<sup>25</sup>, consiste na adição de 600 µL de HNO<sub>3</sub> 0,1% e 3 mL amostra ou padrão em um balão de 10 mL, após completou-se o volume com 1-propanol. Para o preparo dos padrões e branco analítico foi utilizado Xileno (Merck) para simular a matriz

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MICROEMULSÃO (ME)

Diferentes métodos de preparo de amostra de derivados de petróleo foram pesquisados na literatura. O uso de microemulsões parece ser o método mais interessante, pois é uma alternativa que não necessita de muito tempo de preparo e também diminui os riscos de perda de amostra ou analito por volatilização. Diferentes métodos foram testados, como o de Santelli *et al*<sup>9</sup>, mas não houve homogeneidade entre as fases aquosa e orgânica. A melhor das alternativas para o preparo de amostra em forma de microemulsão foi o método descrito por Santos *et al*<sup>25</sup>, que apresentou melhor estabilidade das fases polar e apolar, resultando em um sinal de analítico reprodutivo, permitindo utilizar as soluções armazenadas por um tempo muito mais amplo.

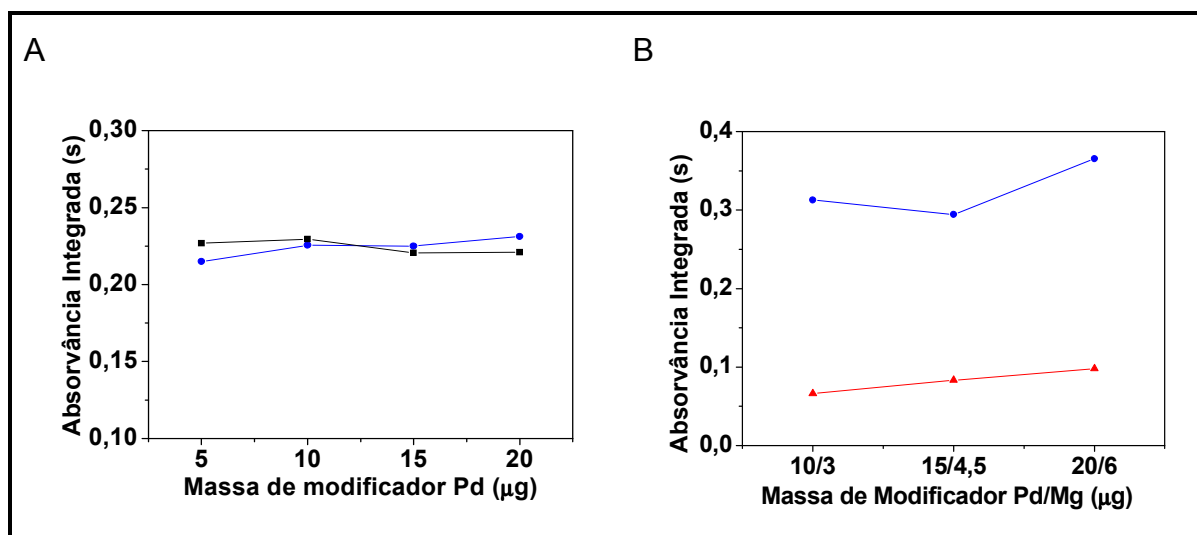
### 4.2 ESTUDO DA MASSA DE MODIFICADOR QUÍMICO

A maioria dos trabalhos descritos para a determinação de arsênio por GF AAS utilizam apenas nitrato de paládio como modificador químico, partindo deste princípio foi realizado um estudo de massa de paládio como modificador químico, apresentado na Figura 4A, fixando os valores das temperaturas de pirólise e atomização sugeridos pela literatura<sup>17</sup>.

Os testes iniciais do modificador químico para determinação de As foram realizados variando apenas a massa de paládio, utilizando somente Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador, mas apenas a adição de Pd não foi eficiente para obter um sinal analítico com perfil Gaussiano, além de apresentar menor sensibilidade, então foi adicionado também nitrato de magnésio a solução do modificador com o objetivo de melhorar o perfil do sinal analítico e uma solução de Triton X -100 como surfactante, tendo como característica principal a capacidade de alterar as capacidades superficiais e interfaciais de um líquido, de modo a auxiliar o espalhamento do

modificador ao longo da plataforma do forno de grafite além de resultar em uma melhor interação entre o modificador químico e a amostra.

Novamente com essa mistura de modificador Pd e Mg também foi feito um estudo da variação do volume de modificador em relação ao sinal de absorvância obtido, ver 4B. A melhor condição encontrada, e que foi adotada para os demais estudos desse trabalho, foi a que emprega, 20  $\mu\text{L}$  de solução 0,1% Pd e 0,03% Mg em 0,05% de Triton X-100. Na ausência de modificador químico o arsênio perde totalmente a sua estabilidade, portanto o emprego do modificador torna-se indispensável na sua determinação.



**Figura 4:** Estudo da influência do modificador no sinal analítico do As no forno com plataforma PIN. (A) Usando Pd como modificador químico: -■- padrão aquoso em As inorgânico; -●- padrão de As inorgânico em ME; (B) Usando Pd + Mg + Triton X- 100-▲- 60  $\mu\text{L}$  de amostra de gasolina de pirólise; -●- padrão de As inorgânico em ME;  $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_a = 2500\text{ }^\circ\text{C}$ .

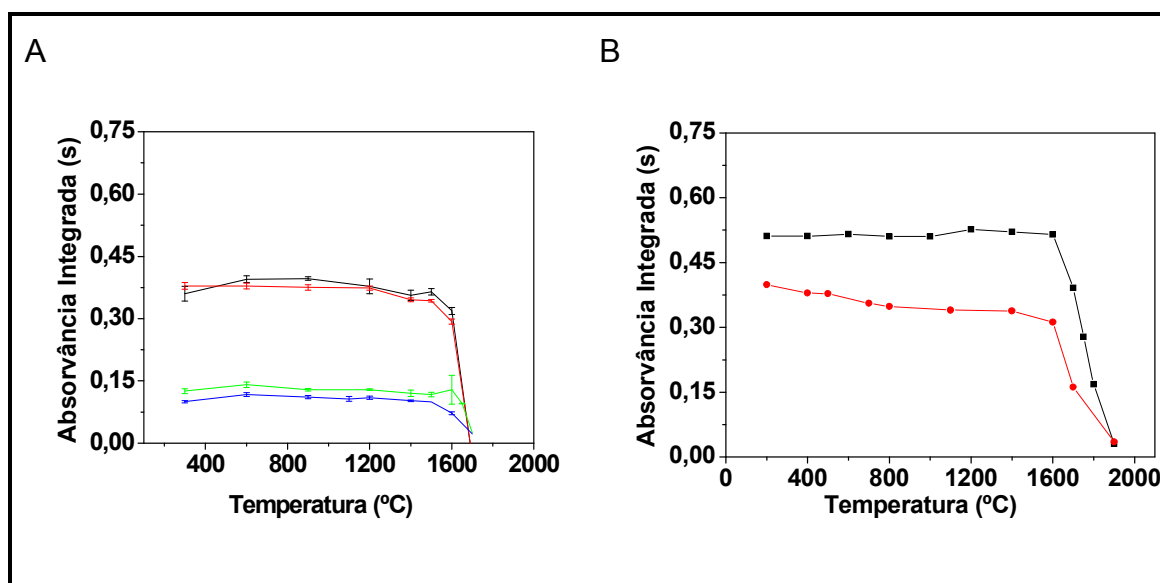
#### 4.3 CURVAS DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO, UTILIZANDO FORNOS PIN E FF

Depois de realizado o estudo da massa e volume de modificador químico, partiu-se para a otimização do método. Para a determinação da temperatura de pirólise e atomização foram comparados diferentes tipos de padrões: padrão aquoso inorgânico, padrão inorgânico e orgânico de arsênio, sendo estes último preparados em microemulsão. Devido a baixa estabilidade apresentada pelo padrão de arsênio

orgânico, apresentando aproximadamente 30% de sua sensibilidade quando comparado ao mesmo padrão orgânico novo, foram descartadas as análises do mesmo neste momento, fazendo agora parte das etapas futuras da pesquisa.

As curvas de pirólises para os padrões e amostras foram realizadas no comprimento de onda mais sensível para o analito 193,7 nm, fixando a temperatura de atomização em 2500 °C. Todas as curvas de pirólise, como mostra a Figura 5, foram realizadas com o emprego do modificador químico (20µg Pd + 0,06µg Mg + 0,05% T).

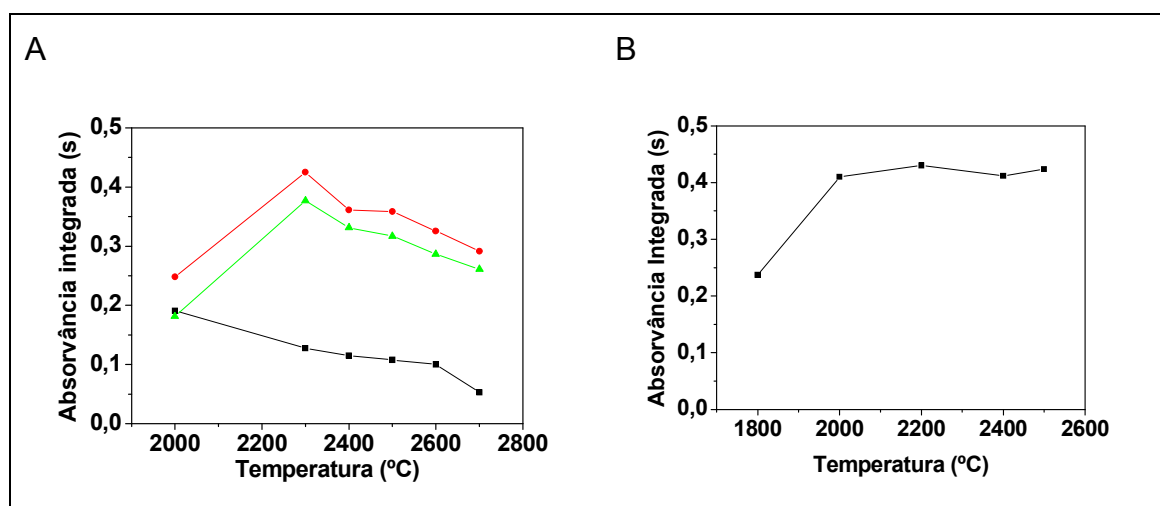
As soluções apresentaram o mesmo comportamento térmico, o sinal de absorção atômica para o As permaneceu estável até aproximadamente 1500°C, a temperatura de pirólise foi fixada em 900 °C, pois a esta temperatura obteve-se a melhor simetria do perfil do sinal analítico. Em temperaturas superiores houve perda de analito podendo ser observado pelo decréscimo do sinal analítico, alcançando um valor mínimo de absorvância a partir de 1600 °C.



**Figura 5:** Curvas de pirólise para Arsênio usando 20µg Pd + 0,06µg Mg+0,05% Triton como modificador químico. (A) Forno PIN: - ■ - Padrão de 2ng As Inorgânico Aquoso, - ● - Padrão de 2ng As Inorgânico Microemulsão, - ▲ - Padrão de 2ng As Orgânico; - ▼ - Gasolina de Pirólise ( Volume de amostra 60µL); (B) Forno Filtro: - ■ - Padrão de 2ng As Inorgânico Aquoso, - ● - Padrão de 2ng As Inorgânico Microemulsão. Ta: 2500 °C.

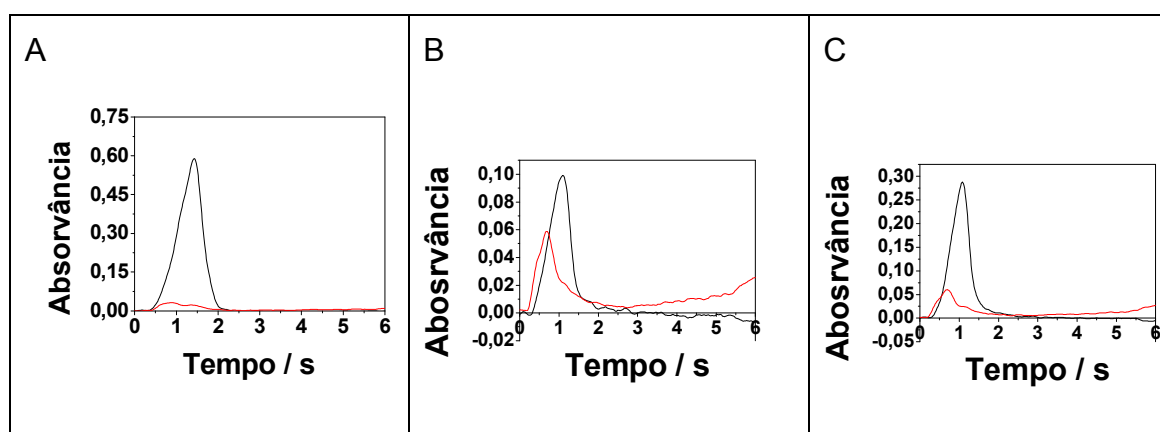
As curvas de atomização foram construídas utilizando modificador químico para todos os padrões e amostra para Forno PIN e para o Forno Filtro foi realizada com padrão aquoso. Observa-se que a solução aquosa e as soluções em microemulsão apresentam comportamento térmico semelhante, como mostra a

Figura 6. A temperatura de atomização foi fixada em 2400 °C, pois o sinal analítico apresentou um perfil mais simétrico e Gaussiano. Mesmo que em temperaturas mais baixas tenha apresentado um valor maior de absorvância integrada, o formato do sinal analítico indicava possíveis interferências moleculares e atomização incompleta do arsênio.



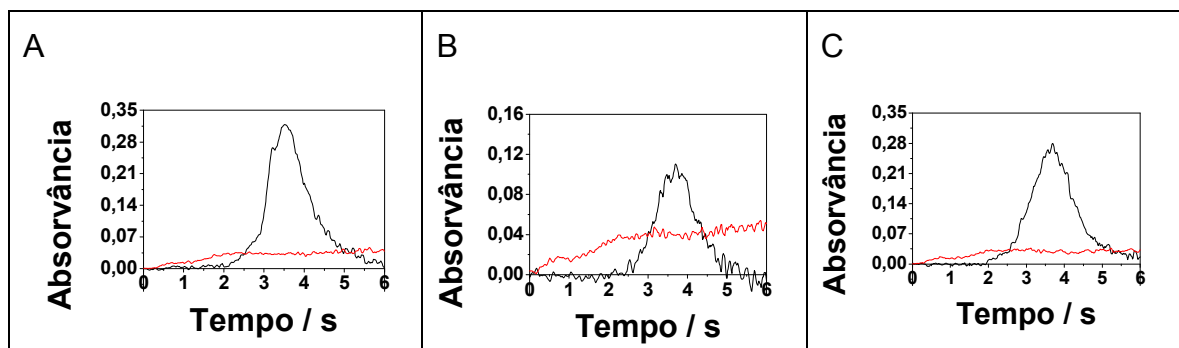
**Figura 6:** Curvas de atomização para Arsênio usando 20 µg Pd + 6 µg Mg+0,05% Triton como modificador químico. (A) Forno PIN: - ■ - Padrão de 2ng As Inorgânico Aquoso, - ● - Padrão de 2ng As Inorgânico Microemulsão, - ▼ - Gasolina de Pirólise ( volume de amostra de 60µL ); (B) Forno Filtro - ■ - Padrão de 2ng As Inorgânico Aquoso. Tp: 900°C.

Para a otimização do método foi levado em consideração o perfil analítico dos padrões e das amostras, a escolha das temperaturas de pirólise de 900 °C e atomização de 2400 °C comprovam que tais temperaturas são mais adequadas na determinação de arsênio nesse tipo de matriz. Obtendo-se os picos na forma Gaussiana, com melhor simetria do sinal e separação do mesmo do sinal de fundo (BG), ver Figuras 7 e 8.



**Figura 7:** Sinal do perfil analítico de arsênio em Forno PIN usando 20 µg Pd + 6 µg Mg+0,05% Triton como modificador químico. (A) 2 ng de arsênio inorgânico aquoso,

absorvância de 0,4066; (B) 60  $\mu$ L de amostra de gasolina de pirólise, absorvância de 0,06252; (C) 60  $\mu$ L de amostra de gasolina de pirólise com adição de 0,8 ng do padrão de As inorgânico, absorvância de 0,1715. Tp: 900 °C e Ta: 2400 °C



**Figura 8:** Sinal do perfil analítico de arsênio em Forno Filtro usando 20  $\mu$ g Pd + 6  $\mu$ g Mg+0,05% Triton como modificador químico. (A) 1 ng de arsênio inorgânico aquoso, absorvância de 0,4233; (B) 60  $\mu$ L de amostra de gasolina de pirólise, absorvância de 0,1339; (C) 60  $\mu$ L de amostra de gasolina de pirólise com adição de 0,8 ng do padrão de As inorgânico, absorvância de 0,3945. Tp: 900 °C e Ta: 2400 °C

#### 4.4 PARÂMETROS DE MÉRITO

##### 4.4.1 Curvas Analíticas

Para a determinação de Arsênio em amostra de derivados de petróleo foram obtidas duas curvas analíticas para o forno PIN e para o Forno Filtro: uma com padrão de arsênio inorgânico em meio aquoso e outra com padrão de arsênio inorgânico preparado em microemulsão.

As curvas de calibração para o forno PIN foram preparadas variando a concentração da massa de arsênio de 0,00 ng até 3,2 ng, como mostra a Figura 9. Para a calibração com o a massa de arsênio usada foi de 0,00 ng até 1,4 ng, como observado na Figura 10. No caso do Forno Filtro foi utilizada uma faixa de concentração menor na curva analítica devido à alta sensibilidade do forno.

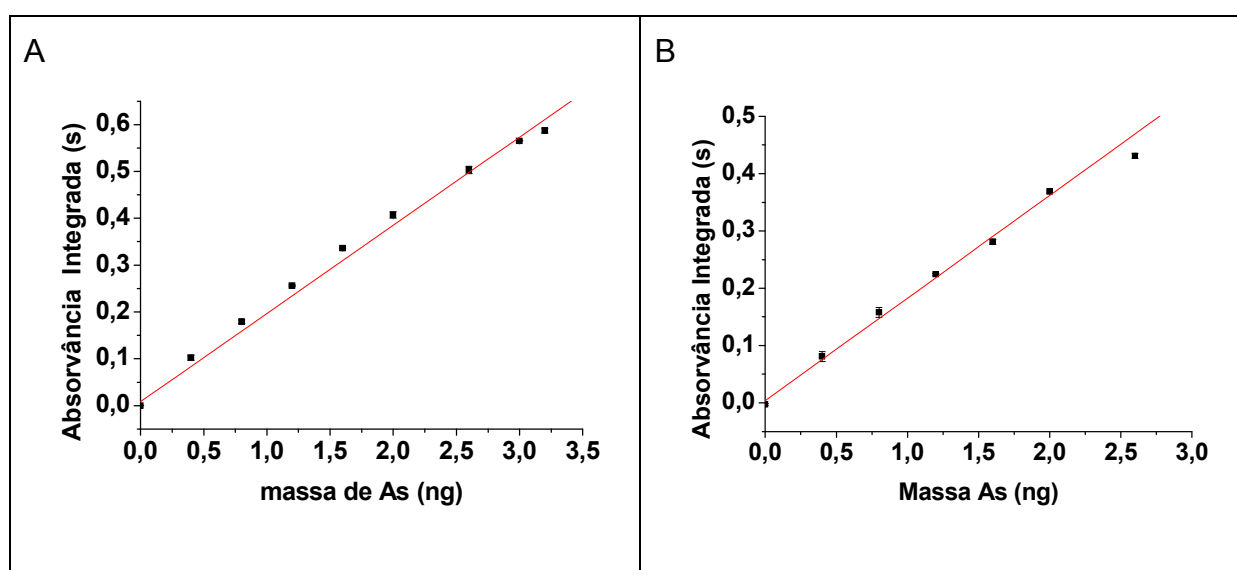
As curvas analíticas obtidas estão nas Tabelas V e VI. Foram realizadas medidas em triplicatas dos padrões, com adição de modificador químico ( 0,1% Pd + 0,03% de Mg em 0,05% de Triton X-100) seguindo o programa de aquecimento previamente definido das Tabelas II e III.



As equações das curvas de calibração para padrão aquoso e microemulsão, com Forno PIN, apresentaram fatores angulares bem próximos, o que possibilita o uso de padrões aquosos para calibração.

**Tabela V.** Curva analítica para As com Forno PIN

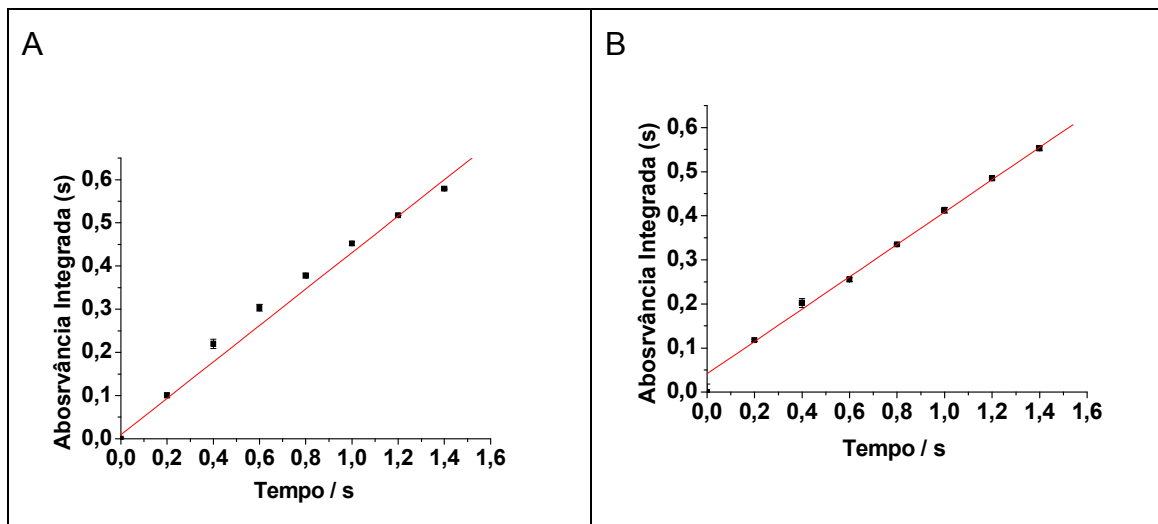
Padrão Inorgânico	Equação da reta	R
Aquoso	$A = 0,00823 + 0,1885 m$	0,9985
Microemulsão	$A = 0,0039 + 0,1789 m$	0,9969



**Figura 9:** Curva analítica para arsênio usando 20  $\mu\text{g}$  Pd + 0,06  $\mu\text{g}$  Mg em 0,05% de Triton X-100 como modificador químico: (A) padrão inorgânico aquoso; (B) padrão inorgânico em microemulsão. Tp: 900 °C e Ta: 2400 °C.

**Tabela VI.** Curva analítica para As com Forno Filtro

Padrão Inorgânico	Equação da reta	R
Aquoso	$A = 0,00958 + 0,42163m$	0,9981
Microemulsão	$A = 0,04146 + 0,36695 m$	0,9995



**Figura 10:** Curva analítica para arsênio usando 20  $\mu\text{g}$  Pd + 0,06  $\mu\text{g}$  Mg em 0,05% de Triton X-100 como modificador químico: (A) padrão inorgânico aquoso; (B) padrão inorgânico em microemulsão. Tp: 900 °C e Ta: 2400 °C.

#### 4.4.2 Precisão

A precisão é um termo geral para avaliar a proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão de um método analítico usualmente é expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo (RSD), conforme a equação:

$$RSD = \frac{\sigma}{CMD} 100\% \quad \text{Equação 1}$$

em que,  $\sigma$  é o desvio padrão e  $CMD$  é a concentração média determinada para uma série de medidas analíticas.

Neste trabalho o desvio padrão relativo foi calculado a partir do desvio padrão de três medidas dos valores de absorvância integrada da amostra ( $n=3$ ).

#### 4.4.3 Exatidão

A exatidão de um método analítico é confirmada pela proximidade dos resultados individuais encontrados em um determinado ensaio, em relação a um

valor verdadeiro de referência aceita como o mais provável. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaios, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método analítico são: uso de materiais de referência certificados, materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais, comparação de métodos, ensaios de adição/recuperação.

Devido a inexistência de material de referência certificado de arsênio para este tipo de matriz, foram realizados ensaios de recuperação. Para o teste de recuperação foram adicionados  $13 \mu\text{g.L}^{-1}$  do padrão de arsênio inorgânico às 6 amostras de derivados de petróleo, e os resultados podem ser visualizados na Tabela VII. Os valores do obtidos no teste de recuperação foram bastante satisfatórios, esses resultados indicam também que a matriz das amostras de derivados de petróleo não interferem no sinal do padrão adicionado.

**Tabela VII.** Teste de recuperação para Forno PIN e Forno Filtro.

<b>Amostra</b>	<b>Forno PIN Recuperação (%)</b>	<b>Forno Filtro Recuperação (%)</b>
Gasolina de Pirólise	92,55	95,75
Gasolina Comum	106,10	119,83
Gasolina Aditivada	104,27	118,26
Álcool Combustível	102,66	110,81
Condensado de Petróleo	115,66	98,90
Nafta	105,56	108,03

#### 4.4.4 Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica ( $m_0$ )

O limite de detecção por definição é a menor massa ou concentração do analito que pode ser detectada com uma dada certeza estatística, foi calculado como 3 vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico, dividido pela inclinação da curva analítica ( $s$ ). Equação 2:

$$LOD = 3\sigma / s \quad \text{Equação 2}$$

O limite de quantificação (LOQ) pode ser definido como a menor massa ou concentração do analito que pode ser determinada quantitativamente, com um risco de erro menor de 5%. É matematicamente expresso pela razão entre o desvio padrão do sinal analítico do branco (obtido por no mínimo 10 medidas), multiplicado por um fator de dez, dividido pela inclinação da curva analítica, expressa pela equação 3:

$$LOQ = 10\sigma / s \quad \text{Equação 3}$$

onde,  $\sigma$  é o desvio padrão da resposta e  $s$  é o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

Os resultados obtidos para massa característica, ( $m_0$ ) que é a massa do analito necessária para produzir um sinal de 0,0044 s (absorbância integrada), corresponde a 1% de absorção, são apresentados na Tabela VI .

As figuras de mérito obtidas com o Forno Filtro comprovam a maior sensibilidade do mesmo, uma vez que foram menores que os obtidos para o Forno PIN e os citados na literatura, como pode ser visualizado na Tabela VIII.

**Tabela VIII.** Figuras de mérito para As em Forno PIN

	Forno PIN	Forno Filtro	Literatura
Limite detecção LOD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )*	1,8	1	1,5 <sup>a</sup>
Limite quantificação LOQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )*	5,8	4,3	5 <sup>a</sup>
Massa característica (pg)	20	10	22 <sup>b</sup>

\* calculado para volume de 18 $\mu\text{l}$  de amostra de As

<sup>a</sup> - M.G.R. Vale , M.M. Silva , B. Welz , E.C. Lima - .Spectrochimica Acta Part B 56 2001 1859\_1873

<sup>b</sup> – B. Welz, M. Sperling – Atomic Absorption Spectrometry , Wiley-VCH, 1999

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Devido a baixa concentração de arsênio nas amostras de derivados de petróleo, para volumes inferiores que 30  $\mu\text{L}$  (com a adição de 10  $\mu\text{L}$  de modificador químico) não são suficientes para uma sensibilidade significativa de arsênio nestas amostras. O volume máximo que o forno PIN e que o *software* do aparelho permitem injetar é de 40  $\mu\text{L}$ . Para utilizarmos volumes maiores foram realizadas múltiplas injeções da amostra no atomizador, mesmo no Forno Filtro que permite a injeção de até 100  $\mu\text{L}$ . A técnica de múltiplas injeções funciona como uma etapa de pré-concentração da amostra. Para a determinação do arsênio foram realizadas duas injeções de 30  $\mu\text{L}$  de amostra com 10  $\mu\text{L}$  de modificador, após ser realizada a primeira injeção o programa é interrompido após as etapas de aquecimento, tanto no Forno PIN como no Forno Filtro, nesta fase ocorre a retirada do solvente da amostra, pré-concentrando o analito na plataforma ou no carretel de grafite pirolítico. Após, é feita novamente outra injeção da amostra sendo corrido o programa completo de temperatura até a sua atomização, apresentado nas Tabelas II e III. O volume final de amostra resultante é 60  $\mu\text{L}$  amostra e 20  $\mu\text{L}$  de modificador químico.

O método proposto foi aplicado para a determinação de arsênio em cinco amostras de derivados de petróleo, sendo elas: nafta, condensado de petróleo,

gasolina de pirólise, gasolina comum, gasolina aditivada e em uma amostra de álcool combustível hidratado, o álcool combustível hidratado não é um derivado de petróleo, mas esta entre os combustíveis mais consumidos dentro das metrópoles e o monitoramento de seus possíveis poluentes torna-se importante. Os valores obtidos para o Forno PIN e Forno Filtro são mostrados na Tabela IX.

A concentração de As foi calculada usando as duas curvas preparadas em padrão aquoso e em microemulsão. Para comparar a concentração de As encontrada pelas duas curvas analíticas foi aplicado um teste estatístico, *t-student* pareado, com um nível de confiança de 95%. O teste demonstrou que não há diferença significativa entre os dois conjuntos de dados. Portanto, foi utilizada a curva de calibração com padrão de arsênio inorgânico aquoso, devido a sua maior facilidade de preparo, ter menor custo e, principalmente, não utilizar solventes orgânicos, gerando menos resíduos, contribuindo assim para a química verde.

**Tabela IX.** Resultados obtidos para determinação de As em GFAAS utilizando Forno PIN e Forno Filtro.

Amostras	Forno PIN ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RSD %	Forno Filtro ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RSD %
Gasolina de Pirólise	17,9	1	18,6	9
Gasolina Comum	3,92	7	4,02	9
Gasolina Aditivada	4,96	7	6,73	2
Álcool combustível	<LOQ		<LOQ	
Condensado de Petróleo	<LOQ		<LOQ	
Nafta	<LOQ		<LOQ	

Foi aplicado um teste estatístico *t-student* pareado, com um nível de confiança de 95% para os valores obtidos nas análises em Forno PIN e Forno Filtro, apresentados na Tabela IX, o teste demonstrou não haver diferença significativa entre os resultados, comprovando a confiabilidade da técnica.

## 5 CONCLUSÕES

A determinação de Arsênio em derivados de petróleo por GF AAS é um pouco difícil, apesar da elevada sensibilidade e seletividade da técnica. A densa fumaça expelida durante o ciclo que antecede a atomização, a complexidade desse tipo de matriz e a baixa concentração desse elemento são os principais fatores que dificultam a sua determinação.

A técnica de múltiplas injeções foi essencial na determinação deste elemento, pré-concentrando o analíto, obtendo-se assim um melhor sinal analítico. Problemas como: volume máximo permitido pelo *software* do aparelho (40 $\mu$ L), perda de amostra por ebulição violenta do solvente no caso do Forno PIN, ou radiação dispersa no caso do Forno Filtro, refletindo a radiação da lâmpada de cátodo oco ocasionada pelo excesso de volume de amostra, foram contornados pela etapa de secagem entre as injeções tanto para o Forno Filtro como para o Forno PIN.

Ambos atomizadores obtiveram boa resposta na detecção do arsênio, destacando a sensibilidade do Forno Filtro, na ordem de duas vezes superior a obtida pelo Forno PIN. A alta sensibilidade do Forno Filtro está associada a redução do diâmetro interno do tubo, com isso a nuvem atômica é pré concentrada em um volume menor, concentrado o analíto presente no caminho do feixe ótico emitido pela lâmpada de cátodo oco. Podemos destacar também a sua rapidez para as análises, sendo possível utilizar um programa de secagem com um tempo menor.

Os testes de recuperação realizados para as amostras foram satisfatórios, demonstrando não haver interferência da matriz no sinal de absorvância do padrão de arsênio. Os resultados obtidos para o Forno PIN e Forno Filtro foram concordantes e comprovam a viabilidade da técnica aplicada para análises de rotina na determinação de arsênio em derivados de petróleo.



## 6 PERSPECTIVAS

Em virtude do término do prazo para a entrega do relatório, algumas etapas do projeto serão concluídas futuramente, são elas:

1. Otimização do método proposto utilizando padrão de arsênio orgânico;
2. Otimização do método para amostras de óleo diesel;
3. Investigação da possibilidade do uso de modificadores permanentes;
4. Monitoramento da estabilidade das amostras preparadas em microemulsões;
5. Determinação de outros metais;

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional do Petróleo, Ministério de Minas e Energia, 2008, <http://www.anp.gov.br/>
2. Moulin, J.A.; van Leeuwen, P.W.N.M.; van Santen, R.A. ed. **Catalysis an Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis**. In Studies in Surface Science and Catalysis, n79. Elsevier, 1993.
3. Antos, G.J.; Aitani, A.M.; Parrera, J.M. (Eds.), **Catalytic Nafta Reforming, Science and Technology**. M. Dekker, New York, 1995.
4. Silva, M.M.; Vale, M.G.R.; Caramão, E.B. Slurry Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: Determination of Trace Metals in Mineral Coal. **Talanta**, v. 50, n. 5, p.1035-1043, 1999.
5. Silva, I.A., Campos, R.C., Curtius A.J.; Sella S.M. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic-absorption spectrometry - stabilization of metals in organic media by a 3-component solution **J Anal At Spectrom.** v 8, 749-754, 1993.
6. Bauslaugh, J.; Radziuk, B.; Thomassen, Y. Reduction of effects of structured non-specific absorption in the determination of arsenic and selenium by electrothermal atomic-absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 165, n. 11, p. 149-157, 1984.
7. Barra, C.M.; Santelli R. E.; Abrão J. J.; de La Guardia M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v.23, p. 58-70, 2000.
8. Meeravali, N.N. and Kumar, S.J. The utility of a W–Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphtha by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. **J Anal At Spectrom** v.16, 527-532, 2001.
9. Cassella, R.J.; Barbosa, B.A.R.S.; Santelli, R.E.; Rangel, A.T. Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion sample introduction and iridium permanent modifier. **Anal Bioanal Chem**, v. 379, 66-71. 2004.

10. Vasileva, L.A.; Grinshtein, I.L.; Katskov, D.A. Atomic absorption analysis with graphite filter as an atomizer. **J. Anal. Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 947-955, 1993.
11. Katskov, D.A.; McCrindle, R.I.; Schwarzer, R.; Marais, P.J.J.G. A new atomization concept for atomic spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, n. 13, p. 1543-1555, 1995.
12. Katskov, D.A.; Schwarzer, R.; Marais, P.J.J.G.; McCrindle, R.I. Use of a furnace with graphite filter for electrothermal atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrometry**, v. 9, n. 3, p. 431-436, 1994.
13. Anselmi, A.; Katskov, D.A. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, n. 9-10, p. 1377-1394, 1997.
14. Mbileni, C.C.; Ngobeni, P.; Katskov, D.A. Determination of lead and cadmium in organic solution by electrothermal atomic absorption spectrometry with a transverse heated filter atomizer. **J. Anal. At. Spectrometry**, v. 17, n. 3, p. 236-241, 2002.
15. Anderson, R.K.; Thompson, M.; Culbard, E.; *Analyst*, 1986, 111, 1143.
16. Burguera, M.; Burguera, J. L.; Brunetto, M. R.; de La Guardia, M.; Salvador, Salvador, A.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, 261, 105.
17. Welz, B, Sperling, M., **Atomic absorption spectrometry**, 3<sup>rd</sup> edn, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.
18. Slavin, W., Manning, D. C., Carnrick, G. R., The stabilized temperature platform furnace, **Atomic Spectroscopy**, 1981, 25, 137.
19. Katskov, D. A.; Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, 2007, v. 62, p. 897-917
20. Bulska, E.; Liebert-Ilkowska, K.; Hulanicki, A. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 1998, 53, 1057-1062.
21. Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Chaimovich, H.; **J. Pharm. Sci.** 1997, 86, 616.

22. Constantinides, P. P.; Scarlat, J. P.; Lancaster, C.; Marcello, J.; Marks, G.; Ellens, H.; Smith, P. L.; **Pharm. Res.** ,1994, *11*, 1385.

23. Oliveira A. G.; Scarpa M. V.; Correa M. A.; Rodrigues L. F.; Formariz T. P.; Microemulsões: Estrutura e aplicações como estrutura de liberação de fármacos. **Química Nova**, v. 27, n.1, p. 131-138, 2004.

24. Santos, W. N. L.; Dias, F. S.; Fernandes, M. S.; Rebouças, M. V.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Ferreira, S. L. C. Application of multivariate technique in method development for the direct determination of copper in petroleum condensate using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J Anal At Spectrom**, v. 20, p.127-129, 2005.