

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## **Tese de Doutorado**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
AMOSTRAS DE PETRÓLEO E DERIVADOS POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

**Doutorando: Alexandre de Jesus**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Messias da Silva**

Porto Alegre, fevereiro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alexandre de Jesus

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
AMOSTRAS DE PETRÓLEO E DERIVADOS POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

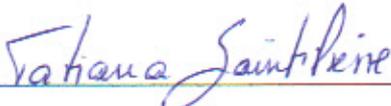
Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Márcia Messias da Silva  
Orientadora

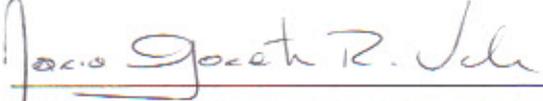
Porto Alegre, fevereiro de 2013

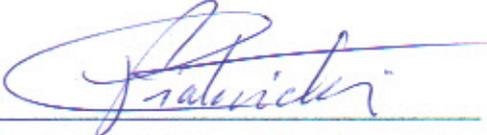
A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre novembro de 2008 e fevereiro de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Márcia Messias da Silva. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

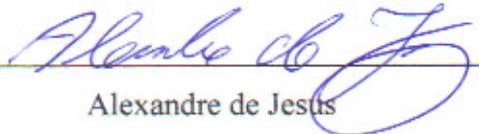
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Márcia Messias da Silva  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Alexandre de Jesus  
Doutorando

“Não importa aonde você parou...  
Em que momento da vida você cansou...  
O que importa é que sempre é  
possível e necessário "Recomeçar"..."  
(Carlos Drummond de Andrade)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a toda minha família,  
em especial à minha mãe Gelsi, por sempre  
desejar o bem a todos.

## AGRADECIMENTOS

À professora Dr<sup>a</sup> Márcia Messias da Silva, pela orientação desde a graduação até o doutorado; e por sempre acreditar no meu potencial e sempre me apoiar e ajudar em todos esses anos de trabalho. E por ser a pessoa que particularmente me trouxe para o mundo da espectrometria atômica.

Ao pesquisador Ralph Edward Sturgeon, pela orientação durante o estágio *sandwich*, sempre me incentivando mesmo quando o trabalho parecia que não daria certo.

Ao professor Dr. Anderson Schwingel Ribeiro, por toda ajuda e valiosas sugestões durante a realização deste trabalho.

As professoras Dr<sup>a</sup> Maria Goreti Rodrigues Vale e Dr<sup>a</sup> Mariana Antunes Vieira, por toda ajuda e incentivo.

Aos professores do Instituto de Química da UFRGS, pelo conhecimento transmitido durante todos esses anos de estudo. Em especial à prof. Dr<sup>a</sup>. Elina Bastos Caramão, pelos ensinamentos de química ambiental (por ser nesta cadeira que percebemos a real importância de todos os conhecimentos da química analítica em favor da nossa sociedade).

Aos professores que se dispuseram a fazer parte das etapas de qualificação e da defesa deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Análise de Traços, pela amizade e ajuda em todas as etapas deste trabalho, e em especial as minhas colegas do laboratório D-217.

Aos colegas e funcionários do National Research Council of Canada por todo apoio e momentos de descontração (Patrícia, Bruna, Indu, Azeret, Yi, Lilach e Van).

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

A Capes pela bolsa de doutorado concedida.

E agradeço a todos, que direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO**

### **TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS**

1. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; SILVA, M.M. Determinação de mercúrio em amostras petroquímicas por geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica. **5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica – 2º Congresso Uruguaio de Química Analítica, 2012, Montevideo, Uruguai.**

2. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; SILVA, M.M. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. **12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012, Foz do Iguaçu, Brasil.**

3. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; SCARTAZZINI, R.B.; DAMIN, I.C.F.; SILVA, M.M.; VALE, M.G.R. Determination of cadmium in crude oil samples by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale, 2011, Búzios, Brasil.**

4. JESUS, A.; DAMIN, I.C.F.; SILVA, M.M.; SCARTAZZINI, R.B.; VALE, M.G.R.; WELZ, B. Determination of arsenic in petroleum samples by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina.**

5. JESUS, A.; DAMIN, I.C.F.; CASTILHOS, T.S.; SCARTAZZINI, R.B.; VALE, M.G.R.; WELZ, B.; SILVA, M.M. Determinação direta de arsênio em amostras de petróleo por GF AAS. **15º Encontro Nacional de Química Analítica – 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador, Brasil.**

## **TRABALHO PREMIADO EM EVENTO**

JESUS, A.; DAMIN, I.C.F.; CASTILHOS, T.S.; SCARTAZZINI, R.B.; VALE, M.G.R.; WELZ, B.; SILVA, M.M. Determinação direta de arsênio em amostras de petróleo por GF AAS. **15º Encontro Nacional de Química Analítica – 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador, Brasil.** Este trabalho recebeu um dos três prêmios de melhor pôster.

## **ARTIGOS COMPLETOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS**

1. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; DAMIN, I.C.F.; SILVA, M.M.; VALE, M.G.R. Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **2012**, 71, 86 – 91.

2. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; SILVA, M.M. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **2013**, 110, 227.

3. JESUS, A.; SILVA, M.M.; STURGEON, R.E. Method development for the determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry. Sendo redigido.

## **DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO**

1. ORESTE, E.Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R.M.; SILVA, M.M.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. *Microchemical Journal* **2012**, DOI 10.1016/j.microc.2012.05.034

2. SILVA, M.M.; VALE, M.G.R.; DAMIN, I.C.F.; DESSUY, M.B.; JESUS, A. Direct sampling and emulsion analysis for trace metal determination in crude oil by graphite furnace atomic spectrometry. *Hydrocarbon world* **2011**, 6, 54-57.
3. JESUS, A.; ZMOZINSKI, A.V.; BARBARÁ, J.A.; VALE, M.G.R.; SILVA, M. M. Determination of calcium and magnesium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using microemulsions as sample preparation. *Energy & Fuels* **2010**, 24, 2109-2112.
4. ZMOZINSKI, A.V.; JESUS, A.; VALE, M.G.R.; SILVA, M. M. Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution. *Talanta* **2010**, 83, 637-643.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVIII
RESUMO.....	XX
ABSTRACT.....	XXI
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 PETRÓLEO.....	04
2.1.2 Nafta petroquímica e condensado de petróleo.....	06
2.1.3 Gasolina.....	06
2.1.4 Aspectos ambientais e toxicológicos referentes a As, Cd e Hg.....	07
2.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO E DERIVADOS.....	09
2.2.1 Determinação de As e Cd em petróleo.....	10
2.2.2 Determinação de elementos-traço em petróleo e derivados utilizando emulsões e microemulsões .....	11
2.2.3 Determinação de elementos-traço em petróleo utilizando DS-GF AAS.....	12
2.2.4 Determinação de Hg em nafta, condensado de petróleo e gasolina.....	14
2.3 GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR.....	18
2.3.1 Aplicações analíticas da geração fotoquímica de vapor.....	20
3 OBJETIVOS.....	27
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	29

4.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	29
4.1.1 Arsênio e cádmio em petróleo.....	29
4.1.2 Mercúrio em nafta e condensado de petróleo.....	31
4.1.3 Mercúrio em gasolina.....	34
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	37
4.2.1 Reagentes para determinação de As e Cd em petróleo.....	38
4.2.2 Reagentes para determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo.....	38
4.2.3 Reagentes para determinação de Hg em gasolina.....	38
4.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	39
4.4 PROCEDIMENTOS.....	39
4.4.1 Análise direta de petróleo por GF AAS.....	39
4.4.2 Testes de recuperação.....	40
4.4.3 Digestão das amostras.....	41
4.5.1 Análises por geração fotoquímica de vapor.....	41
4.5.1.1 Análise de nafta e condensado de petróleo.....	41
4.5.1.2 Análise de gasolina.....	42
5 RESULTADOS.....	43
5.1 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E CÁDMIO EM PETRÓLEO POR DS-GF AAS.....	43
5.1.1 Modificadores químicos e programa de aquecimento.....	43
5.1.2 Desenvolvimento do método para As.....	44
5.1.3 Desenvolvimento do método para Cd.....	48
5.1.4 Parâmetros de mérito.....	51

5.1.5	Análise de amostras de petróleo.....	53
5.2	DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM NAFTA E CONDENSADO DE PETRÓLEO POR PVG-QT AAS.....	56
5.2.1	Construção do reator fotoquímico.....	56
5.2.2	Método de preparo das amostras.....	57
5.2.3	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	59
5.2.4	Curvas analíticas de calibração.....	61
5.2.5	Parâmetros de mérito.....	62
5.2.6	Análise de nafta e condensado de petróleo e testes de recuperação.....	62
5.3	DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM GASOLINA POR PVG-GF AAS.....	65
5.3.1	Reatores fotoquímicos.....	65
5.3.2	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	67
5.3.3	Composição das microemulsões de gasolina.....	70
5.3.4	Linearidade e pré-concentração.....	71
5.3.5	Comparação entre a geração de diferentes espécies de Hg.....	72
5.3.6	Eficiência de geração fotoquímica de vapor.....	73
5.3.7	Parâmetros de mérito.....	73
5.3.8	Análise de amostras de gasolina e testes de recuperação.....	74
6	CONCLUSÕES.....	76
6.1	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E CÁDMIO EM PETRÓLEO.....	76
6.2	DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM NAFTA E CONDENSADO DE PETRÓLEO.....	76
6.3	DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM GASOLINA.....	77

7 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DESTE TRABALHO.....	78
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Torre de destilação simplificada de petróleo.....	05
<b>Figura 2.</b> Sistema para geração fotoquímica de vapor com UV.....	18
<b>Figura 3.</b> Sistema utilizado com o reator fotoquímico construído.....	32
<b>Figura 4.</b> Formatos dos percursos analíticos ao redor da lâmpada de UV testados, utilizando-se quartzo como material.....	33
<b>Figura 5.</b> Separadores gás-líquido testados.....	34
<b>Figura 6.</b> Esquema do reator fotoquímico de filme fino.....	36
<b>Figura 7.</b> Reator fotoquímico com percurso analítico interno a lâmpada de UV.....	37
<b>Figura 8.</b> Curvas de pirólise para As usando DS-GF AAS; O sinal de absorvância da amostra OB-32 foi normalizado para 5,0 mg de amostra. $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20 µg Pd + 0,06 µg Mg.....	46
<b>Figura 9.</b> Sinais de absorvância para As utilizando-se DS-GF AAS. Linhas cheias representam sinais de absorção atômica e linhas tracejadas representam sinais de fundo. (a) 2 ng As sem resfriamento; (b) 2 ng As com resfriamento; (c) Amostra OB-32 sem resfriamento; (d) Amostra OB-32 com resfriamento. $T_p$ : 1200 °C; $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20 µg Pd + 0,06 µg Mg.....	47
<b>Figura 10.</b> Curvas de correlação de As obtidas com: (▲) Amostra OB-32, (■) CRM 1634c, $T_p$ : 1200 °C; $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20 µg Pd + 0,06 µg Mg.....	48
<b>Figura 11.</b> Curvas de pirólise para Cd usando DS-GF AAS; O sinal de absorvância da amostra OB-10 foi normalizado para 2,0 mg de amostra. $T_a$ : 1700 °C; Modificador químico: 15 µg Pd + 9 µg Mg.....	50
<b>Figura 12.</b> Sinais de absorvância para Cd utilizando-se DS-GF AAS. Linhas cheias representam sinais de absorção atômica e linhas tracejadas representam sinais de fundo. (a) 50 pg de Cd; (b) Amostra OB-10; $T_p$ : 750 °C; $T_a$ : 1700 °C; Modificador químico: 15 µg Pd + 9 µg Mg.....	50

<b>Figura 13.</b> Curva de correlação obtida para Cd com a amostra OB-10. Tp: 750 °C; Ta: 1700 °C; Modificador químico: 15 µg Pd + 9 µg Mg.....	51
<b>Figura 14.</b> Influência de precursores orgânicos sobre o sinal de absorvância de 200 ng Hg adicionado a uma microemulsão de nafta. Em todas as microemulsões foram utilizadas 50% (v/v) de nafta e os seguintes reagentes: A) 30% propan-1-ol + 20% ácido fórmico; B) 30% butan-1-ol + 20% ácido fórmico; C) 50% propan-1-ol; D) 50% butan-1-ol; E) 50% propan-1-ol (medida realizada sem radiação UV). Volume total de microemulsão: 2,0 mL.....	58
<b>Figura 15.</b> Efeito da vazão de amostra sobre o sinal de absorvância de 200 ng Hg adicionado a uma amostra de nafta. Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol.....	59
<b>Figura 16.</b> Efeito da vazão do gás de arraste (nitrogênio) sobre o sinal de absorvância de 200 ng Hg adicionados a uma amostra de nafta. Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol.....	60
<b>Figura 17.</b> Sinais de absorvância obtidos para 200 ng Hg adicionados a uma amostra de nafta (N-02). Vazão de gás de arraste: (a) 100 mL min <sup>-1</sup> ; (b) 56 mL min <sup>-1</sup> . Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol. Linha cheia: sinal de absorvância, Linha tracejada: sinal de fundo.....	61
<b>Figura 18.</b> Espectro de absorção no UV-Vis de uma amostra de gasolina (G-01).....	66
<b>Figura 19.</b> Otimização do volume de modificador químico (5 mg L <sup>-1</sup> Pd) para 10 ng Hg adicionado a microemulsão de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.....	68
<b>Figura 20.</b> Curva de atomização obtida para 10 ng Hg adicionados a microemulsão de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.....	69
<b>Figura 21.</b> Efeito da vazão de amostra sobre o sinal de absorvância de 10 ng Hg adicionado a uma amostra de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.....	70

**Figura 22.** Efeito da quantidade de ácido fórmico adicionada as microemulsões de gasolina para o sinal analítico de 10 ng Hg. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 0 – 20% (v/v) ácido fórmico e 28 – 48% (v/v) propan-2-ol....71

**Figura 23.** Estudo da linearidade de resposta em função do volume de uma microemulsão com concentração de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg.....72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Composição química elementar encontrada no petróleo bruto.....	04
<b>Tabela II.</b> Faixas de concentração dos constituintes encontrados no petróleo após o craqueamento.....	05
<b>Tabela III.</b> Aplicação da DS-GF AAS na determinação de elementos-traço em amostras de petróleo.....	13
<b>Tabela IV.</b> Trabalhos sobre a determinação de Hg em amostras de nafta, condensado de petróleo e gasolina.....	17
<b>Tabela V.</b> Métodos e técnicas utilizados para a determinação de elementos utilizando PVG, desde 2003.....	23
<b>Tabela VI.</b> Programa de temperatura para a determinação de As e Cd em amostras de petróleo utilizando DS-GF AAS.....	31
<b>Tabela VII.</b> Programa de temperatura para a determinação de Hg em amostras de gasolina utilizando PVG-GF AAS.....	35
<b>Tabela VIII.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de As e Cd por DS-GF AAS.....	52
<b>Tabela IX.</b> Determinação de As em amostras de petróleo por DS-GF AAS.....	54
<b>Tabela X.</b> Determinação de Cd em amostras de petróleo por GF AAS.....	55
<b>Tabela XI.</b> Curvas analíticas para Hg obtidas por PVG-QT AAS.....	62
<b>Tabela XII.</b> Parâmetros de mérito para Hg utilizando-se PVG-QT AAS.....	62
<b>Tabela XIII.</b> Determinação de Hg em amostras de nafta e condensado de petróleo por PVG-QT AAS e testes de recuperação.....	64
<b>Tabela XIV.</b> Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Hg em amostras de gasolina por PVG-GF AAS.....	74
<b>Tabela XV.</b> Determinação de Hg e testes de recuperação em gasolina por PVG-GFAAS.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS

$A_{int}$  - Absorvância integrada

AAS - Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)

AES - Espectrometria de emissão atômica (do inglês, *Atomic Emission Spectrometry*)

AFS - Espectrometria de fluorescência atômica (do inglês, *Atomic Fluorescence Spectrometry*)

CRM – Material de referência certificado (do inglês, *Certified Reference Material*)

CV-AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (do inglês, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*)

DS-GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem direta (do inglês, *Direct Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de massas (do inglês, *Gas chromatography – mass spectrometry*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

GLS - Separador gás-líquido (do inglês, *Gas Liquid Separator*)

HG-AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês, *Hydride Generation Atomic absorption Spectrometry*)

HR-CS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite com fonte contínua (do inglês, *High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

$m_0$  - Massa característica

PVG - Geração fotoquímica de vapor (do inglês, *Photo-chemical Vapor Generation*)

PVG-GF AAS - Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Photo-chemical Vapor Generation Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

PVG-QT AAS - Geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica com célula de quartzo (do inglês, *Photo-chemical Vapor Generation Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry*)

PTFE - Politetrafluoroetileno

R - Fator de correlação

RSD - Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

$T_a$  - Temperatura de atomização

$T_p$  - Temperatura de pirólise

UV - Ultravioleta

v/v - Volume por volume

## RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos procedimentos analíticos para a determinação de elementos-traço em amostras de petróleo e alguns de seus derivados. Para determinação de As e Cd em petróleo foi utilizada a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem direta. As amostras passaram somente por uma etapa de homogeneização e foram analisadas diretamente no GF AAS utilizando modificador químico convencional de Pd/Mg. A validação foi realizada por testes de recuperação, digestão e análise de material de referência certificado. Na determinação de Hg em derivados de petróleo foi utilizada como método de preparo das amostras a formação de microemulsões com propan-1-ol ou propan-2-ol. As microemulsões foram introduzidas em um reator fotoquímico e os analitos voláteis gerados transportados para o sistema de detecção. Para quantificação foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica, sendo que para a determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo utilizou-se uma célula de quartzo e para determinação de Hg em amostras de gasolina, foi realizada pré-concentração em forno de grafite utilizando-se modificador químico convencional de Pd. Os resultados foram validados por testes de recuperação com adição de padrões orgânicos e inorgânicos de Hg.

## ABSTRACT

In this work analytical procedures for the determination of trace elements in petroleum and some derivatives were developed. For the determination of As and Cd in petroleum samples graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct sampling was used. The samples were only manually homogenized and analyzed directly in the GF AAS using conventional Pd/Mg chemical modifier. The accuracy was performed by recovery tests, acid digestion and analysis of certified reference material. In the determination of Hg in petroleum derivatives, microemulsions with propan-1-ol or propan-2-ol were used as sample preparation method. The microemulsions were introduced into a photochemical reactor and the generated volatile analytes transported to the detection system. Quantification was carried out by atomic absorption spectrometry; in the determination of Hg in naphtha and petroleum condensate a quartz cell was used and for the determination of Hg in gasoline samples, pre-concentration was performed in the graphite furnace using conventional chemical modifier Pd. The accuracy was estimated by recovery tests with addition of inorganic and organic Hg standards.

# 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído principalmente por uma série de diferentes compostos orgânicos complexos. Além dos constituintes principais também são encontrados em sua composição alguns elementos-traço<sup>1</sup>. Alguns destes elementos-traço, como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb entre outros, apresentam um potencial de toxicidade já bastante conhecido. Estes elementos estão presentes no petróleo devido a sua própria origem geológica e muitas vezes são transmitidos aos seus derivados. Os elementos-traço presentes no petróleo podem levar a uma série de inconvenientes que vão desde prejudicar os processos de separação das diferentes frações do petróleo, até atuar como fontes de contaminação ambiental. Muitos destes elementos-traço estão presentes em concentrações que podem variar desde  $\text{ng kg}^{-1}$  até  $\text{mg kg}^{-1}$ .

A partir do fracionamento do petróleo, é obtida uma série de derivados, que serve como matéria-prima para uma grande gama de produtos tais como combustíveis, fertilizantes, plásticos, tintas, borrachas, entre muitos outros.

O petróleo é a principal fonte de obtenção dos combustíveis utilizados diariamente por nossa sociedade. Apesar de serem grandes os esforços de muitos países em obter outras fontes de combustíveis, principalmente os renováveis, o petróleo é a principal fonte de obtenção dos combustíveis utilizados e ainda será por mais muitos anos. Diariamente são utilizados milhões de litros de combustíveis como gasolina, diesel, querosene de aviação, entre outros. Somente o consumo mundial de gasolina é de cerca de 3,51 milhões de litros por dia<sup>2</sup>.

Levando-se em conta a quantidade de derivados de petróleo utilizados todos os dias, se percebe que qualquer elemento que apresente algum potencial tóxico, presente no petróleo mesmo que em baixíssimas concentrações, pode levar a algum efeito danoso. Como alguns exemplos, podemos citar a presença de elementos, como As, Cd, Hg, Pb, entre outros, que além de serem potencialmente tóxicos ao meio ambiente, ainda podem causar problemas relacionados ao fracionamento do óleo cru. Dentre os problemas referentes ao fracionamento do petróleo podemos citar a possibilidade de catalisar reações oxidativas, diminuindo sua estabilidade térmica para níveis

indesejáveis, causar severos envenenamentos irreversíveis dos catalisadores utilizados e, ainda, causar corrosão nos tanques de armazenamento<sup>3</sup>.

Por meio dos exemplos citados acima, se percebe a importância da determinação dos elementos-traço presentes no petróleo e em seus derivados. Muitos métodos de preparo de amostra e diferentes técnicas já foram utilizados para o conhecimento preciso e exato da concentração destes elementos nestas amostras. Porém, devido à grande complexidade, uma série de problemas normalmente é relatada durante a análise dessas amostras.

Dentre as principais técnicas utilizadas se destacam as técnicas espectroanalíticas, principalmente a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS).

Os métodos de preparo de amostra normalmente empregados para análise de petróleo e derivados consistem em mineralização total, combustão e dissolução ácida. Estes métodos apresentam a vantagem de, na maioria das vezes, permitir o uso de padrões aquosos para calibração, mas algumas desvantagens são relatadas, como tempo demasiadamente longo de análise e possibilidade de perda de analitos que apresentem maior volatilidade. Outro método empregado é o da diluição com solventes orgânicos, um método bastante simples e rápido, mas que apresenta a desvantagem principal de muitos analitos não apresentarem uma estabilidade muito longa nestes solventes.

Considerando-se os métodos de preparo de amostra citados, com exceção do método de diluição com solventes, ocorre uma extensa manipulação das amostras, o que pode levar a uma menor velocidade analítica e aumentar o risco de contaminação e perdas, o que sugere que métodos de preparo de amostra com menor manipulação possam trazer diversos benefícios. As técnicas de análise direta podem trazer uma série de vantagens, principalmente para amostras complexas, como no caso do petróleo e derivados. A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem direta (DS-GF AAS), sendo devidamente otimizada, pode fornecer resultados precisos e ainda frequentemente possibilitar a calibração com padrões aquosos. Este tipo de determinação já foi utilizado com sucesso para a determinação de

metais como Ni, Cu, Fe, V, Cr e Pb em amostras de petróleo, como será discutido posteriormente.

Um método de preparo de amostra que vem apresentando um grande desenvolvimento nos últimos anos é a formação de sistemas emulsificados ou microemulsificados. Neste método de preparo, as amostras são misturadas com reagentes específicos de modo a permitir sua completa homogeneização no meio empregado, devido à dispersão homogênea e estabilização das microgotas da amostra na fase aquosa, que leva à viscosidade próxima à viscosidade de soluções aquosas e reduz a quantidade de conteúdo orgânico no sistema<sup>4</sup>. Nos meios emulsificados, é possível a adição de ácidos inorgânicos para aumentar a estabilidade do analito no meio empregado durante o período da análise, além da possibilidade de utilizar padrões aquosos inorgânicos na calibração. Na maioria dos trabalhos, é relatado que o tempo de preparo das amostras é rápido.

Outro método de preparo de amostra que vem apresentando um grande desenvolvimento atualmente é o da geração fotoquímica de vapor, no qual os analitos são convertidos em espécies voláteis por meio da utilização de luz UV na presença de precursores orgânicos. Este método de preparo de amostra vem sendo utilizado principalmente para amostras biológicas, porém alguns estudos sugerem que o método possa ser utilizado para uma gama muito grande de diferentes amostras<sup>5</sup>.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de métodos por espectrometria de absorção atômica para determinação de elementos-traço em amostras de petróleo e derivados utilizando amostragem direta e formação de microemulsões. O presente trabalho está dividido em três partes distintas: na primeira parte será discutido o desenvolvimento de um método analítico para a determinação direta de As e Cd em amostras de petróleo por DS-GF AAS; na segunda parte será discutida a determinação de Hg em amostras de nafta e condensado de petróleo na forma de microemulsões por geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica em célula de quartzo (PVG-QT AAS); e na terceira parte será abordada a determinação de Hg em amostras de gasolina na forma de microemulsões por geração fotoquímica de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (PVG-GF AAS).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

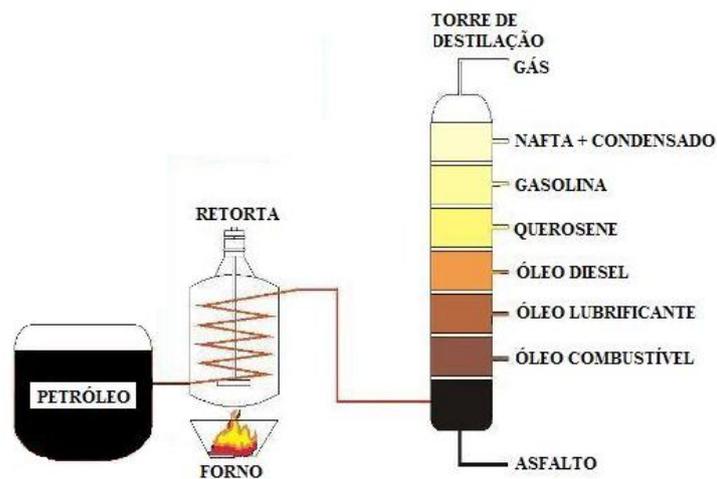
### 2.1 PETRÓLEO

O petróleo é constituído de uma série de hidrocarbonetos, desde compostos saturados até aromáticos, contendo também compostos heteronucleares, água emulsificada e elementos-traço. É uma amostra complexa e sua composição depende de sua origem geológica. Dentre os elementos-traço encontrados no petróleo, níquel e vanádio são os mais abundantes, com concentrações que podem atingir valores da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ . Outros elementos também são encontrados na faixa de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Mn, Mo e Zn<sup>6</sup>. A composição elementar do petróleo está apresentada na tabela I.

**Tabela I.** Composição química elementar encontrada no petróleo bruto<sup>7,8,9</sup>.

Elemento	Faixa de concentração (%)
Carbono	84 – 87
Hidrogênio	11 – 14
Enxofre	0,06 – 2
Nitrogênio	0,1 – 2
Oxigênio	0,1 - 2
Elementos-traço	< 0,1

O petróleo é matéria-prima de uma série de produtos utilizados em nosso dia-a-dia, como combustíveis, fertilizantes, solventes, plásticos, tintas, borrachas entre outros. Nas refinarias, o óleo bruto passa por uma série de processos até a obtenção dos produtos derivados, como gasolina, diesel, lubrificantes, nafta, querosene de aviação, entre muitos outros. Na Figura 1, são apresentados alguns derivados obtidos do petróleo após o seu craqueamento.



**Figura 1.** Torre de destilação simplificada de petróleo.

As proporções de cada fração, obtidas após o fracionamento, variam de acordo com a composição do petróleo. Na tabela II, são apresentadas as faixas de concentração normalmente encontradas no petróleo.

**Tabela II.** Faixas de concentração dos constituintes encontrados no petróleo, após o craqueamento<sup>7,8,9</sup>.

Fração do petróleo	Faixa de concentração (%)
Gasolina	16 – 46
Diesel	27 – 37
Querosene	5 – 11
Coque	~ 5
Gases liquefeitos	4 - 8
Naftas e solventes	~ 11
Óleos lubrificantes	~ 1
Óleo combustível	8 – 16

### 2.1.2 Nafta petroquímica e condensado de petróleo

Dentre os diversos derivados do petróleo, que são obtidos após o seu fracionamento, estão a nafta petroquímica e o condensado de petróleo. A nafta petroquímica é um líquido incolor, com faixa de destilação próxima à da gasolina, e que compreende uma faixa de hidrocarbonetos de  $C_4$  a  $C_{15}$ . Ela é utilizada na produção de gasolina e também como matéria-prima da indústria petroquímica na produção de eteno e propeno, além de outras frações líquidas, como benzeno, tolueno e xilenos<sup>10</sup>. O condensado é uma fração do petróleo que substitui a nafta na produção de vários produtos petroquímicos. Este insumo tem um valor agregado menor e apresenta um teor de espécies metálicas consideravelmente maior que a nafta. Os metais em geral causam efeitos nocivos sobre os catalisadores da indústria do petróleo, notadamente, os catalisadores a base de platina ou paládio, reduzindo sua atividade e seletividade<sup>11</sup>. As consequências associadas a esse tipo de problema estão relacionadas a uma perda muito grande, tanto em produção, quanto em dinheiro, devido ao grande custo envolvido na fabricação de catalisadores, e à expectativa de produção e lucratividade esperada ao adquirir este tipo de produto.

### 2.1.3 Gasolina

A gasolina é um dos principais derivados do petróleo; ela consiste em uma faixa de hidrocarbonetos que pode variar entre  $C_4$  a  $C_{10}$ . Na gasolina comercial vendida no Brasil, é adicionado de 18 a 25% (v/v) de etanol anidro, já em outros países este percentual pode variar de acordo com as legislações dos mesmos. Por exemplo, na província canadense de Ontário, o percentual de etanol anidro adicionado pode variar entre 5 e 10% em volume<sup>12</sup>. Além da adição de etanol anidro, outros aditivos também são adicionados para melhorar suas características de desempenho. Através da combustão da gasolina seus constituintes são liberados para o meio ambiente. Muitos destes apresentam algum potencial de toxicidade e, mesmo estando presentes em baixíssimas concentrações, quando se considera a quantidade total de combustível utilizada diariamente, podem tornar-se expressivos em termos de contaminação ambiental. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), o consumo de gasolina no Brasil vem crescendo regularmente nos últimos anos<sup>13</sup>, o que torna cada vez

mais necessário o conhecimento da qualidade do produto utilizado pela frota automotiva.

#### 2.1.4 Aspectos ambientais e toxicológicos referentes a As, Cd e Hg

Arsênio e cádmio são elementos com um potencial de toxicidade já bastante conhecido. O arsênio é classificado como um metalóide e o cádmio como um metal, estes elementos muitas vezes são erroneamente referidos como metais pesados.

De acordo com o relatório INCHEM 2001 (*Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations*), os processos industriais que mais contribuem como fontes de contaminação antropogênica de arsênio são a exploração mineira, a fundição de metais não-ferrosos e a queima de combustíveis derivados do petróleo. Uma das principais vias de absorção pelos organismos vivos é a inalação, além da ingestão de alimentos contaminados, como peixes e mariscos. Nestes alimentos normalmente a concentração é baixa (< 1% (m/m)), enquanto na carne e em cereais, esse nível normalmente é maior. O arsênio é capaz de afetar vários sistemas no organismo humano, como a pele, os sistemas respiratório, cardiovascular, imunitário, reprodutivo, gastrointestinal, nervoso, urinário e os órgãos genitais<sup>14</sup>.

Em relação ao elemento cádmio, a contaminação antropogênica é devida à utilização de fontes nas quais este elemento é um dos constituintes naturais do material que está sendo processado ou consumido: metais não ferrosos, ligas de zinco, cobre e chumbo, emissões da indústria de ferro e aço, cimento, fertilizantes fosfatados e combustão de combustíveis fósseis (carvão, óleo, turfa). O cádmio pode ser encontrado no ar, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis, sendo emitido associado a pequenas partículas passíveis de serem inaladas (diâmetro < 10 µm). Este material particulado pode ser transportado de centenas a milhares de quilômetros e estima-se que sua deposição ocorra de 1 a 10 dias após a sua emissão, o que pode levar contaminação a áreas distantes das fontes geradoras<sup>15</sup>. Entre os riscos devidos à exposição por inalação ao cádmio estão: danos aos rins, doenças obstrutivas de pulmão, rinites, microfraturas, descoloração dos dentes e é reconhecidamente um elemento altamente carcinogênico<sup>16</sup>.

Arsênio e cádmio são encontrados como elementos-traço em amostras de petróleo e, que por consequência, podem ser facilmente transmitidos aos seus derivados, o que sugere que o conhecimento da concentração destes elementos no petróleo pode servir como indicativo para estimativas da liberação destes elementos para o meio ambiente.

Outro elemento bastante estudado é o mercúrio, principalmente devido a seu grande potencial carcinogênico frequentemente relatado na literatura. A queima de combustíveis fósseis representa uma das principais fontes antropogênicas de contaminação do ambiente por mercúrio. Após a liberação, o mercúrio permanece no ambiente circulando entre o ar, água, sedimentos, solo e a biota, podendo assumir diversas formas químicas. A principal forma de emissão para o ar é de mercúrio na forma elementar, que se apresenta muito estável na atmosfera por meses ou até anos, possibilitando o seu transporte por longas distâncias<sup>17</sup>. Uma das principais formas de contaminação por mercúrio é devida à inalação de vapores do metal ou através do consumo de alimentos, como pescados e mamíferos marinhos. Neste caso, o mercúrio se encontra normalmente na forma de metilmercúrio (MeHg), que é a sua forma mais tóxica. O MeHg é bioacumulado nos animais, havendo biomagnificação na cadeia alimentar. O MeHg é a forma de maior interesse para a saúde humana, pois é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal, podendo ser distribuído no corpo e atravessar facilmente as barreiras placentária e hematoencefálica. Efeitos devidos ao consumo de grandes quantidades de MeHg durante semanas ou meses podem causar danos ao sistema nervoso, em áreas sensoriais e de coordenação, cujos efeitos podem ser de formigamento nas extremidades e ao redor da boca, falta de coordenação e diminuição do campo visual. Crianças nascidas de mães expostas ao MeHg apresentam anormalidades no desenvolvimento e paralisia cerebral. A inalação de altas concentrações de vapor de mercúrio pode causar severos danos aos pulmões, já a inalação crônica de baixas concentrações de vapores do metal pode produzir distúrbios neurológicos, problemas de memória, erupções cutâneas e insuficiência renal<sup>18,19,20</sup>.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE PETRÓLEO E DERIVADOS

A determinação de elementos-traço é importante para todos os processos industriais aos quais o petróleo é submetido, entre eles o craqueamento e o fracionamento, além da potencial toxicidade de alguns elementos-traço, que deve ser levado em consideração para propósitos ambientais<sup>21</sup>. Devido à complexidade do petróleo e seus derivados, muitos problemas estão associados às análises dessas amostras. Uma grande variedade de técnicas e procedimentos analíticos já foi proposta para a quantificação de metais e metalóides tanto em petróleo quanto em seus derivados. Técnicas espectroanalíticas como ICP-MS, ICP OES, F AAS e GF AAS são as mais empregadas para análise de amostras de petróleo<sup>22</sup>. Dentre as técnicas citadas, a GF AAS apresenta-se como a melhor alternativa para a determinação de elementos-traço em petróleo, devido à sua grande sensibilidade, aliada a limites de detecção (LD) da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{ng L}^{-1}$  e, ainda, por ser uma técnica extremamente tolerante a matrizes complexas<sup>23</sup>.

O método de preparo das amostras normalmente empregado para análise de petróleo e derivados é o da mineralização total; este método evita problemas associados com matrizes orgânicas e solventes e possibilita a utilização de padrões aquosos para a calibração. Os métodos convencionais de combustão e dissolução ácida, entretanto, são morosos e ainda podem levar à perda de elementos voláteis. A decomposição ácida assistida por micro-ondas em recipientes fechados reduz significativamente o risco de perda de elementos voláteis, porém, requer a utilização de equipamento especial e possui uma baixa velocidade analítica. Além disso, para amostras de petróleo, o limite de detecção é significativamente afetado pela pequena quantidade de amostra que pode ser utilizada com segurança (cerca de 0,1 g) para prevenir risco de explosões dos recipientes<sup>24</sup>. A determinação direta de metais em amostras de petróleo diluídas com solventes orgânicos é possível e reduz significativamente o tempo de preparo das amostras; entretanto, a determinação direta não é livre de problemas, pois o solvente e os compostos usados para calibração têm uma influência substancial na

sensibilidade<sup>23,25</sup> e, ainda, os analitos normalmente são menos estáveis em solventes orgânicos do que em soluções aquosas<sup>26,27</sup>.

Dentre as principais técnicas utilizadas para quantificação de elementos-traço em nafta e condensado, estão a GF AAS e a ICP-MS<sup>28</sup>. Outras técnicas, como ICP OES e F AAS, que são utilizadas com frequência para amostras líquidas, não apresentam sensibilidade suficiente para a determinação direta em amostras tão complexas como nafta e condensado. Comparada à técnica de ICP-MS, a técnica de GF AAS apresenta uma maior vantagem quanto aos custos de aquisição e operação, além da maior tolerância a matrizes complexas.

A determinação de elementos-traço em gasolina pode ser realizada por diferentes estratégias tais como: mineralização das amostras em frascos fechados, seguida por uma solubilização do resíduo em soluções ácidas<sup>29,30</sup>, extração dos analitos com ácido ou solução oxidante<sup>31,32</sup>, vaporização eletrotérmica acoplada à técnica de ICP-MS<sup>33,34</sup>, diluição com solvente orgânico<sup>35</sup>, entre outras.

### 2.2.1 Determinação de As e Cd em petróleo

Com relação à determinação de As e Cd em amostras de petróleo, poucos métodos foram propostos na literatura. Stigter *et al.*<sup>36</sup> propuseram a determinação de As e Cd em amostras de petróleo; para a determinação de As, as amostras foram decompostas com ácido sulfúrico sob refluxo e posteriormente analisadas por HG-AAS, utilizando NaBH<sub>4</sub> como agente redutor. O LD do método desenvolvido para As foi de 10 µg kg<sup>-1</sup>. Em relação a determinação de Cd nas mesmas amostras, elas foram diluídas com tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>) e analisadas por GF AAS, sendo a calibração realizada com padrões orgânicos de Cd diluídos em CCl<sub>4</sub>. O LD de 0,4 µg kg<sup>-1</sup> foi obtido pelo método.

Puri e Irgolic<sup>37</sup> determinaram As em amostras de petróleo e hidrocarbonetos líquidos por extração do As com água quente ou com solução aquosa de ácido nítrico quente. Em ambos procedimentos, foi realizada a mineralização dos extratos com ácidos e posterior determinação por HG-AAS. As amostras mais viscosas foram previamente diluídas com xileno. As concentrações determinadas variaram entre 0,04 e 514 mg L<sup>-1</sup> de As.

Turunen *et al.* realizaram a determinação de As e Cd em amostras de petróleo após decomposição das amostras com ácidos sulfúrico e nítrico. A determinação foi realizada por múltiplas injeções no GF AAS, sendo obtidos LDs de 0,046 mg kg<sup>-1</sup> para As e 0,003 mg kg<sup>-1</sup> para Cd.

Em todos os exemplos citados, procedimentos de decomposição ou extração foram necessários, o que torna a determinação morosa e trabalhosa, além de possibilitar a contaminação das amostras devido a sua grande manipulação, o que justifica o desenvolvimento de métodos rápidos, precisos e exatos para estas determinações.

### 2.2.2 Determinação de elementos-traço em petróleo e derivados utilizando emulsões e microemulsões

A formação de emulsões ou microemulsões ao invés da diluição de amostras de petróleo e derivados com solventes orgânicos foi proposta como método de preparo de amostra para serem analisadas por GF AAS<sup>4,6,26,27,38</sup>, ICP-MS<sup>4,6</sup> e para ICP OES<sup>4,6</sup>. Este método foi aplicado com sucesso para a preparação de amostras de combustíveis, devido à dispersão homogênea e estabilização das microgotas de combustíveis na fase aquosa, que leva à viscosidade próxima à viscosidade de soluções aquosas e reduz a quantidade de conteúdo orgânico no sistema. Além disso, permite o uso de padrões aquosos para calibração, ao invés dos padrões organometálicos, que são caros e instáveis. Uma melhor estabilidade de elementos em padrões e amostras emulsificadas foi relatada em todos os trabalhos.

Alguns procedimentos propostos, que empregam GF AAS ou ICP-MS para determinação de metais em nafta e condensado, sugerem a formação de emulsões como etapa de pré-tratamento das amostras. A emulsificação das amostras com Triton X-100 foi proposta, sendo relatado que emulsões ou microemulsões estáveis foram obtidas por pelo menos uma hora<sup>39,40</sup>. A utilização de microemulsões com propan-1-ol também foi proposta para a determinação de Hg e Mn em derivados de petróleo, incluindo nafta, e para a determinação de Cu, Fe, Pb e Si em nafta por GF AAS. A análise direta de nafta e condensado após diluição com xileno também foi proposta para a determinação de chumbo por GF AAS, utilizando paládio como modificador químico<sup>41</sup>, e para As, Cd, Hg, Ni, Pb e V por ICP-MS.

### 2.2.3 Determinação de elementos-traço em petróleo utilizando DS-GF AAS

Técnicas de análise direta são obviamente preferidas sobre as que requerem uma maior preparação da amostra, particularmente no caso de amostras complexas, como as amostras de petróleo. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem direta tem mostrado ser uma técnica extremamente poderosa que, após a otimização cuidadosa das condições instrumentais, fornece resultados precisos e frequentemente permite a calibração com padrões aquosos<sup>42,43</sup>. As principais vantagens desta técnica são: maior sensibilidade, devido ao fato de não haver diluição; mínimo risco de contaminação; maior velocidade analítica e pouca ou nenhuma utilização de reagentes. A principal desvantagem, que é comum a todas as técnicas de amostragem direta, é a incerteza relativamente alta, que normalmente é em torno de 5-20%, devido à pequena quantidade de amostra que é utilizada, normalmente poucas miligramas, que são introduzidas no atomizador e à micro-heterogeneidade de amostras naturais. Uma maneira de contornar esse tipo de problema pode ser a introdução de uma etapa de homogeneização antes das pesagens das amostras, que pode ser tanto um procedimento de moagem, como no caso de amostras sólidas, como uma vigorosa agitação para amostras líquidas<sup>44</sup>. A DS-GF AAS foi empregada com sucesso para a determinação direta de níquel<sup>26,45</sup>, cobre<sup>46</sup>, ferro, vanádio<sup>45,46</sup> e chumbo em amostras de petróleo. Nestes trabalhos citados, foram utilizados modificadores químicos para prevenir perdas de compostos voláteis. A determinação diferencial de compostos voláteis e não-voláteis de níquel e vanádio em petróleo foi realizada com o uso de paládio como modificador químico. A utilização de irídio como modificador químico permanente não apresentou bons resultados para a determinação de níquel, cobre, ferro e vanádio em petróleo. A determinação simultânea de cromo e ferro em petróleo sem preparação da amostra foi possível utilizando-se a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite com fonte contínua (HR-CS GF AAS)<sup>47</sup>. Neste caso, não foi necessário o uso de modificadores químicos, uma vez que os analitos são muito pouco voláteis. Em todos estes trabalhos foi relatado que a técnica de DS-GF AAS foi bastante simples, rápida e forneceu resultados precisos utilizando padrões aquosos para calibração. Os trabalhos citados acima estão sumarizados na tabela III. Até o momento do desenvolvimento

desse trabalho, a determinação de As e Cd em amostras de petróleo não havia sido realizada utilizando-se DS-GF AAS.

**Tabela III.** Aplicação da DS-GF AAS na determinação de elementos-traço em amostras de petróleo.

<b>Elementos</b>	<b>Comentários</b>	<b>Limite de detecção</b>	<b>Ref.</b>
<b>Ni</b>	Calibração com solução aquosa Modificador químico: Pd Massa de amostra: 0,10 – 0,60 mg RSD: 7 %	4 $\mu\text{g kg}^{-1}$	26
<b>Ni e V</b>	Calibração com solução aquosa Modificador químico: sem e com solução de Pd com Triton X-100 Massa de amostra: 0,04 – 3,3 mg RSD: 2 -10 %	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Ni) 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (V)	45
<b>Cu, Fe e V</b>	Calibração com solução aquosa Modificador químico: solução de Pd com Triton X-100 Massa de amostra: 0,10 – 0,30 mg RSD: 1 – 12 %	3,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Cu) 67 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Fe) 534 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (V)	46
<b>Pb</b>	Calibração com solução aquosa Modificador químico: solução de Pd/Mg com Triton X-100 Massa de amostra: 0,05 – 3,0 mg RSD: 8 – 18 %	4 $\mu\text{g kg}^{-1}$	21
<b>Cr e Fe</b>	Calibração com solução aquosa Modificador químico: não foi utilizado Massa de amostra: 0,1 – 4,0 mg RSD: 4 – 20 %	1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Cr) 600 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Fe)	47

Deve-se salientar ainda que a utilização de DS-GF AAS também foi aplicada para outros tipos de amostras semelhantes, como biodiesel<sup>48</sup> e óleos lubrificantes<sup>49</sup>, sendo relatado bons resultados.

#### 2.2.4 Determinação de Hg em nafta, condensado de petróleo e gasolina

A determinação de Hg em nafta, condensado de petróleo e gasolina é importante, não apenas pelo aspecto ambiental associado à liberação deste elemento para o meio ambiente, mas também por problemas associados à corrosão dos tanques de armazenamento e à desativação de catalisadores de metais nobres utilizados nos processos ao qual estas amostras são submetidas<sup>50</sup>.

Os métodos de preparo de amostra normalmente empregados para as amostras de petróleo e derivados, citados anteriormente, apresentam como principal vantagem a compatibilidade das soluções obtidas com as várias técnicas de quantificação, como AAS, AES, AFS e técnicas com ICP. Porém, procedimentos baseados em mineralização normalmente são morosos e podem levar à contaminação ou perda de analitos voláteis, como no caso do Hg. Reagentes de pureza elevada são necessários e procedimentos de extração podem resultar em problemas quando se utilizam as técnicas de vapor frio (CV), geração de hidretos (HG) ou ICP-MS. Em relação, à determinação por vaporização eletrotérmica acoplada à técnica de ICP-MS, a presença de espécies voláteis de Hg e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  podem levar a erros sistemáticos na determinação de Hg total.

Existem poucos trabalhos na literatura quanto à determinação de Hg em amostras de nafta e condensado de petróleo. Este aspecto é fortemente relacionado com a natureza complexa destas amostras, pois na verdade estas amostras não são um único composto e sim uma mistura complexa de vários compostos em diferentes proporções.

A análise direta de nafta e condensado de petróleo após diluição das amostras com xileno por ICP-MS foi proposta por Olsen *et al.*. Estes autores reportaram que as amostras puderam ser analisadas diretamente sem etapas de pré-tratamento e os elementos puderam ser determinados simultaneamente (As, Cd, Hg, Ni, Pb e V). Estudos sobre a utilização de diferentes nebulizadores e diferentes estratégias de calibração foram testados. Bons resultados foram relatados pelos autores, entretanto, o

desvio padrão para Hg apresentou valor muito elevado, provavelmente devido à instabilidade deste elemento no solvente orgânico e possivelmente efeitos de memória podem ter ocorrido. Procedimentos baseados na formação de emulsões/microemulsões também foram propostos, sendo relatado que os meios emulsificados apresentaram estabilidade suficiente para a determinação ser realizada, tanto por ICP-MS quanto por GF AAS<sup>51</sup>. Ceccarelli *et al.*<sup>52</sup> determinaram Hg em amostras de nafta diretamente no forno de grafite utilizando Pd como modificador químico. Para avaliar os resultados obtidos foi realizada comparação com os resultados obtidos por AFS, sendo os resultados obtidos estatisticamente concordantes a um nível de 95% de confiança (teste t pareado).

Quanto à determinação de Hg em gasolina, também existem poucos trabalhos na literatura, devido aos mesmos aspectos citados para a nafta e o condensado. Um dos primeiros trabalhos publicados sobre a determinação de Hg em gasolina e outros produtos petroquímicos foi o trabalho realizado por Liang *et al.*, neste trabalho foi realizada a extração de Hg das amostras com uma solução de BrCl. Após a extração, uma alíquota da solução passou por um processo de redução com SnCl<sub>2</sub>, sendo o Hg gerado aprisionado por amalgamação em uma coluna com ouro e, após a dessorção pelo aquecimento da coluna, o analito foi quantificado por CV-AFS. Este procedimento foi utilizado também para quantificação de Hg em amostras de querosene, diesel e óleo de aquecimento. O LD obtido pelos autores foi de 0,01 µg L<sup>-1</sup> e o teor de Hg nas amostras de gasolina em torno de 1 µg L<sup>-1</sup>. O método desenvolvido neste trabalho foi utilizado por Conaway *et al.*<sup>53</sup> para estimar as emissões de Hg a partir de gasolina e diesel na área da baía de São Francisco na Califórnia em 2005, sendo obtida uma estimativa de liberação de mercúrio para o meio ambiente de 0,7 a 13 kg por ano, com uma média de 5 kg Hg por ano. Brandão *et al.*<sup>54</sup> determinou Hg em amostras de gasolina após a microemulsificação das amostras com propan-1-ol e HNO<sub>3</sub> por CV-AAS. Neste trabalho, o vapor de Hg gerado da amostra com NaBH<sub>4</sub> foi transportado para uma solução intermediária de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de modo a evitar a contaminação do sistema de amalgamação por vapores de gasolina. Uma segunda redução foi realizada na solução intermediária e o vapor de Hg gerado transportado para o sistema de amalgamação, seguido pela dessorção térmica do Hg e determinação por AAS. Um valor de massa característica de 2 ng foi obtido e o LD do método de 0,10 µg L<sup>-1</sup> (que

corresponde a  $0,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) na amostra original. Amostras de gasolina da cidade do Rio de Janeiro apresentaram concentrações abaixo de  $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ . Outro método proposto recentemente propôs a determinação de Hg em amostras de gasolina diluídas em etanol por GF AAS. Neste trabalho, as amostras de gasolina foram simplesmente diluídas com etanol e depois de realizada a geração de vapor frio, foi realizada uma etapa de pré-concentração em coluna de ouro seguida pela dessorção e posterior determinação por GF AAS utilizando modificador químico permanente de ouro. A utilização de etanol como solvente para as amostras possibilitou a utilização de padrões aquosos para calibração. Limites de detecção de  $0,08$  e  $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ , com e sem pré-concentração em coluna de ouro foram obtidos, respectivamente. Amostras de gasolina da cidade de Florianópolis apresentaram concentrações de Hg na faixa de  $0,40$  a  $0,90 \mu\text{g L}^{-1}$ . Nos exemplos citados para a determinação de Hg em gasolina, em todos os trabalhos foi necessária a utilização de uma etapa de pré-concentração em coluna de ouro, o que pode ser considerado como um inconveniente, pois normalmente uma fração da própria amostra de gasolina é arrastada junto com o Hg gerado, o que leva a contaminação da coluna de ouro, sendo necessárias etapas intermediárias de eliminação da amostra.

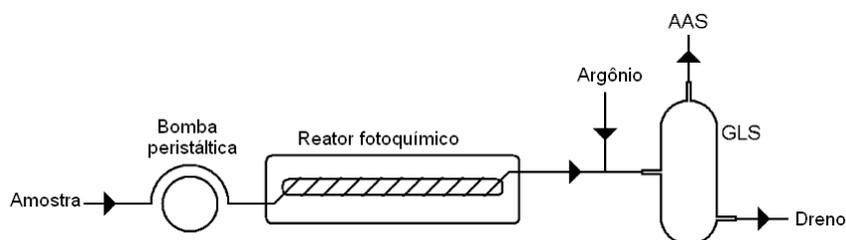
Em todos os exemplos citados, em nenhum trabalho foi possível a utilização de materiais de referência certificado para Hg em gasolina, nafta ou condensado de petróleo, devido ao fato de até o momento não existir este tipo de material de referência, sendo os resultados validados por diferentes técnicas de quantificação ou pela realização de testes de recuperação. Na tabela IV, são apresentados os trabalhos sobre a determinação específica de Hg em amostras de nafta, condensado de petróleo e gasolina, utilizando-se diferentes métodos de preparo de amostra e diferentes técnicas para quantificação.

**Tabela IV.** Trabalhos sobre a determinação de Hg em amostras de nafta, condensado de petróleo e gasolina.

<b>Amostra</b>	<b>Técnica</b>	<b>Método de preparo da amostra</b>	<b>Limite de detecção (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Nafta</b>	ICP-MS	Emulsões com Triton X-100	0,12	39
<b>Nafta</b>	GF AAS	Microemulsões sem surfactante	0,78	51
<b>Nafta</b>	GF AAS AFS-TD	Análise direta	32 (GF AAS) 3,3 (AFS-TD)	52
<b>Nafta e condensado de petróleo</b>	ICP-MS	Diluição com xileno	0,13 e 0,02	11
<b>Condensado de petróleo</b>	CV-AFS	Extração com solventes	0,1	55
<b>Gasolina</b>	CV-AAS	Microemulsão sem surfactante	0,1	54
<b>Gasolina</b>	CV-AFS	Extração com BrCl	10	53
<b>Gasolina</b>	CV-AFS	Combustão ou extração com BrCl	0,15	56
<b>Gasolina</b>	GF AAS	Diluição com etanol	0,08 – 0,14	35

## 2.3 GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR

A geração de vapor fotoquímica (PVG) é uma técnica relativamente recente, proposta em 2003 por Guo *et al.*<sup>57</sup>. Essa técnica consiste na formação de compostos voláteis do analito através da interação com um precursor orgânico adicionado à amostra e a luz ultravioleta proveniente de um reator fotoquímico. Para isso, uma amostra contendo o analito, é introduzida em um tubo de quartzo ou de politetrafluoretileno (PTFE), em uma vazão específica, controlada por uma bomba peristáltica, entrando então em contato com a radiação UV proveniente de uma lâmpada. A seguir, a amostra proveniente do gerador fotoquímico é diretamente misturada com um fluxo de gás inerte (normalmente argônio), seguido da sua introdução em um separador gás-líquido (GLS). No separador as espécies voláteis geradas no reator serão direcionadas para um sistema de detecção<sup>58</sup>, que pode ser AAS, como mostrado na Figura 2, bem como AES, AFS, ICP OES ou ICP-MS. A possibilidade de acoplamento da PVG com várias técnicas de quantificação é uma vantagem do método.



**Figura 2.** Sistema para geração fotoquímica de vapor com UV<sup>59</sup>.

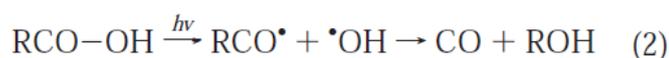
A geração fotoquímica de vapor vem apresentando um grande desenvolvimento nos últimos anos, como ferramenta analítica para introdução de amostras, convertendo uma série de analitos para formas voláteis. Alguns analitos que anteriormente eram analisados exclusivamente por métodos baseados na geração química de vapor (CVG) podem também ser determinados pela PVG.

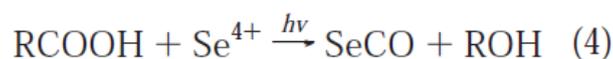
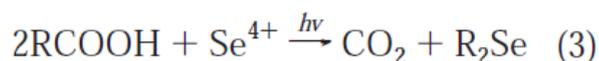
Para que se obtenha uma alta eficiência de conversão do analito em espécies voláteis, deve-se levar em consideração o precursor orgânico a ser adicionado à amostra

que será introduzida no reator fotoquímico (álcool, aldeído ou ácido carboxílico), assim como sua concentração e sua vazão específica<sup>60</sup>. Através do controle da vazão, pode-se ter informação do tempo de exposição à radiação ultravioleta, à qual a amostra será exposta. Outro aspecto importante é o percurso analítico ao redor da lâmpada de UV e o tipo de material do qual é constituído o percurso que a amostra irá percorrer. A utilização de quartzo como material apresenta a vantagem de permitir uma total transmissão de radiação proveniente da lâmpada por este material, enquanto a utilização de PTFE apresenta um percentual de 5% de transmissão. Entretanto, Guo *et al.* reportaram que, mesmo um percentual de 5% de radiação incidente sobre as amostras já seria suficiente para a formação de compostos voláteis dos analitos.

Os mecanismos de reações fotoquímicas envolvem etapas que podem ser agrupadas em processos primários e secundários<sup>61</sup>. Nos processos primários, ocorre interação direta entre a radiação e as espécies químicas presentes no meio. O primeiro passo é sempre uma transição eletrônica, ou seja, a passagem para um estado excitado, visto que a reatividade de espécies excitadas eletronicamente é diferente daquela de moléculas no estado fundamental. Logo, a evolução consequente leva à formação de produtos que seriam impossíveis de alcançar a partir da molécula no estado não excitado. Os processos secundários são reações que permitem converter as espécies excitadas intermediárias geradas durante a primeira etapa e só são fotoquímicos no sentido de que envolvem espécies formadas por efeito da radiação<sup>62</sup>.

Quanto aos produtos formados após a interação do precursor orgânico com a radiação UV, podemos citar H•, CO• e CH<sub>3</sub>•. Estes radicais são capazes de reagir com uma série de íons, levando à formação de compostos voláteis. As equações que se seguem mostram um mecanismo proposto de reações para a formação fotoquímica dos radicais que irão levar a geração fotoquímica de vapor de selênio, a partir de ácido carboxílico, como precursor orgânico, onde R=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> e n=0,1,2.





A reação 1 ocorre mais frequentemente do que a reação 2. No caso de se utilizar ácido fórmico para a geração de vapor de selênio, a reação 1 ocorre 6 vezes mais frequentemente do que a reação 2. O hidrogênio resultante e os radicais carboxila podem, teoricamente, reduzir o  $\text{Se}^{+4}$  a  $\text{Se}^0$ , como é visto nas equações 3 e 4.

Com o aumento da cadeia R, a reação 2 torna-se menos favorável, e com n equivalente a 1 ou 2 (ácido acético ou propiônico), o carbonil selênio é o único produto detectável.

Através do exemplo citado, se observa a possibilidade de aplicação analítica da utilização de radiação UV na determinação de selênio. Pode se esperar que outros analitos possam interagir com os radicais fotoquimicamente formados de forma semelhante.

### 2.3.1 Aplicações analíticas da geração fotoquímica de vapor

A geração fotoquímica de vapor vem apresentando um grande desenvolvimento nos últimos anos, como ferramenta analítica para introdução de amostras, convertendo uma série de analitos para formas voláteis. Os elementos formadores de hidretos como As, Sb, Bi, Se, Te, Cd, Sn e Pb e também  $\text{Hg}^0$ , que anteriormente eram analisados por métodos baseados na geração química de vapor (CVG), podem também ser determinados pela PVG. Além disso, a PVG pode ser estendida para metais de transição (Ni, Co, Cu e Fe) e metais nobres (Ag, Au, Rh, Pd e Pt), assim como para o não metal iodo<sup>63</sup>, ampliando as aplicações de métodos baseados em geração de vapor.

No entanto, com exceção de selênio<sup>57,64,65,66,67</sup> e mercúrio<sup>59,68,69,70,71,72,73,74</sup>, para a maioria dos elementos acima citados existem poucos trabalhos de aplicações analíticas utilizando a PVG. Em relação aos metais nobres e o não metal iodo, existem apenas trabalhos que foram realizados com soluções aquosas destes elementos, comprovando a

possível aplicação analítica na determinação destes elementos, embora, não tendo ainda sido aplicados em amostras reais.

Um estudo sobre a formação de quais espécies voláteis são geradas na determinação de cobalto a partir de soluções aquosas adicionadas de ácido fórmico ou acético foi realizado por Grinberg *et al.*<sup>75</sup>, acoplando-se o reator fotoquímico a um ICP-MS, sendo as espécies voláteis geradas conduzidas a um GC-MS, para identificação das espécies. Este estudo demonstrou que espécies carboniladas de cobalto foram geradas com uma eficiência de 30 a 40% de formação. Na determinação de níquel em amostras ambientais utilizando ácido fórmico como precursor orgânico, Liu *et al.*<sup>76</sup> também observaram a formação de espécies carboniladas de níquel, e através de um estudo sobre a possível interferência causada por outros íons (23 íons diferentes), em concentrações que variaram entre 0,5 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> demonstrando não haver interferência na determinação de níquel em concentrações acima de 5 µg L<sup>-1</sup>. Em relação à determinação de selênio em amostras de água de rio, utilizando-se ácido acético como precursor orgânico, Guo *et al.* observaram a formação de espécies carboniladas e alquiladas de selênio, por meio do acoplamento direto do reator fotoquímico com um GC-MS. Li *et al.* realizaram a determinação de Hg em amostras contendo álcool, como amostras de vinhos e licores (que apresentam no mínimo 10% (v/v) de álcool em sua composição), sem a utilização de precursores orgânicos, e fez a comparação com os resultados obtidos pela geração convencional de vapor. Os resultados obtidos foram concordantes. Estes autores também fizeram testes de recuperação com amostras que não apresentavam Hg, obtendo valores entre 97 e 126%. A determinação de ultra-traços de níquel foi realizada em amostras ambientais certificadas por meio de injeção em fluxo em GF AAS. Foi realizado um estudo sobre a utilização de diferentes modificadores para capturar o níquel gerado, que mostrou não ser necessária. Estes estudos foram realizados com várias amostras ambientais certificadas e utilizando-se ácido fórmico como precursor orgânico, sendo relatada uma eficiência de geração da ordem de 35%. Todas as determinações foram concordantes com os valores certificados indicados e a precisão obtida ficando em torno de 3%<sup>77</sup>.

López-Rouco *et al.*<sup>78</sup> realizaram a determinação de Hg em materiais de referência certificados de tecidos biológicos marinhos, utilizando ácido fórmico como

precursor orgânico e também com a função de solubilizar as amostras. O sistema utilizado pelos autores utilizou um frasco reacional no qual as amostras passavam por um período de sonicação com ultrassom, que segundo os autores, teve como função uma melhor solubilização das amostras. Os autores realizaram também estudos com vários interferentes (metais alcalinos e alcalinos terrosos) e foi verificada que somente concentrações maiores do que  $10 \text{ mg L}^{-1}$  conseguiram causar uma pequena diminuição nos sinais obtidos.

Zheng *et al.*<sup>79</sup> propuseram a determinação de Ni, Fe e Se em amostras biológicas, acoplando um reator fotoquímico a um ICP-MS; os autores utilizaram ácido fórmico como precursor orgânico e foi realizada diluição isotópica. Os autores relataram a ausência de interferências poliatômicas e todas as amostras analisadas apresentaram valores concordantes com os valores certificados para os três elementos determinados.

O único trabalho encontrado na literatura no qual não foram analisadas amostras ambientais ou biológicas foi o trabalho desenvolvido por Silva *et al.*<sup>80</sup>. Neste trabalho foi realizada a determinação de Hg total (inorgânico:  $\text{Hg}^{2+}$  e espécies orgânicas:  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$ ) em amostras de etanol combustível. Foram realizados estudos com ácidos fórmico e acético como precursor orgânico, e todas as demais variáveis foram otimizadas para cada espécie do analito (composição do meio, tempo de exposição a radiação UV e fluxo do gás de arraste). Não foi encontrado Hg nas amostras analisadas e o método foi validado por meio de testes de recuperação com as diferentes espécies de Hg estudadas, uma faixa de 95 a 107% de valores de recuperação foi obtida.

Em termos da aplicação da técnica de geração fotoquímica de vapor para a determinação de metais em amostras de petróleo e derivados, não existe nenhum trabalho ainda publicado. Na tabela V, são apresentados trabalhos sobre as aplicações da PVG para diferentes analitos, utilizando diferentes métodos de preparo de amostra e diferentes técnicas para quantificação.

**Tabela V.** Métodos e técnicas utilizados para a determinação de elementos utilizando PVG, desde 2003.

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Se	Água de rio	Amostra misturada com diferentes precursores orgânicos	QT-AAS ICP-MS GC-MS	Ácido acético apresentou o melhor desempenho como precursor orgânico; Espécies carboniladas ou alquiladas de Se foram geradas; LD: 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	57
Hg	Água certificada	Amostra misturada com ácido fórmico	AFS	Não foi observada diferença entre a geração de Hg a partir de espécies orgânicas ou inorgânicas de Hg; LD:0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$	68
Hg	Vinho e licor	Adição de padrão	AFS	Não foi utilizado precursor orgânico; LD: 0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$	69
Hg	Água e amostras geológicas	Amostra misturada com diferentes precursores orgânicos	AFS	Álcool, aldeído ou ácido carboxílico apresentaram bons resultados como precursores orgânicos; LD:0,02 – 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$	60
Hg	Amostras biológicas	Amostra misturada com os ácidos fórmico ou acético, ou TMAH	QT-AAS	Todos os precursores orgânicos testados apresentaram resultados semelhantes e satisfatórios; LD: 0,03-0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) ou 6-8 $\text{ng g}^{-1}$ ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e 10 $\text{ng g}^{-1}$ ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )	59
Co	Solução aquosa	Ácidos fórmico e acético utilizados como precursores orgânicos	ICP-MS GC-MS	Espécies carboniladas de Co foram geradas, com uma eficiência de 0,3-0,4%	75

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
<b>Se</b>	Sal de mesa, água residual e água mineral	Ácidos fórmico, acético ou propiônico utilizados como precursores orgânicos	AFS ICP-MS	TiO <sub>2</sub> , impregnado na superfície do reator, utilizado como catalisador; LD: 0,02-0,1 µg L <sup>-1</sup>	67
<b>Hg</b>	Tecidos biológicos marinhos	Amostra misturada com ácido fórmico e solubilização assistida por ultrassom	QT-AAS	Ácido fórmico utilizado como precursor orgânico e para solubilização das amostras; LD: 0,1-0,3 µg L <sup>-1</sup> ou 0,025-0,06 µg g <sup>-1</sup>	78
<b>Ni</b>	Amostras ambientais	Ácido fórmico utilizado como precursor orgânico	GF AAS	Níquel coletado no tubo de grafite sem a utilização de modificador químico em uma T=200 °C; LD: 0,008 µg L <sup>-1</sup>	77
<b>Hg</b>	Solução aquosa	Ácido acético utilizado como precursor orgânico	GF AAS	Pd foi utilizado como modificador químico; LD: 0,12 µg L <sup>-1</sup>	74
<b>Co</b>	Água de rio, do mar e subterrânea	Ácidos fórmico, acético ou propiônico utilizados como precursores orgânicos	AFS	Ácido fórmico apresentou o melhor desempenho como precursor orgânico; LD: 0,08 µg L <sup>-1</sup>	81
<b>Ni</b>	Amostras biológicas e ambientais	Amostra misturada com diferentes ácidos orgânicos	AFS	Ácido fórmico apresentou o melhor desempenho como precursor orgânico; Espécies carboniladas de Ni foram geradas LD: 0,001 µg L <sup>-1</sup>	76

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ni, Fe e Se	Tecidos biológicos	Diluição isotópica e decomposição assistida por micro-ondas; Ácido fórmico utilizado como precursor orgânico	ICP-MS	LD: 0,18 pg g <sup>-1</sup> (Ni); LD: 1,0 pg g <sup>-1</sup> (Fe); LD: 1,7 pg g <sup>-1</sup> (Se)	79
As, Sb, Bi, Te, Sn, Pb e Cd	Água de rio	Ácidos fórmico, acético ou propiônico utilizados como precursores orgânicos	AFS	Cada analito apresentou uma melhor eficiência de geração com um determinado ácido; LD: 0,08-0,2 µg L <sup>-1</sup>	82
As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Ni, Co, Fe e Cd	Tecidos biológicos marinhos	Ácidos fórmico e acético utilizados como precursores orgânicos	ICP OES	Foi utilizado um reator fotoquímico de filme fino; Eficiência de geração variou entre 20-100%; LD: 0,10-0,27 µg L <sup>-1</sup>	83
Fe	Amostras ambientais	Ácidos fórmico, acético ou propiônico utilizados como precursores orgânicos	ICP OES	Ácido fórmico apresentou o melhor desempenho como precursor orgânico; LD: 0,025 µg L <sup>-1</sup>	84
Hg	Amostras biológicas	Amostra misturada com DDTC	AFS	DDTC foi utilizado como reagente quelante e redutor; LD: 0,0008 µg L <sup>-1</sup>	85
Cd	Solução aquosa	Ácido acético utilizado como precursor orgânico	QT-AAS	Foi utilizado um reator fotoquímico de filme fino; LD: 2 µg L <sup>-1</sup>	86

<b>Elementos</b>	<b>Amostra</b>	<b>Método de preparo da amostra</b>	<b>Técnica de medida</b>	<b>Comentário</b>	<b>Ref.</b>
<b>Hg</b>	Amostras ambientais	Amostras previamente decompostas com HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em micro-ondas, e após misturadas com um precursor orgânico (álcool, aldeído ou ácido carboxílico)	AFS	Ácido fórmico apresentou o melhor desempenho como precursor orgânico; LD: 0,01 µg L <sup>-1</sup>	87
<b>Hg</b>	Etanol combustível	Ácidos fórmico e acético utilizados como precursores orgânicos	QT-AAS	Os precursores orgânicos testados apresentaram resultados similares; LD: 0,05-0,09 µg L <sup>-1</sup>	80

### 3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos-traço em amostras de petróleo e derivados, utilizando diferentes técnicas baseadas em espectrometria de absorção atômica. O trabalho teve como meta a investigação de métodos simples e diretos de preparo das amostras, de modo a reduzir o número de etapas, tornando o método rápido e exato. O trabalho encontra-se dividido em três partes principais.

1ª parte: desenvolvimento de método analítico para a determinação de arsênio e cádmio em amostras de petróleo por DS-GF AAS.

#### **Os objetivos específicos foram:**

- Estudar os procedimentos para determinação direta de As e Cd em amostras de petróleo por GF AAS;
- Estudar o emprego de modificadores químicos para a estabilização térmica de arsênio e cádmio;
- Investigar a possibilidade do uso de padrões aquosos para calibração;
- Otimizar a metodologia via DS-GF AAS e estabelecer os parâmetros analíticos;
- Avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos, usando materiais de referência certificados ou decomposição das amostras e realizar testes de recuperação;
- Após validação dos métodos, aplicar na determinação de arsênio e cádmio em amostras de petróleo.

2ª parte: desenvolvimento de método analítico para a determinação de mercúrio em amostras de nafta e condensado de petróleo por PVG-QT AAS.

**Nesta parte os objetivos específicos foram:**

- Construção de um reator fotoquímico e otimização dos parâmetros referentes ao mesmo: formato do percurso analítico e tempo de exposição à radiação UV por meio do controle da vazão das amostras;
- Otimização dos parâmetros referentes às amostras: tipo de precursor orgânico utilizado e sua concentração, métodos de preparo de amostra (análise direta ou na forma de microemulsões);
- Otimização da interface entre o gerador fotoquímico e o sistema de detecção: formato do separador gás-líquido e vazão do gás de araste;
- Aplicação na determinação de mercúrio em amostras de nafta e condensado de petróleo, validação dos métodos de análise com materiais de referência e/ou emprego de técnicas independentes de determinação e realização de testes de recuperação.

3ª parte: desenvolvimento de método analítico para a determinação de mercúrio em amostras de gasolina por PVG-GF AAS.

**Nesta parte os objetivos específicos foram:**

- Testar diferentes reatores para geração fotoquímica e otimização dos parâmetros referentes aos mesmos: tempo de exposição à radiação UV por meio da vazão das amostras;
- Otimização dos parâmetros referentes às amostras: tipo de precursor orgânico utilizado e sua concentração, métodos de preparo de amostra (análise direta ou na forma de microemulsões);
- Otimização dos parâmetros do sistema de coleta: vazão do gás de arraste, utilização de modificadores químicos e temperatura empregada no forno;
- Aplicação na determinação de mercúrio em amostras de gasolina e realização de testes de recuperação.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho está dividido em três partes, tendo sido cada parte realizada em um laboratório distinto:

**1ª Parte:** Desenvolvimento de método analítico para determinação de arsênio e cádmio em amostras de petróleo por DS-GF AAS; realizada no Laboratório de Análise de Traços do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

**2ª Parte:** Desenvolvimento de método analítico para determinação de mercúrio em amostras de nafta e condensado de petróleo por PVG-QT AAS; realizada no Laboratório de Absorção Atômica do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

**3ª Parte:** Desenvolvimento de método analítico para determinação de mercúrio em amostras de gasolina por PVG-GF AAS, realizada no Laboratório de Metrologia Química do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (National Research Council of Canada).

A ordem de apresentação da parte experimental, resultados, discussões e conclusões seguirá a mesma ordem exposta acima.

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

#### 4.1.1 Arsênio e cádmio em petróleo

Para a determinação de arsênio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAS 5EA (Analytik Jena AG, Alemanha), equipado com um tubo de grafite com aquecimento transversal e lâmpada de deutério como corretor de fundo. Para a determinação de cádmio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Alemanha), equipado com um tubo de grafite com aquecimento transversal e correção do sinal de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando um campo magnético de 0,8 T. Lâmpadas de cátodo oco de arsênio e

cádmio (Photron, Austrália) foram utilizadas como fonte de radiação com correntes de 9,0 e 2,5 mA, respectivamente. Foram utilizadas as linhas analíticas de 193,7 e 228,8 nm com fenda espectral de 1,2 e 0,8 nm para As e Cd, respectivamente.

Todas as medidas foram realizadas com tubos de grafite recobertos piroliticamente para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303) e plataformas de grafite para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-152.023).

Os padrões aquosos e o modificador químico convencional foram inseridos manualmente na plataforma de amostragem sólida utilizando uma micropipeta.

Uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) foi utilizada para pesagem das amostras diretamente nas plataformas, que foram introduzidas no tubo de grafite utilizando um módulo amostrador para sólidos SSA 5 (Analytik Jena). Como já reportado em trabalho anterior, uma pequena diminuição no peso com o tempo, devido à volatilização, é observada durante a pesagem de amostras de petróleo 'leve', que contém uma fração de hidrocarbonetos voláteis de baixo peso molecular. Para minimizar esta perda de massa, a temperatura do laboratório foi mantida entre 20-25°C, e foi anotado o primeiro peso mostrado na balança, desconsiderando a perda de peso com o tempo. A massa pesada foi transmitida para o computador do instrumento para calcular a 'absorvância integrada normalizada' (absorvância integrada calculada para 1,0 mg de amostra), após cada medida. A normalização da absorvância integrada é utilizada em DS-GF AAS para comparar sinais, devido ao fato de ser quase impossível e desnecessário introduzir sempre a mesma massa em uma série de medidas.

Para as medidas das amostras decompostas, foram utilizados tubos de grafite piroliticamente recobertos com plataformas integradas e para a introdução das amostras decompostas e do modificador químico foi utilizado um amostrador automático MP5 (Analytik Jena, Alemanha).

Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga nos dois equipamentos. O fluxo de gás foi mantido em 2,0 L min<sup>-1</sup> durante a aplicação do programa de temperatura, exceto na etapa de atomização, quando o fluxo foi parado, e é realizada a medida da absorvância. Absorvância integrada (área de pico) foi utilizada para avaliação do sinal e

quantificação. O programa de temperatura otimizado utilizado no forno de grafite para todas as determinações está representado na Tabela VI.

**Tabela VI.** Programa de temperatura para a determinação de As e Cd em amostras de petróleo utilizando DS-GF AAS.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/°C s <sup>-1</sup>	Patamar/s
Secagem 1	90	15	20
Secagem 2	150	10	20
Secagem 3	300	10	30
Pirólise	1200 <sup>a</sup> /750 <sup>b</sup>	100	40 <sup>a</sup> /70 <sup>b</sup>
Resfriamento	200 <sup>a</sup> /N <sup>b,c</sup>	NP <sup>a,d</sup> /N <sup>b,c</sup>	2 <sup>a</sup> /N <sup>b,c</sup>
Atomização	2400 <sup>a</sup> /1700 <sup>b</sup>	FP <sup>e</sup>	8 <sup>a</sup> /6 <sup>b</sup>
Limpeza	2400	1000	4

<sup>a</sup>arsênio; <sup>b</sup>cádmio; <sup>c</sup>N: etapa não utilizada para este analito; <sup>d</sup>NP: (Sem potência); <sup>e</sup>FP: (Potência máxima)

Um bloco digestor MA-4025 (Marconi, Piracicaba, Brasil) foi utilizado para a decomposição das amostras.

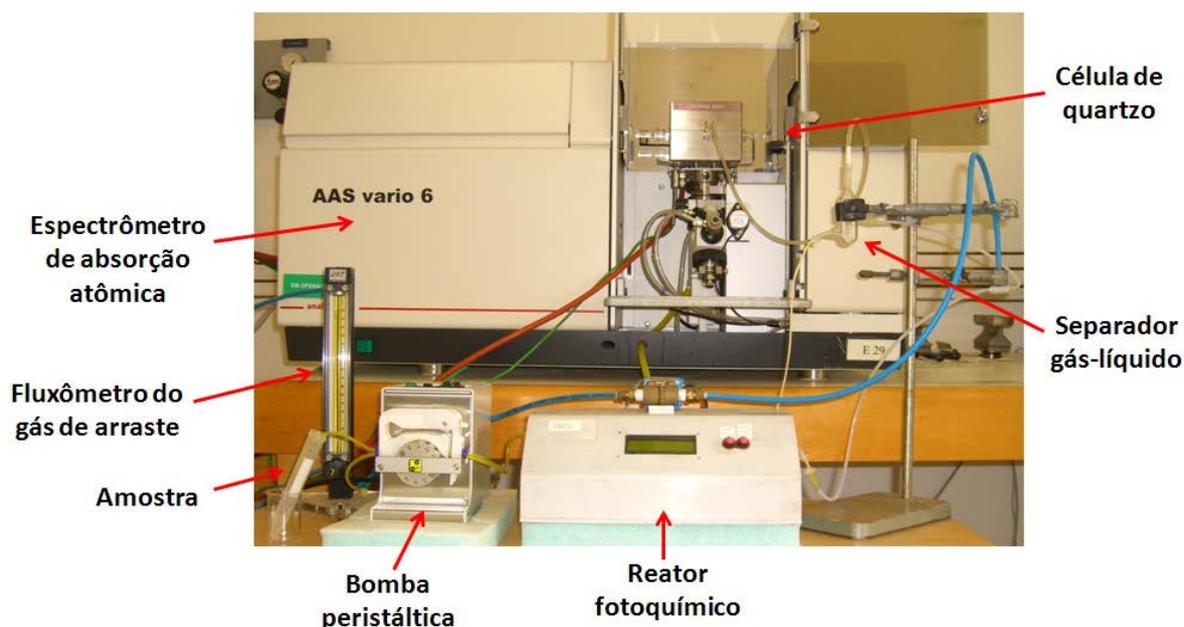
#### 4.1.2 Mercúrio em nafta e condensado de petróleo

Para a determinação de Hg nas amostras de nafta e condensado de petróleo, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica AAS 6 Vario (Analytik Jena, Alemanha) equipado com uma célula de quartzo de 10 cm e com corretor do sinal de fundo de lâmpada de deutério (NARVA G.L.E, Berlim, Alemanha). Foi utilizado como gás de arraste, nitrogênio (Air Liquide, Brasil). Para as medidas dos sinais de absorvância foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de Hg (NARVA G.L.E, Berlim, Alemanha), como fonte de radiação. A linha analítica utilizada na lâmpada de cátodo oco foi de 253,4 nm, com uma corrente de 5,0 mA e fenda espectral de 1,2 nm. Para

avaliação dos sinais de absorvância foi utilizada a altura dos sinais obtidos (a escolha da avaliação em altura será discutida posteriormente nos resultados).

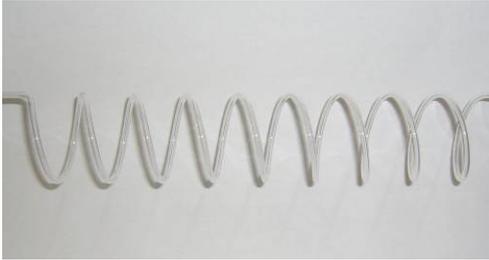
Foi construído um reator fotoquímico, utilizando uma lâmpada de Hg de 18 W – 4 pinos, com comprimento de onda de 253,7 nm, modelo TUV PL-L (Philips, Polônia) para promover a geração fotoquímica de vapor. Para a introdução das amostras para o reator fotoquímico foi utilizada uma bomba peristáltica Reglo Analog 4 canais (Ismatec, Suíça). Dentro do reator fotoquímico foi inserido um percurso analítico feito de quartzo, por onde a solução da amostra pode entrar em contato com a radiação proveniente da lâmpada.

Foram testados dois diferentes formatos de percurso analítico: retilíneo (130 cm x 1,8 mm i.d x 3,0 mm o.d, volume interno: 2,3 mL) e espiral (115 cm x 1,3 mm i.d x 3,0 mm o.d, volume interno: 2,3 mL). A vazão de gás de arraste introduzida após o reator, para transporte das espécies voláteis geradas, foi controlada por um fluxômetro (Cole Parmer, Vernon Hills, EUA). Três modelos diferentes de separador gás-líquido baseados em modelos comerciais foram confeccionados e investigada a sua utilização. Na Figura 3, pode ser visualizado o reator fotoquímico construído e todos os aparatos utilizados.



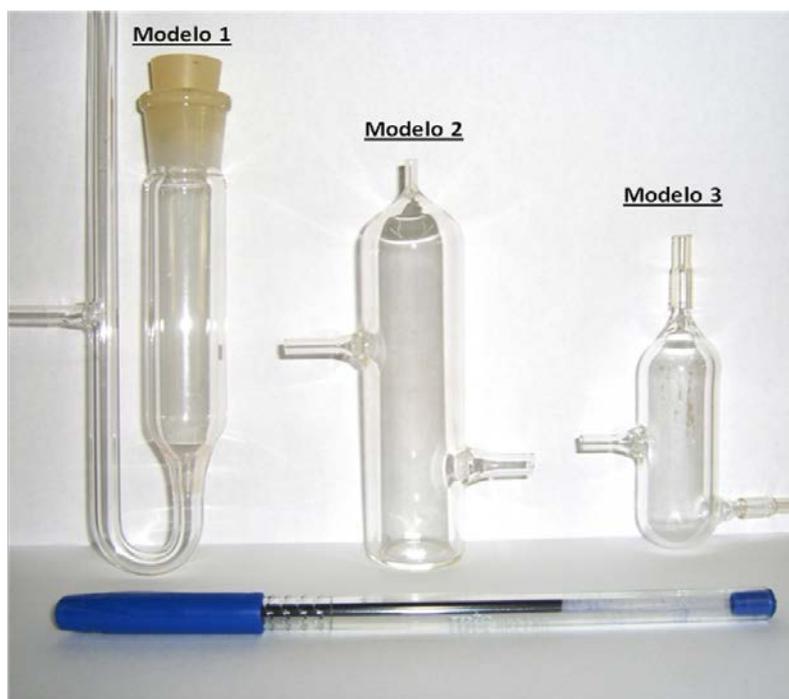
**Figura 3.** Sistema utilizado com o reator fotoquímico construído.

Na Figura 4, são apresentados os formatos de percurso analítico de quartzo que foram testados. Os diferentes modelos foram inseridos dentro do reator fotoquímico. Para as determinações foi utilizado o percurso analítico no formato de espiral. A escolha do formato utilizado nas determinações será discutida nos resultados e discussões.

Formato retilíneo	Formato de espiral
	
<p>130 cm x 1,8 mm i.d x 3,0 mm o.d. Volume interno: 2,3 mL</p>	<p>115 cm x 1,3 mm i.d x 3,0 mm o.d. Volume interno: 2,3 mL</p>

**Figura 4.** Formatos dos percursos analíticos ao redor da lâmpada de UV testados, utilizando-se quartzo como material.

Foram investigados três diferentes separadores gás-líquido baseados em modelos comerciais. Os três modelos testados estão apresentados na Figura 5. Nas determinações foi utilizado o separador gás-líquido modelo 3, como será discutido nos resultados e discussões.



**Figura 5.** Separadores gás-líquido testados; Modelo 1 (volume interno: 15,0 mL); Modelo 2 (volume interno: 28,5 mL) e Modelo 3 (volume interno: 10,0 mL).

#### 4.1.3 Mercúrio em gasolina

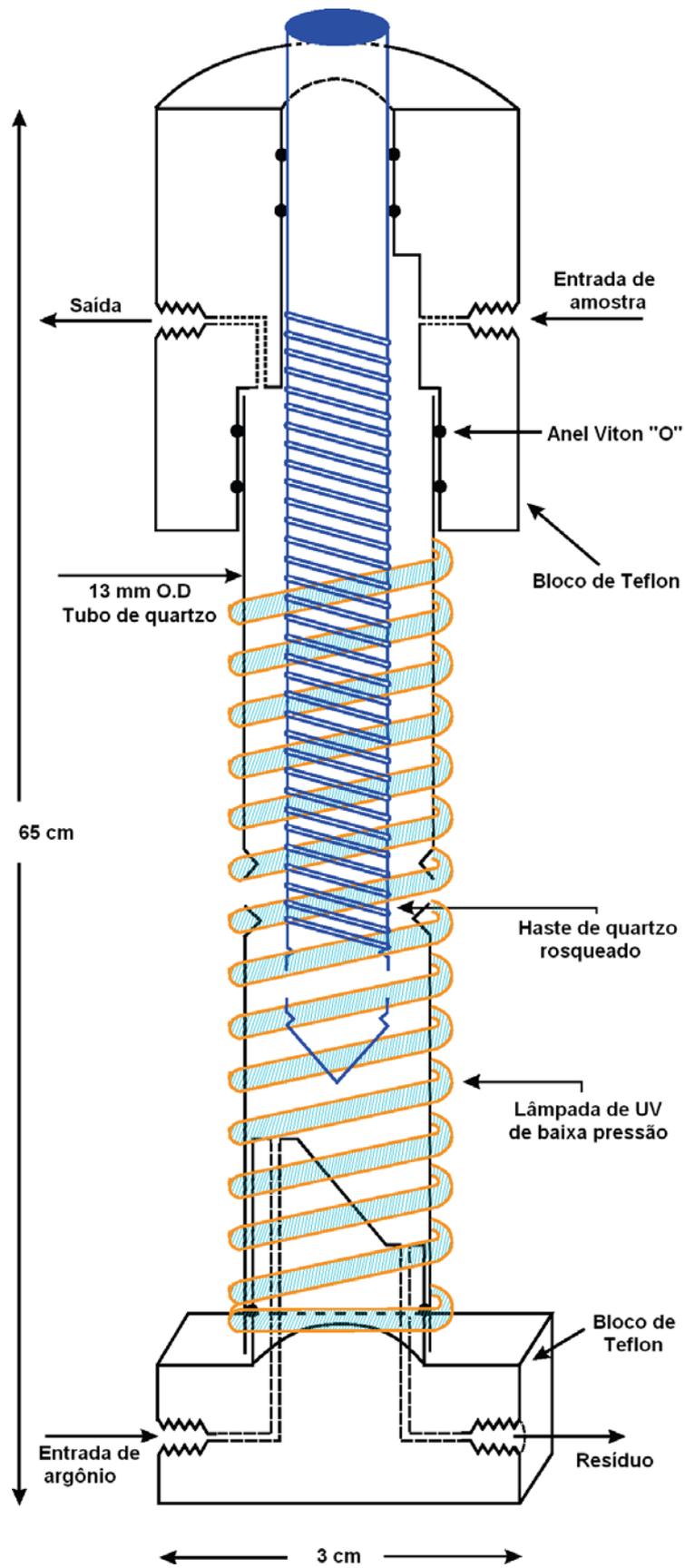
Para determinação de Hg em gasolina foram utilizados dois sistemas distintos. O primeiro foi um analisador de Hg equipado com sistema de amalgamação e com detecção baseada em absorção atômica em célula de vidro de 24 cm com lâmpada de Hg de baixa pressão emitindo radiação em 253,7 nm (FIMS 400, Perkin Elmer, EUA). O segundo foi um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (4100 ZL, Perkin Elmer, EUA) equipado com uma lâmpada de cátodo oco de Hg de 253,7 nm (SCP Science, Canadá) operando a 8,0 mA, com fenda espectral de 0,7 nm. Argônio com pureza de 99,996% (Ar Dewar, MEGS Gas, Ottawa, ON, Canada) foi utilizado como gás de purga, nos dois equipamentos. O fluxo de gás foi mantido em  $0,25 \text{ L min}^{-1}$  durante a realização do programa de temperatura, exceto na etapa de atomização, quando o fluxo foi parado, e foi realizada a medida do sinal de absorvância. Absorvância integrada foi utilizada para avaliação do sinal e quantificação (área de pico). O programa de temperatura otimizado utilizado no forno de grafite para todas as determinações está representado na Tabela VII.

**Tabela VII.** Programa de temperatura para a determinação de Hg em amostras de gasolina utilizando PVG-GF AAS.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/°C s <sup>-1</sup>	Patamar/s
Secagem 1	110	1	20
Secagem 2	130	5	30
Atomização	1300	0	4
Limpeza	1800	1	2

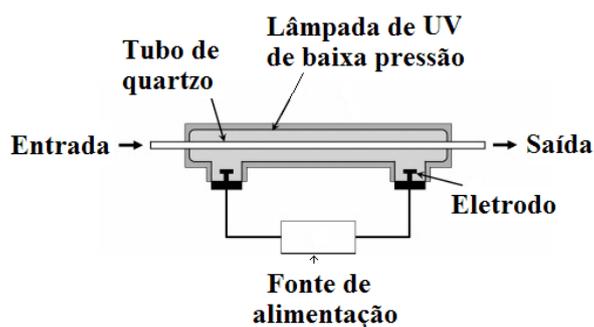
Para bombear as amostras para os reatores fotoquímicos foi utilizada uma bomba peristáltica (Rabbit, Rainin Instrument, EUA). A vazão de gás de arraste foi controlada por um fluxômetro (Cole Parmer, Vernon Hills, EUA).

Foram utilizados dois reatores fotoquímicos distintos. Inicialmente foi utilizado um reator fotoquímico de filme fino (Jelight Co, Irvine, EUA). Este reator permite a irradiação eficiente de uma fina película de solução que flui para baixo em uma vareta de quartzo axialmente posicionada ao longo de uma lâmpada de UV de baixa pressão de Hg, de 50 cm de comprimento com 20 W de potência, em formato de um espiral de quartzo (Figura 6). Neste reator, a separação gás-líquido é facilmente obtida devido à difusão a partir da película fina de líquido formada. Entretanto é necessária a utilização de um separador externo imerso em um banho de gelo, a fim de assegurar a remoção de umidade da corrente de argônio saturado. Este reator fotoquímico é purgado constantemente com nitrogênio para inibir a formação de ozônio. O reator é revestido externamente com papel de alumínio para proteger o operador da radiação UV proveniente da lâmpada e aumentar a eficiência da radiação UV por meio de sua reflexão.



**Figura 6.** Esquema do reator fotoquímico de filme fino.

O segundo reator utilizado foi um reator fotoquímico no qual a solução passa por um tubo de quartzo inserido dentro da lâmpada de UV (Beijing Titan Instruments Co, Pequim, China). A lâmpada de UV de baixa pressão apresenta uma potência de 19 W. A extensão do percurso analítico é de 84,0 cm, com um diâmetro interno de 0,8 mm e volume interno de 0,8 mL (Figura 7).



**Figura 7.** Reator fotoquímico com percurso analítico interno à lâmpada de UV.

O espectro de absorção de uma amostra de gasolina foi obtido utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Cary Model 5000, Varian, Austrália).

## 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Reagentes de grau analítico foram utilizados em todas as soluções. As soluções padrão foram preparadas com água ultrapura (com resistividade de 18 mΩ cm) em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) ou purificada por um sistema de troca iônica (NanoPure, modelo D4744, Barnstead / Thermoline, Dubuque, EUA). O ácido nítrico (Merck, Alemanha), utilizado para preparar os padrões de calibração aquosos e nas digestões, foi previamente purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador “sub-boiling” (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Toda a vidraria e frascos utilizados foram mantidos em banho de ácido nítrico 1,4 mol L<sup>-1</sup> por 24 horas e lavados três vezes com água desionizada purificada antes de serem utilizados.

#### 4.2.1 Reagentes para determinação de As e Cd em petróleo

As soluções padrão para calibração foram preparadas pela diluição de soluções estoque que continham  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de As e Cd ( $\text{As}_2\text{O}_5$  e  $\text{CdCl}_2$ , Merck, Alemanha) com água ultrapura. Para os testes de recuperação de cádmio, foi utilizada uma solução estoque de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd (Alquilaril sulfonato de cádmio, Conostan Oil, Ponca City, OK, EUA). Os padrões orgânicos utilizados para enriquecer as amostras foram preparados por diluição em óleo mineral (BMOMS, High Purity Standards, Charleston, SC, EUA). O modificador químico convencional empregado foi uma mistura de nitratos de paládio e magnésio a partir de soluções estoque:  $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  de Pd em 15% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Merck),  $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  de Mg em 17% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Merck) e Triton X-100 (Union Carbide, EUA). O surfactante Triton X-100 foi adicionado na solução do modificador químico convencional. A solução do modificador permanente foi preparada a partir de uma solução estoque de Ir de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em HCl 8% (v/v) (Merck). Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck) foi utilizado na decomposição das amostras.

#### 4.2.2 Reagentes para determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo

Foram utilizadas duas soluções estoque de Hg, uma de Hg orgânico:  $100 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  em óleo mineral (Ditiocarbamato de Alquil-Mercúrio, Conostan, EUA), e uma solução estoque de Hg inorgânico:  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em ácido nítrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Nitrato de mercúrio, Merck, Alemanha). As soluções padrão para as curvas analíticas foram obtidas através de diluições sucessivas das duas soluções; o padrão orgânico foi diluído com propan-1-ol (Merck) e o padrão inorgânico com água ultrapura. Os demais reagentes foram utilizados na preparação das amostras: ácido fórmico 99% (v/v) (Synth, Brasil) e butan-1-ol (J.T. Baker, EUA).

#### 4.2.3 Reagentes para determinação de Hg em gasolina

Soluções de Hg inorgânico foram preparadas diariamente a partir de uma solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Cloreto de mercúrio, Plasmacal, SCP Science, Québec, Canadá) diluídas em água ultrapura. Solução estoque de metilmercúrio de  $450 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada pela dissolução de cloreto de metilmercúrio (Alpha Division, Danvers, EUA) em propan-2-ol (Fischer Scientific, Nova Jersey, EUA). Ácido fórmico foi

utilizado como precursor orgânico (GFS Chemicals, Columbus, EUA). O modificador químico convencional empregado foi nitrato de paládio 10000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka Chemika, Buchs, Suíça).

### **4.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA**

Amostras de petróleo com diferentes características (baixa viscosidade: OB-10, OB-12, OB-13, OB-25, OB-26, OB-27, OB-32, OB-41, OB-46, OB-47; e alta viscosidade: OB-03, OB-85) foram analisadas neste trabalho. Foram também analisadas três amostras de nafta petroquímica (N-01, N-02 e N-03) e cinco amostras de condensado de petróleo (CP-01, CP-02, CP-03, CP-04 e CP-05). Todas estas amostras foram fornecidas por diferentes refinarias da PETROBRAS (Brasil).

Foram analisadas três amostras de gasolina comercial obtidas em postos de distribuição na cidade de Ottawa (Canadá), sendo as mesmas designadas por G-01, G-02 e G-03. As gasolinas comercializadas em Ottawa apresentam um percentual de álcool etílico adicionado que pode variar entre 5-10% em volume.

Devido à inexistência de material de referência certificado de petróleo para As, para validação do método proposto foi utilizado o CRM NIST SRM 1634c (Elemento-traço em óleo combustível residual) do National Institute for Standards and Technology (Gaithersburg, MD, EUA). Este CRM apresenta uma viscosidade média e o teor certificado de As é  $0,1426 \pm 0,0054 \mu\text{g g}^{-1}$ .

### **4.4 PROCEDIMENTOS**

#### **4.4.1 Análise direta de petróleo por GF AAS**

As amostras e o material de referência certificado analisados neste trabalho foram previamente aquecidos em frasco fechado a 40 °C durante 30 minutos em um banho e em seguida vigorosamente homogeneizados por agitação manual. Este procedimento foi adotado de modo a garantir uma maior homogeneidade das amostras. Após o resfriamento, as amostras foram diretamente pesadas nas plataformas e introduzidas no tubo de grafite para análise. Alíquotas de petróleo entre 3,0 e 8,0 mg

para As e 1,0 e 10,0 mg para Cd, dependendo da concentração do analito, foram pesadas nas plataformas e transferidas para o forno de grafite como descrito na seção 4.1.1.

Na utilização do modificador convencional, foi necessária a secagem prévia do mesmo sobre a plataforma; neste procedimento 20  $\mu\text{L}$  da solução do modificador foram depositados sobre a plataforma, introduzidos no forno de grafite e o programa de aquecimento (Tabela VII) foi executado até a segunda etapa, de modo a secar e condicionar o modificador. Após o resfriamento da plataforma contendo o modificador, esta foi retirada do forno, e após a pesagem da amostra sobre a plataforma, a mesma foi colocada novamente no forno e todo o programa de aquecimento foi executado. Cada amostra foi analisada por seis vezes. Para as medidas com o modificador permanente, as plataformas de amostragem direta foram tratadas com a adição de 50  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de Ir e submetendo a plataforma após a adição ao programa de aquecimento: 130  $^{\circ}\text{C}/40$  s, 160  $^{\circ}\text{C}/50$  s, 1000  $^{\circ}\text{C}/25$  s e 1400  $^{\circ}\text{C}/5$  s. Este procedimento foi realizado por 12 vezes. Após a última adição de 50  $\mu\text{L}$ , quando um total de 600  $\mu\text{g}$  de Ir foi depositado, foi aplicado o programa de aquecimento com a adição de uma etapa de 2000  $^{\circ}\text{C}$  por 5 s para acondicionar o modificador sobre a plataforma tratada.

#### 4.4.2 Testes de recuperação

Testes de recuperação com padrões inorgânicos e orgânicos foram realizados de modo a investigar potenciais efeitos de matriz. Os testes de recuperação com padrão inorgânico foram realizados injetando-se 20  $\mu\text{L}$  da solução do modificador sobre a plataforma e secando-a, como descrito anteriormente. Após o resfriamento da plataforma, foi pesada a amostra sobre a mesma e adicionados 10  $\mu\text{L}$  do padrão inorgânico sobre a amostra. Em seguida, todo o programa de aquecimento foi executado. As amostras enriquecidas com As foram OB-32, OB-12 e CRM 1634c e com Cd foram OB-10, OB-26 e OB-27.

Em relação à determinação de Cd nas amostras de petróleo, como foi encontrado Cd acima do limite de detecção em somente uma amostra (OB-10), três outras amostras (OB-41, OB-46 e OB-47) foram enriquecidas com padrão orgânico de Cd, de modo a obter concentrações próximas a 30, 10 e 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Neste

procedimento, o padrão orgânico foi adicionado a uma quantidade conhecida de amostra e após a homogeneização, como descrito no item anterior, foi realizada a análise direta e a decomposição.

#### 4.4.3 Decomposição das amostras

Devido ao fato de não haverem materiais de referência certificados para Cd em amostras de petróleo, a avaliação da exatidão do método foi realizada pela comparação dos resultados obtidos após a decomposição das amostras de petróleo. A decomposição das amostras foi realizada em um bloco digestor sobre refluxo, utilizando um “dedo-frio”<sup>88</sup>. Foram pesadas diretamente nos tubos de vidro aberto massas de 0,25 g de cada amostra (OB-10 e as amostras enriquecidas OB-41, OB-46 e OB-47). Após a pesagem, foram adicionados 2,0 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi gradualmente aquecida até 150 °C e mantida por 6 h. A seguir, os tubos foram deixados esfriar até temperatura ambiente. Na sequência, foram adicionados 4,0 mL de ácido nítrico concentrado, os tubos aquecidos a 150 °C novamente e mantidos nesta temperatura por um total de 18 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foram adicionados 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) sendo este adicionado, gota a gota, para evitar a formação de espuma nos tubos, que foram deixados em repouso por 1 hora para completar a decomposição. Os produtos da decomposição foram transferidos para frascos volumétricos e o volume completado até 15 mL com água ultra-pura. Todas as amostras foram analisadas em triplicatas.

#### 4.5.1 Análises por geração fotoquímica de vapor

##### 4.5.1.1 Análise de nafta e condensado de petróleo

O método de preparo das amostras consistiu na formação de 2,0 mL de microemulsão. A composição adotada para as microemulsões foi de: 50% (v/v) de amostra (nafta ou condensado de petróleo), 48% (v/v) de propan-1-ol e 2% (v/v) água. Nas microemulsões para calibração, os padrões de Hg inorgânicos ou orgânicos (0,0 – 200 ng Hg) foram apenas misturados com propan-1-ol, resultando em uma faixa de concentração de 0,0 a 100 µg L<sup>-1</sup> de Hg. Foram realizadas curvas analíticas de Hg inorgânico e orgânico para avaliar se havia diferença de sensibilidade entre as diferentes

espécies do analito. Os padrões de Hg adicionados às microemulsões para calibração foram preparados diariamente. Para a obtenção do padrão de Hg inorgânico, foi realizada a diluição do padrão concentrado de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Hg em água ultra-pura e para a obtenção do padrão de Hg orgânico foi realizada a diluição do padrão de 100 µg g<sup>-1</sup> Hg em propan-1-ol.

Testes de recuperação com padrões de Hg inorgânico e orgânico foram realizados para uma amostra de nafta e para duas amostras de condensado de petróleo. As microemulsões das amostras (N-02, CP-04 e CP-05) foram enriquecidas com 100 e 200 ng Hg inorgânico ou orgânico.

Todas as medidas foram realizadas com as microemulsões preparadas em triplicata (n=3). As microemulsões foram analisadas imediatamente após a sua preparação.

#### 4.5.1.2 Análise de gasolina

Inicialmente foi depositado sobre a plataforma o modificador químico convencional Pd, que foi previamente seco a 110 °C por 20 s e após o resfriamento da plataforma, foram realizadas as medidas das amostras.

O método de preparo das amostras consistiu na formação de 15,0 mL de microemulsão. Foram utilizadas microemulsões compostas de 66% (v/v) de gasolina e 34% (v/v) de propan-2-ol. Nas microemulsões para calibração, foi apenas adicionado o padrão de Hg inorgânico ou orgânico em propan-2-ol. Padrões de Hg inorgânico e orgânico foram preparados diariamente para a realização dos ensaios. O padrão de Hg inorgânico foi obtido por diluição do padrão concentrado de 1000 mg L<sup>-1</sup> em água ultra-pura e o padrão de Hg orgânico preparado por diluição de metilmercúrio de 450 µg L<sup>-1</sup> em propan-2-ol. Foram obtidas curvas analíticas entre 0,0 e 4,0 µg L<sup>-1</sup> de Hg. Foram também realizados testes de recuperação, no qual as microemulsões das amostras foram enriquecidas com 15 ng de Hg.

## **5 RESULTADOS**

Como já foi subdividido anteriormente, a discussão dos resultados deste trabalho será também dividida em 3 partes: primeiro, serão apresentados os resultados obtidos para a determinação de As e Cd em petróleo por DS-GF AAS; na segunda parte, serão apresentados os resultados obtidos para a determinação de Hg em nafta petroquímica e condensado de petróleo por PVG-QT AAS; e na terceira parte, a determinação de Hg em gasolina utilizando PVG-GF AAS.

### **5.1 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E CÁDMIO EM PETRÓLEO POR DS-GF AAS**

Na primeira parte desse trabalho, foi investigada a viabilidade do uso da amostragem direta em GF AAS para determinação de As e Cd em petróleo. Inicialmente, foi realizado um estudo para a escolha do modificador químico a ser utilizado nas análises para As e Cd e, após a escolha do modificador químico, foram realizadas as otimizações do programa de aquecimento, obtenção dos parâmetros de mérito e as determinações em amostras e realização de testes de recuperação.

#### **5.1.1 Modificadores químicos e programa de aquecimento**

Nesta parte do trabalho, foi realizada a otimização do programa de temperatura para a determinação direta de As e Cd em amostras de petróleo e no material certificado CRM 1634c. Antes da otimização da temperatura de pirólise, foi necessário otimizar a etapa de secagem para as amostras de petróleo. A fim de se obter uma remoção mais suave e completa de todos os componentes voláteis de até 10 mg de petróleo, foi necessário aplicar três etapas de secagem com taxas de aquecimento relativamente lentas e tempos de espera longos (patamar), como mostra a Tabela VII.

O modo como foi utilizado o modificador químico convencional também foi investigado, segundo trabalho realizado anteriormente. O modificador foi adicionado de duas maneiras distintas: (i) depositou-se a solução de modificador sobre a plataforma e realizou-se a secagem e em seguida a amostra foi pesada sobre a plataforma, e (ii) depositou-se a solução de modificador sobre a amostra na plataforma. Como o primeiro

procedimento apresentou menor desvio padrão dos sinais para ambos os elementos, este foi adotado para todos os experimentos posteriores neste trabalho.

Para escolher a melhor condição para ambos os elementos, foi avaliado o sinal de absorvância, bem como a forma do pico de absorção atômica e a separação do sinal de fundo. No programa de temperatura foi necessária a utilização de uma etapa de resfriamento ("*Cool down*") antes da atomização, a fim de melhorar o sinal de absorção e diminuir o sinal de fundo para As. No entanto, o uso desta etapa para Cd não demonstrou qualquer melhoria nos sinais obtidos, como será discutido mais tarde. Assim, esta etapa foi utilizada apenas para a determinação de As, como mostrado na Tabela VII.

### 5.1.2 Desenvolvimento do método para As

O arsênio é conhecido por ser um elemento volátil e perdas podem ocorrer em temperaturas de pirólise superiores a 400 °C, quando não é utilizado modificador químico. Entre os modificadores químicos que têm sido propostos para a determinação de As em derivados de petróleo na forma de microemulsões, estão o Pd<sup>26,89</sup> e Pd + Mg como modificadores químicos convencionais, e como modificadores permanentes, o Ir<sup>26,89</sup> e a mistura de Ir-W.

Neste trabalho, os modificadores químicos investigados para estabilizar o As nas amostras de petróleo foram: 0,1% (m/v) Pd, 0,1% (m/v) Pd + 0,06% (m/v) Mg e o modificador químico permanente Ir 600 µg. Aos modificadores químicos convencionais, foi adicionado 0,06% v/v Triton X-100, para melhorar o espalhamento do modificador sobre a plataforma inteira e melhorar a área de contato entre modificador químico e a amostra. Os experimentos para otimização dos parâmetros instrumentais para As foram realizados utilizando a amostra de petróleo OB-32 e o CRM 1634c.

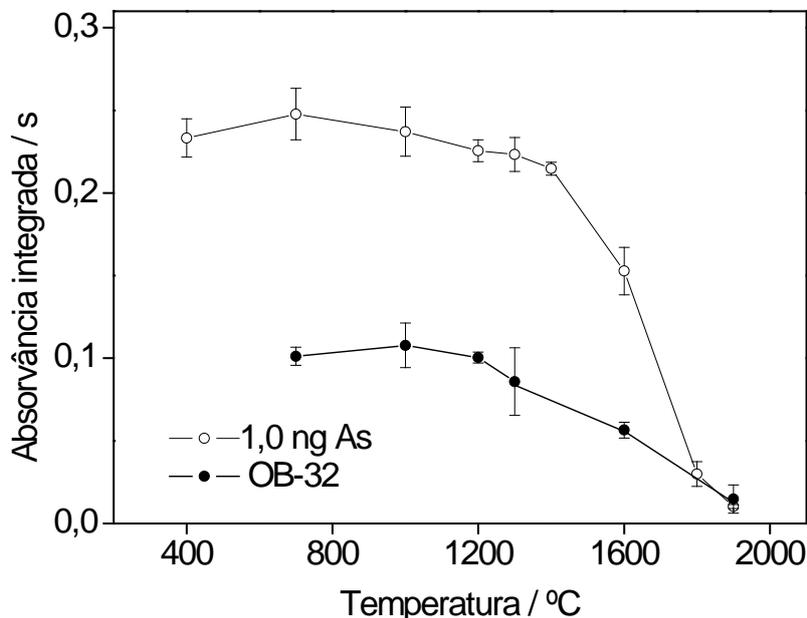
Como o procedimento de depositar a solução de modificador sobre a plataforma de amostragem direta e secá-la antes de cada amostra ser pesada na plataforma antes de sua introdução no forno de grafite, obviamente, aumenta o tempo de análise, o uso de 600 µg de irídio como modificador permanente foi investigado primeiro. Os primeiros resultados com as amostras de petróleo foram muito promissores, o sinal de fundo foi

menor e a temperatura máxima de pirólise (1500 °C) foi maior do que a obtida com os modificadores convencionais investigados. No entanto, a sensibilidade foi mais baixa para o padrão aquoso. Em relação às amostras de petróleo e ao material de referência CRM 1634c, os valores obtidos foram cerca de 60% menores. Uma menor sensibilidade para As em microemulsões de diesel, gasolina e nafta com 600 µg de irídio também foi relatada por Brandão *et al.* Não houve um aumento da sensibilidade obtida por estes autores, mesmo depositando 900 e 1.200 µg de Ir sobre a plataforma. Com base nesta discussão, concluiu-se que o modificador permanente, pelo menos nas condições testadas, não foi eficiente, e uma investigação mais aprofundada seria necessária para que esse modificador pudesse ser usado para a determinação direta de As em petróleo por GF AAS. Depois de descartada a utilização do modificador permanente, foi investigada a utilização de modificadores químicos convencionais.

Considerando-se os modificadores químicos convencionais testados, os melhores sinais de absorvância e redução do sinal de fundo foram obtidos com a utilização da mistura de 0,1% (m/v) Pd + 0,06% (m/v) Mg . Um estudo preliminar da quantidade de solução de modificador, usando uma temperatura de pirólise ( $T_p$ ) de 1000 °C, foi realizada de 10 até 30 µL, ou seja, de 10-30 µg Pd e 6-18 µg Mg. O melhor sinal para as amostras foi obtido com 20 µL de solução de modificador, logo contendo 20 µg Pd e 12 µg Mg.

Após a definição do modificador químico a ser utilizado, as curvas de pirólise foram estabelecidos com a amostra OB-32 e com padrão aquoso (1,0 ng de As) . Como pode ser visto na Figura 8, a melhor temperatura de pirólise foi de 1200 °C tanto para a amostra de petróleo quanto para o padrão aquoso. Para a amostra OB-32, somente foi possível a medida do sinal utilizando temperaturas de pirólise de 600 °C ou superiores, devido à absorção de fundo excessivamente alta em temperaturas mais baixas, pois a matriz não foi eliminada de forma eficiente. O mesmo foi observado por Becker *et al.*, em que as determinações de As em microemulsões de gasolina só foram possíveis utilizando temperaturas de pirólise superiores a 900 °C. A temperatura de pirólise mais alta possível foi escolhida, a fim de eliminar ou minimizar os efeitos da matriz e o sinal de fundo de forma eficiente, sem perda do analito. Assim, a temperatura de 1200 °C foi utilizada, para todos os experimentos seguintes com soluções padrão e amostras de

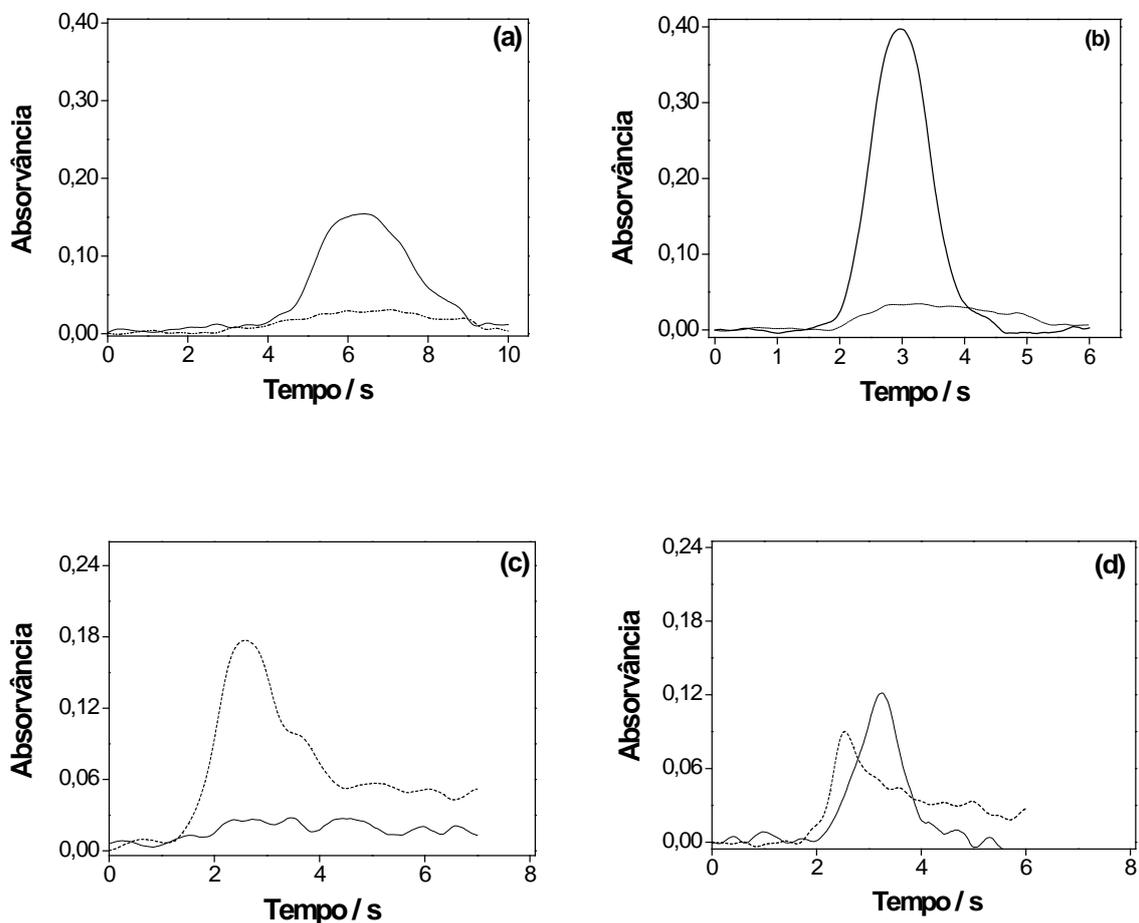
petróleo. A melhor temperatura de atomização ( $T_a$ ), com base na sensibilidade e na forma de pico foi de 2400 °C.



**Figura 8.** Curvas de pirólise para As usando DS-GF AAS; O sinal de absorvância da amostra OB-32 foi normalizado para 5,0 mg de amostra.  $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20  $\mu\text{g}$  Pd + 12,0  $\mu\text{g}$  Mg.

Alguns sinais de atomização e de fundo são mostrados na Figura 9. Como mencionado anteriormente, a fim de melhorar o sinal de absorvância, para se obter uma melhor forma de pico, e diminuir o sinal de fundo para As, foi necessário o uso de uma etapa de resfriamento antes da atomização, como mostrado na Tabela I. Como pode ser visto nas Figuras 9b e 9d sinais de absorvância mais simétricos foram obtidos utilizando-se a etapa de resfriamento (“*cool down*”) tanto para o padrão aquoso quanto para a amostra (OB-32). A utilização da etapa de resfriamento resulta em uma maior taxa de aquecimento na etapa de atomização e ampliação do ambiente isotérmico dentro do tubo, resultando em um aumento de sinal. Um aumento na sensibilidade usando uma etapa de resfriamento também foi relatada por Husáková *et al.*<sup>90</sup>, para a determinação direta de As em cerveja por GF AAS. As Figuras 9b e 9d evidenciam a melhoria nos sinais de atomização para As obtidas para o padrão aquoso e para a amostra de petróleo

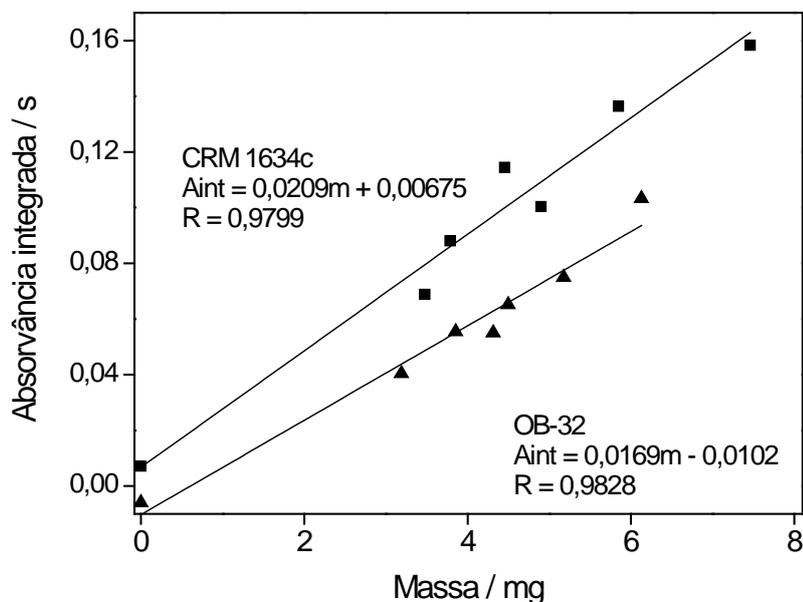
por DS-GF AAS. O sinal de fundo diminuiu, demonstrando a remoção eficiente da matriz de petróleo, antes da etapa de atomização.



**Figura 9.** Sinais de absorvância para As utilizando-se DS-GF AAS. Linhas cheias representam sinais de absorção atômica e linhas tracejadas representam sinais de fundo. (a) 2 ng As sem resfriamento; (b) 2 ng As com resfriamento; (c) Amostra OB-32 sem resfriamento; (d) Amostra OB-32 com resfriamento.  $T_p$ : 1200 °C;  $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20  $\mu\text{g}$  Pd + 0,06  $\mu\text{g}$  Mg.

A influência da massa de amostra sobre a linearidade de resposta foi investigada utilizando a amostra de petróleo OB-32 (com baixa viscosidade) e o CRM 1634c (viscosidade média), nas condições otimizadas acima. A massa de amostra pesada variou entre 3,0 e 8,0 mg. As curvas de correlação entre a massa de amostra e a

absorvância integrada foram realizadas com a amostra OB-32 e para o CRM 1634c. Ambas as curvas apresentaram um comportamento semelhante e uma resposta linear para uma massa de amostra de até cerca de 8,0 mg, conforme pode ser visualizado na Figura 10.



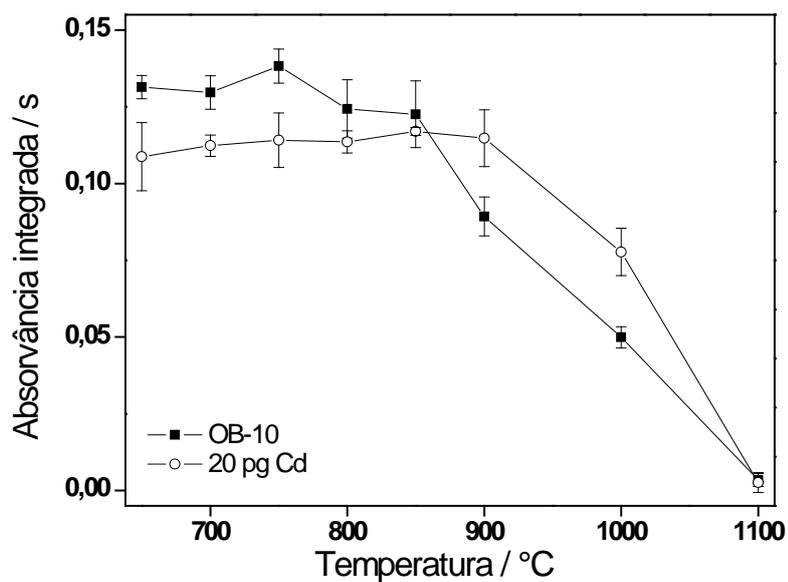
**Figura 10.** Curvas de correlação de As obtidas com: (▲) Amostra OB-32, (■) CRM 1634c,  $T_p$ : 1200 °C;  $T_a$ : 2400 °C; Modificador químico: 20 µg Pd + 0,06 µg Mg.

### 5.1.3 Desenvolvimento do método para Cd

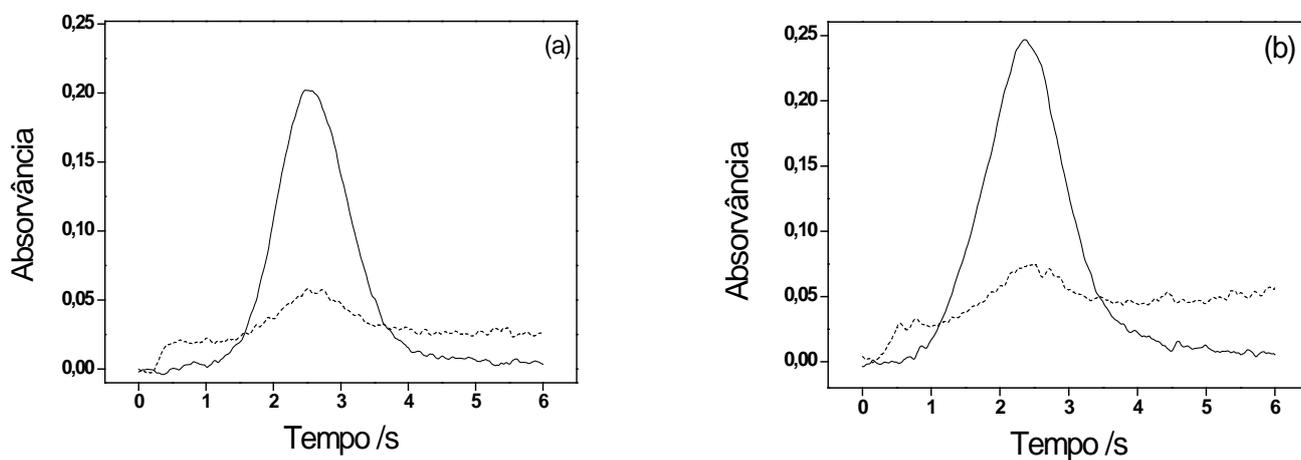
Para a otimização da temperatura de pirólise para a determinação de Cd em amostras de petróleo, apenas o modificador químico convencional adotado para As (0,1% (m/v) Pd + 0,06% (m/v) Mg com adição de 0,06% (v/v) Triton X-100) foi investigado. Estes estudos foram realizados utilizando um padrão aquoso e a amostra de petróleo OB-10. Um estudo preliminar da quantidade de solução de modificador, utilizando uma temperatura de pirólise de 700 °C e temperatura de atomização de 1700 °C, foi realizado com volumes de 5 até 20 µL, ou seja, de 5-20 µg Pd e 3-12 µg Mg. Na faixa investigada, observou-se que o sinal de absorvância para a solução padrão permaneceu constante, enquanto para a amostra OB-10 o aumento do sinal de

absorvância foi de cerca de 30% com 15  $\mu\text{L}$  da solução de modificador, permanecendo constante depois disso. Por isso, 15  $\mu\text{L}$  de solução do modificador contendo 15  $\mu\text{g}$  Pd + 9  $\mu\text{g}$  Mg foram utilizados para a determinação de Cd em todos os experimentos posteriores.

Curvas de pirólise foram realizadas com um padrão de 20 pg Cd e com a amostra de petróleo OB-10 (Figura 11). Com base nos resultados mostrados na Figura 11 para a amostra de petróleo, a temperatura de pirólise escolhida foi de 750 °C. Como anteriormente mencionado para As, os sinais de absorvância para Cd na amostra OB-10 só foram possíveis de serem obtidos com temperaturas de pirólise de 600 °C ou superiores, mesmo utilizando um corretor de sinal de fundo mais eficiente (corretor baseado no efeito Zeemann). A melhor temperatura de atomização, com base na sensibilidade e na forma de pico, foi de 1700 °C. Na Figura 12 são mostrados sinais de absorvância para Cd obtidos com o padrão aquoso e com a amostra OB-10 utilizando 15  $\mu\text{g}$  Pd + 9  $\mu\text{g}$  Mg como modificador químico. Os sinais de fundo apresentaram valores bastante baixos, demonstrando que houve a remoção eficiente da matriz de petróleo, antes da etapa de atomização. Deve-se enfatizar que o uso de uma etapa de resfriamento não foi necessária para este elemento, pois o uso desta etapa não aumentou a sensibilidade e também não melhorou a forma do pico. Isso ocorreu provavelmente porque a diferença de temperatura entre a etapa de resfriamento e a etapa de atomização para esse elemento, não apresentou uma diferença de temperatura tão grande para causar variação na taxa de aquecimento. Além disso, este elemento é menos susceptível a interferências espectrais e não-espectrais do que o As. Portanto, não foi necessária a utilização desta etapa para este elemento.

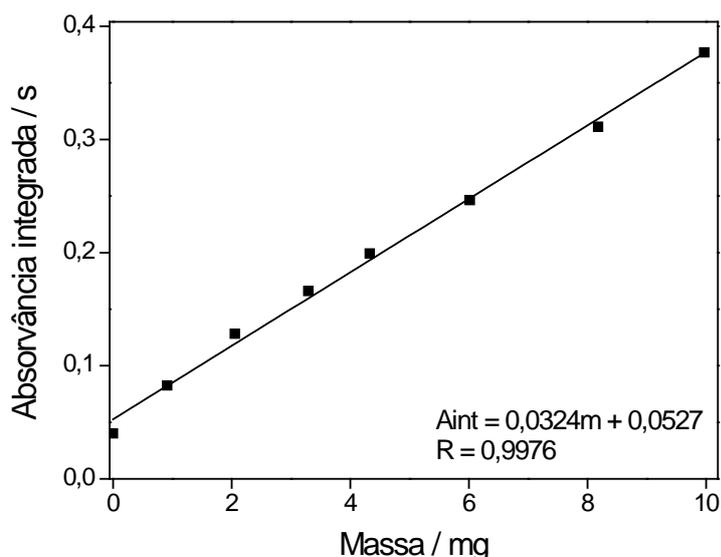


**Figura 11.** Curvas de pirólise para Cd usando DS-GF AAS; O sinal de absorvância da amostra OB-10 foi normalizado para 2,0 mg de amostra.  $T_a$ : 1700 °C; Modificador químico: 15  $\mu$ g Pd + 9  $\mu$ g Mg.



**Figura 12.** Sinais de absorvância para Cd utilizando-se DS-GF AAS. Linhas cheias representam sinais de absorção atômica e linhas tracejadas representam sinais de fundo. (a) 50 pg de Cd; (b) Amostra OB-10;  $T_p$ : 750 °C;  $T_a$ : 1700 °C; Modificador químico: 15  $\mu$ g Pd + 9  $\mu$ g Mg.

A influência da massa de amostra sobre a linearidade da resposta foi investigada, para Cd usando a amostra OB-10 e as condições otimizadas acima. A massa da amostra foi variada entre 1,0 - 10 mg. A curva de correlação obtida entre a massa de amostra e a absorvância integrada apresentou uma resposta linear para até cerca de 10 mg de massa de amostra conforme pode ser visualizado na Figura 13. Deve-se ressaltar que a massa máxima que pode ser pesada na plataforma é de 10 mg de amostra de petróleo.



**Figura 13.** Curva de correlação obtida para Cd com a amostra OB-10.  $T_p$ : 750 °C;  $T_a$ : 1700 °C; Modificador químico: 15  $\mu\text{g}$  Pd + 9  $\mu\text{g}$  Mg.

#### 5.1.4 Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito obtidos para As e Cd por DS-GF AAS estão apresentados na Tabela VIII. Curvas analíticas foram estabelecidas utilizando soluções aquosas de calibração, sendo um branco e cinco padrões na faixa de concentração de 25 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0,25 a 2,0 ng) para As e 1,0 a 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0,01 a 0,05 ng) para Cd. A calibração com o material certificado CRM 1634c, como proposto por Kurfürst para análise de amostragem sólida<sup>91</sup>, também foi realizada para As. As sensibilidades das curvas analíticas obtidas com os padrões aquosos e com o CRM 1634c apresentaram valores próximos, confirmando que os padrões aquosos podem ser usados para

calibração. Os valores de massa característica, baseados em padrões aquosos, obtidos para As e Cd por DS-GF AAS, apresentaram uma boa concordância com valores relatados na literatura. Os limites de detecção e quantificação são definidos como a concentração do analito correspondente a um sinal de absorvância integrada igual a três e dez vezes o desvio padrão da solução do branco da curva, respectivamente, divididos pela inclinação da curva analítica. As medidas do branco foram realizadas de acordo com a técnica "massa de resposta zero", introduzindo repetidamente uma plataforma de amostragem sólida, contendo apenas o modificador químico, seguido por um ciclo de atomização regular. Os valores foram calculados para a massa máxima de amostra investigada para cada elemento, ou seja, 8 mg para As e 10 mg para Cd. O LD obtido neste trabalho foi duas vezes melhor do que os valores relatados por Stigter *et al.* (10 e 0,4  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , para As e Cd, respectivamente) para amostras decompostas de petróleo.

**Tabela VIII.** Parâmetros de mérito para a determinação de As e Cd por DS-GF AAS.

Parâmetro	As	Cd
Regressão linear com padrões aquosos	$A = 0,2249m(\text{ng}) + 0,0028$	$A = 0,0043m(\text{pg}) + 0,0339$
Regressão linear com CRM 1634c	$A = 0,2592m(\text{ng}) + 0,0029$	-
Coeficiente de correlação	0,9971 <sup>a</sup> / 0,9843 <sup>b</sup>	0,9992
Massa característica / pg	17	0,7
LD <sup>c</sup> (n = 10) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	5,1	0,2
LQ <sup>c</sup> (n = 10) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	17	0,65

<sup>a</sup>padrão aquoso; <sup>b</sup>CRM 1634c; <sup>c</sup>Basedo na técnica "massa de resposta zero", considerando 8,0 mg para As e 10 mg para Cd.

A precisão do método de DS-GF AAS para As foi calculada a partir de seis leituras consecutivas de sete amostras reais e expressa como o desvio padrão relativo (RSD), variando entre 6 a 17%. A precisão para Cd foi calculada a partir de seis leituras consecutivas de uma amostra real (OB-10) e três amostras enriquecidas com Cd, cujos

valores variaram de 2 a 20%. Estes valores são relativamente altos, provavelmente devido à baixa concentração do analito na amostra, que faz com que a falta de micro-homogeneidade desempenhe um papel importante para a baixa precisão. Estes valores são superiores aos valores relatados na análise direta de petróleo para Ni e V, os elementos que estão presentes em concentrações mais elevadas, mas semelhante aos valores reportados para Fe, Cu<sup>46</sup> e Pb. Considerando a complexidade da matriz de petróleo e a amostragem direta, que evita erros de manipulação, os RSDs encontrados neste trabalho foram considerados aceitáveis. Neste sentido, a repetibilidade da decomposição ácida de petróleo para Cd, expressa como RSD das três alíquotas da mesma amostra, variou entre 1% e 19%, valores que foram semelhantes aos obtidos com DS-GF AAS.

#### 5.1.5 Análise de amostras de petróleo

Os resultados obtidos para a determinação de As em sete amostras de petróleo e no CRM 1634c por DS-GF AAS, utilizando calibração com padrões aquosos, são mostrados na Tabela IX. Para comparação, as amostras também foram analisadas usando calibração com o CRM 1634c, como proposto por Kurfürst para análise de amostragem sólida. Todas as amostras foram homogeneizadas antes da análise, conforme descrito na Seção 4.4.1. O resultado obtido para o CRM 1634c com a calibração contra padrões aquosos apresentou uma boa concordância com o valor certificado. A aplicação do teste-t pareado (Student t-test) mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para as amostras por ambos os métodos em um nível de confiança de 95%. Assim, resultados confiáveis foram obtidos com ambos os métodos. A concordância entre os resultados confirma que os padrões de calibração em meio aquoso pode ser usada para a determinação de As em amostras de petróleo com a técnica proposta. A concentração de As nas sete amostras analisadas ficou entre cerca de 0,05 e 0,21 mg kg<sup>-1</sup>.

**Tabela IX.** Determinação de As em amostras de petróleo por DS-GF AAS.

Concentração de As / mg kg <sup>-1</sup> (n=6)		
Amostra	Calibração com padrões aquosos	Calibração com CRM 1634c
OB-03	0,104 ± 0,014	0,088 ± 0,012
OB-10	0,059 ± 0,008	0,051 ± 0,007
OB-12	0,051 ± 0,006	0,044 ± 0,006
OB-13	0,120 ± 0,011	0,105 ± 0,010
OB-25	0,051 ± 0,008	0,044 ± 0,007
OB-32	0,055 ± 0,006	0,069 ± 0,005
OB-85	0,214 ± 0,012	0,201 ± 0,031
CRM 1634c*	0,147 ± 0,017	---

\*Valor certificado para As no CRM 1634c: 0,1426 ± 0,0064 mg kg<sup>-1</sup>.

Na tabela X são apresentados os resultados obtidos para a determinação de Cd em quatro amostras de petróleo por DS-GF AAS. Como não há material de referência certificado para petróleo disponível com valores certificados para Cd, foi necessário utilizar uma técnica independente para validação, sendo utilizada então a decomposição ácida sob refluxo, usando o "dedo frio" (descrita na Seção 4.4.3). Como afirmado anteriormente, entre todas as amostras analisadas neste trabalho, verificou-se apenas uma amostra contendo Cd acima do limite de detecção (OB-10). Assim, outras três amostras (OB-41, OB-46 e OB-47) foram enriquecidas com diferentes quantidades de Cd (padrão orgânico) de modo a se obter diferentes concentrações em torno de 30, 10 e 20 µg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Seção 4.4.2). Após a homogeneização de acordo com o procedimento descrito na Seção 4.4.1, estas amostras foram analisadas por amostragem direta e também foram decompostas e posteriormente analisadas. Os resultados obtidos por DS-GF AAS para a amostra OB-10 e para as três amostras fortificadas não diferiram significativamente dos valores obtidos pela decomposição, de acordo com o teste-t pareado ao nível de confiança de 95%. A recuperação do padrão orgânico

adicionado nestas amostras também é mostrada na Tabela X. Os resultados mostraram que a matriz das amostras de petróleo não teve influência significativa sobre a sensibilidade dos padrões orgânicos adicionados. Os melhores resultados obtidos para a decomposição foram provavelmente devido à maior massa utilizada para este procedimento (250 mg) que não foi significativamente afetada pela falta de micro-homogeneidade da amostra após a adição do padrão.

**Tabela X.** Determinação de Cd em amostras de petróleo por GF AAS.

Amostra	Concentração esperada após enriquecimento ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração / $\mu\text{g kg}^{-1}$		Recuperação %	
		DS-GF AAS (n=6)	Decomposição (n= 3)	DS-GF AAS (n=6)	Decomposição (n= 3)
OB-10	---	$8,2 \pm 0,2$	$8,0 \pm 1,5$	---	---
OB-41	30	$27 \pm 5,3$	$29 \pm 3,6$	$91 \pm 17$	$97 \pm 13$
OB-46	10	$9,8 \pm 0,3$	$11 \pm 0,8$	$94 \pm 3,3$	$110 \pm 7,8$
OB-47	20	$18 \pm 2,8$	$20 \pm 1,5$	$88 \pm 14$	$100 \pm 7,3$

Os testes de recuperação para As e Cd utilizando padrões inorgânicos também foram realizados como descrito na seção 4.4.2. Três amostras foram enriquecidas com 2 ng de As inorgânico: OB-32, OB-12 e CRM 1634c. Os valores de recuperação obtidos foram de  $91 \pm 3,0\%$ ;  $92 \pm 3,0\%$  e  $98 \pm 9,0\%$ , respectivamente. As amostras OB-10, OB-26 e OB-27 foram enriquecidas com 50 pg de Cd inorgânico e os valores de recuperação obtidos foram de  $109 \pm 1,9\%$ ;  $96 \pm 0,1\%$  e  $99 \pm 0,1\%$ , respectivamente. Estes resultados mostraram que a matriz das amostras de petróleo não teve influência significativa sobre a sensibilidade dos padrões acrescentados. Nesse experimento, o padrão aquoso foi adicionado sobre a amostra, sem qualquer mistura prévia, devido ao fato do padrão aquoso não se misturar com a amostra de petróleo, mas se espalha homogeneamente sobre a amostra durante a análise no GF AAS.

Os resultados gerais obtidos foram satisfatórios e mostram que o método proposto forneceu resultados exatos, as análises foram bastante simples e foi possível a calibração com padrões aquosos.

## **5.2 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM NAFTA E CONDENSADO DE PETRÓLEO POR PVG-QT AAS**

### **5.2.1 Construção do reator fotoquímico**

Inicialmente foi desenvolvido um reator fotoquímico para promover a interação da radiação UV com as amostras. Foram utilizados dois diferentes percursos analíticos ao redor da lâmpada de UV por onde a amostra seria conduzida: no primeiro percurso foi utilizado um tubo do tipo retilíneo e no segundo um tubo em espiral, ambos de quartzo, conforme pode ser visto na Figura 04 (seção 4.1.2).

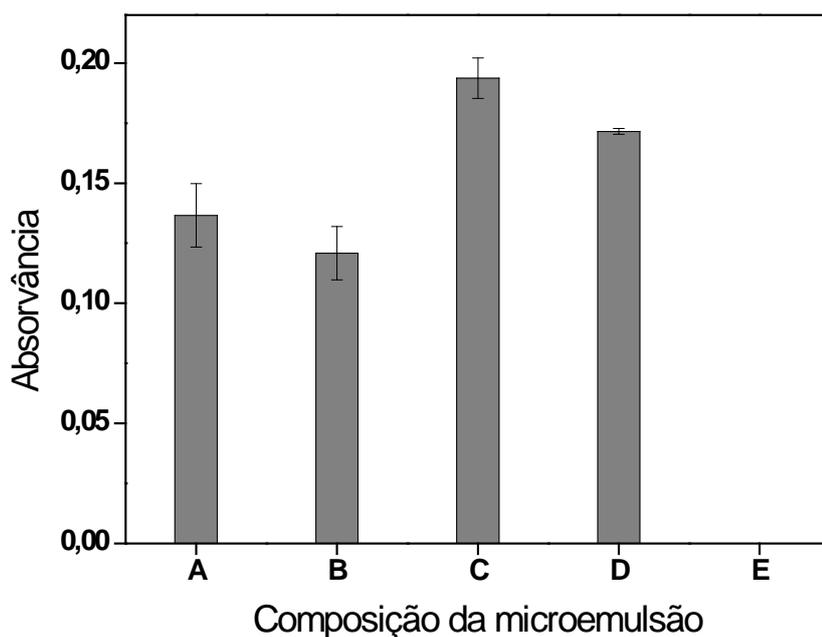
O primeiro formato de percurso analítico testado foi o retilíneo, com este percurso analítico não foi observada uma eficiente interação da radiação com a amostra, pois não foi obtido nenhum sinal analítico nas condições testadas. Com a utilização do segundo tubo, no formato de espiral, foi possível uma adequada interação da radiação proveniente da lâmpada de UV com a solução da amostra. Este fato pode ser explicado pelas várias mudanças de direção da solução ao longo do percurso analítico, causado pelos espirais, que leva a uma maior turbulência dentro do percurso, acarretando em uma maior interação com a radiação proveniente da lâmpada de UV.

Nos primeiros ensaios foi utilizada uma lâmpada de UV de 13 W, porém a utilização desta lâmpada não foi eficiente para promover uma adequada geração fotoquímica de vapor; somente com a substituição por uma lâmpada de maior potência (18 W) foi possível verificar a formação de espécies voláteis do analito.

Foram também investigados 3 diferentes separadores gás-líquido, mostrados na Figura 5 (seção 4.1.2). Com a utilização dos separadores 1 e 2, não foi possível uma separação adequada dos compostos voláteis formados. Ambos separadores, por apresentar um volume interno muito grande, podem ter ocasionado à adsorção dos compostos voláteis formados em suas paredes internas. Com o separador 3, que apresentou um volume interno menor quando comparado aos demais modelos, foi possível uma eficiente separação dos compostos voláteis formados e sua devida condução ao sistema de detecção.

### 5.2.2 Método de preparo das amostras

O método de preparo de amostra mais indicado foi a formação de microemulsões das amostras. Isso devido ao fato de nos meios microemulsificados ser possível tanto a estabilização de compostos hidrofóbicos quanto hidrofílicos, além da facilidade de preparação e possibilidade de adição de padrões inorgânicos aquosos ou orgânicos para calibração<sup>92</sup>. Deve-se enfatizar ainda, que não foi adicionado ácido nítrico às microemulsões, com o objetivo de evitar a adsorção do analito nas paredes dos frascos, devido à supressão de geração fotoquímica que esta adição poderia ocasionar, como relatado em trabalhos publicados na literatura<sup>93,94</sup>. A proporção adotada inicialmente para as microemulsões foi de: 50% (v/v) de amostra (nafta ou condensado de petróleo), 20% (v/v) de ácido fórmico (precursor orgânico) e o volume completado a 2,0 mL com propan-1-ol ou butan-1-ol. A quantidade de precursor orgânico utilizada foi de 20% (v/v) de ácido fórmico, baseada em trabalhos publicados na literatura<sup>57,68,70,75</sup>, que frequentemente sugerem a utilização de ácidos orgânicos de baixo peso molecular como precursor orgânico; porém este valor inicial escolhido foi maior do que os utilizados normalmente nos trabalhos publicados, pois esta quantidade adicionada seria posteriormente otimizada, se necessário. Optou-se pela utilização deste precursor orgânico devido ao fato de ser o mais utilizado nos trabalhos de PVG. É relatado que este ácido apresenta uma rápida decomposição sob efeito da radiação UV, que leva à formação de espécies redutoras mais facilmente, utilizando menores tempos de exposição à radiação UV<sup>75,87</sup>. Foram realizados ensaios com a adição de 200 ng de Hg, proveniente de um padrão inorgânico aquoso, à microemulsão da amostra; a quantidade de padrão aquoso adicionado não ultrapassou 2% em volume. Foram realizados também ensaios nos quais não foi adicionado ácido fórmico e não foi aplicada a radiação UV. Os sinais de absorvância obtidos para as microemulsões de nafta enriquecidas com 200 ng Hg são apresentados na Fig.14.

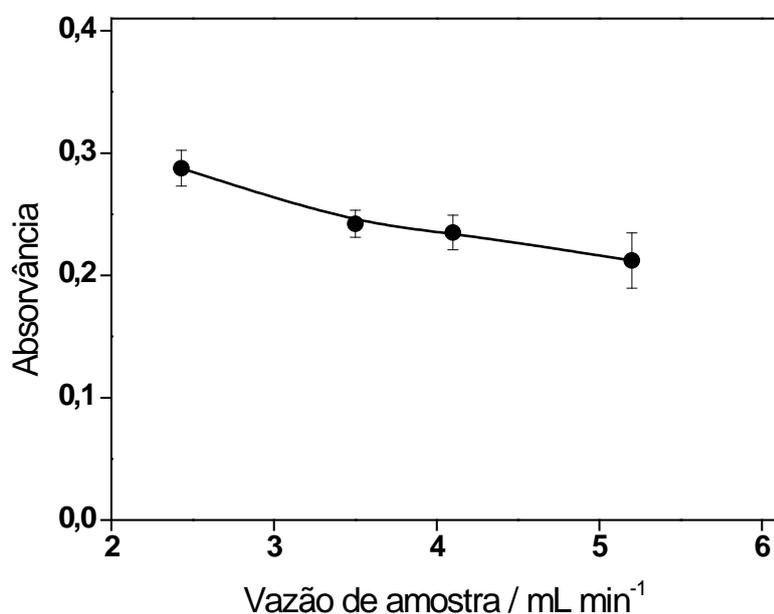


**Figura 14.** Influência de precursores orgânicos sobre o sinal de absorvância de 200 ng Hg adicionados a uma microemulsão de nafta. Em todas as microemulsões foram utilizadas 50% (v/v) de nafta e os seguintes reagentes em % (v/v): A) 30% propan-1-ol + 20% ácido fórmico; B) 30% butan-1-ol + 20% ácido fórmico; C) 50% propan-1-ol; D) 50% butan-1-ol; E) 50% propan-1-ol (medida realizada sem radiação UV). Volume total de microemulsão: 2,0 mL.

De acordo com a Fig. 14, se observa que, sem a adição de ácido fórmico (testes C e D), houve um aumento no sinal de absorvância obtido, o que direcionou os ensaios seguintes para a não utilização de ácido fórmico nas microemulsões. Após esta conclusão passou-se a utilizar apenas propan-1-ol como precursor orgânico, o que foi vantajoso, pois simplificou o sistema, já que esse reagente é o mesmo usado no preparo da microemulsão. Deve-se ressaltar que também é possível a utilização de butan-1-ol com resultados bem próximos. Na literatura, já havia sido relatada a utilização de alcoóis como precursores orgânicos para geração fotoquímica de vapor. Como já esperado, não foi observado nenhum sinal de absorvância sem a utilização da radiação UV (teste E).

### 5.2.3 Otimização dos parâmetros instrumentais

A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada utilizando-se uma microemulsão de nafta (amostra N-02) enriquecida com 200 ng de Hg. O primeiro parâmetro instrumental a ser otimizado foi a vazão de amostra. Através do controle da vazão da bomba peristáltica foi possível controlar a vazão de amostra e, por consequência, o tempo de interação entre a amostra aspirada e a radiação UV proveniente da lâmpada, sendo que, quanto maior a vazão empregada menor seria a interação entre o analito e a radiação UV. Foram testadas quatro vazões desde 2,5 até 5,2 mL min<sup>-1</sup>, conforme pode ser visto na Figura 15.

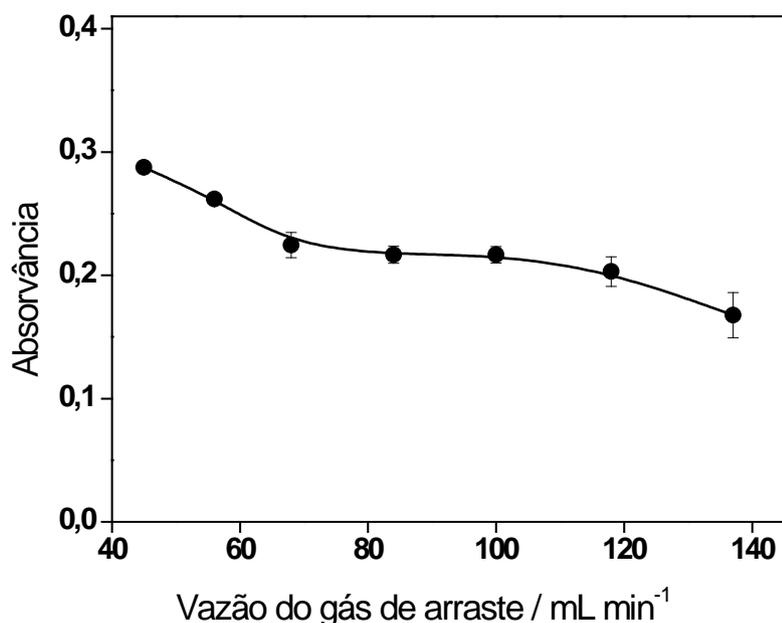


**Figura 15.** Efeito da vazão de amostra sobre o sinal de absorvância de 200 ng Hg adicionado a uma amostra de nafta. Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol.

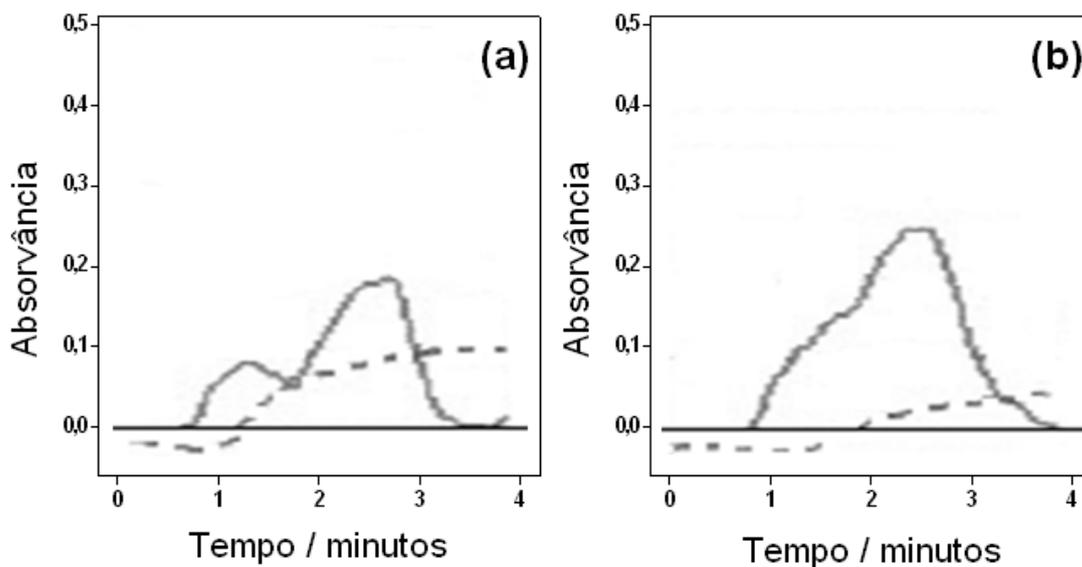
Através da Figura 15, observa-se um aumento no sinal de absorvância quando foram empregadas vazões menores na bomba peristáltica, o que está diretamente relacionado ao maior tempo de exposição da amostra com a radiação UV, devido à menor velocidade. Nos ensaios seguintes, optou-se pela utilização da vazão de 3,5 ml

$\text{min}^{-1}$  ao invés da vazão de  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ , no qual se obteve maiores sinais; isto devido ao fato de o tempo total de análise na condição de  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$  ser demasiadamente longo (maior do que 8 minutos); com a utilização da vazão de  $3,5 \text{ mL min}^{-1}$  o tempo de análise foi de 4 minutos.

Após a otimização da vazão de amostra, foi realizada a otimização da vazão de gás de arraste empregada (nitrogênio); foram testadas vazões desde o menor fluxo possível de ser utilizado no fluxômetro ( $45 \text{ mL min}^{-1}$ ) até  $138 \text{ mL min}^{-1}$ . Utilizou-se a vazão de  $56 \text{ mL min}^{-1}$ , para auxiliar na condução do vapor fotoquímico obtido para a célula de quartzo. Na Figura 16, pode-se observar que os valores obtidos na condição de  $45 \text{ mL min}^{-1}$  foram um pouco maiores, porém os respectivos picos não se apresentaram tão simétricos como os picos obtidos com a vazão de  $56 \text{ mL min}^{-1}$ . Na Figura 17, podem ser observados os perfis dos sinais de absorvância em duas vazões de gás de arraste diferentes.



**Figura 16.** Efeito da vazão do gás de arraste (nitrogênio) sobre o sinal de absorvância de  $200 \text{ ng Hg}$  adicionados a uma amostra de nafta. Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol.



**Figura 17.** Sinais de absorvância obtidos para 200 ng Hg adicionados a uma amostra de nafta (N-02). Vazão de gás de arraste: (a) 100 mL min<sup>-1</sup>; (b) 56 mL min<sup>-1</sup>. Composição da microemulsão: 50% (v/v) nafta, 2% (v/v) água e 48% (v/v) propan-1-ol. Linha cheia: sinal de absorvância, Linha tracejada: sinal de fundo.

#### 5.2.4 Curvas analíticas

Após a determinação dos parâmetros instrumentais, foram obtidas curvas analíticas com soluções padrão de Hg inorgânico e orgânico. As curvas analíticas foram preparadas utilizando-se apenas propan-1-ol e variando a massa de Hg adicionada de 0,0 a 200 ng, resultando em uma faixa de concentração de 0,0 a 100 µg L<sup>-1</sup> de Hg, sendo todas as medidas baseadas em 2,0 mL de microemulsão. Foram realizadas medidas dos padrões em triplicatas. As curvas analíticas obtidas estão na Tabela XI.

Analisando-se as sensibilidades obtidas com as diferentes curvas, se observa que quando foi utilizada a leitura em altura de pico, as curvas apresentaram sensibilidades semelhantes, já a avaliação da sensibilidade pela área apresentou diferença bastante pronunciada, apesar de ter apresentado sensibilidade muito maior.

**Tabela XI.** Curvas analíticas para Hg obtidas por PVG-QT AAS.

<b>Padrão de Hg</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Regressão linear</b>	<b>R</b>
Inorgânico	Área	$A = 0,1070m + 0,0828$	0,9975
	Altura	$A = 0,0015m - 0,0038$	0,9971
Orgânico	Área	$A = 0,1752m + 0,6616$	0,9980
	Altura	$A = 0,0017m + 0,0095$	0,9975

### 5.2.5 Parâmetros de mérito

Na tabela XII, estão apresentados os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e massa característica ( $m_0$ ), obtidos através da avaliação da altura dos picos. Os parâmetros de mérito obtidos a partir das áreas dos picos apresentaram valores menores, mesmo a sensibilidade em área sendo maior do que a sensibilidade obtida em altura. Este fato é provavelmente devido ao maior desvio padrão obtido em área do que em altura. Devido a esta observação, para a avaliação dos sinais foi adotada a utilização das alturas dos sinais de absorvância, para todas as medidas.

**Tabela XII.** Parâmetros de mérito para Hg utilizando-se PVG-QT AAS.

Forma química de mercúrio	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )*	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )*	$m_0$ (ng)	Precisão (%)
Hg inorgânico	0,6	2,1	2,4	1 - 8
Hg orgânico	0,5	1,8	2,0	

\* Calculado para um volume de 1,0 mL de amostra na microemulsão, resultados obtidos avaliando-se altura de pico.

Os parâmetros de mérito obtidos não apresentaram diferenças significativas para a calibração realizada com as diferentes formas de Hg testadas (inorgânica e orgânica). Este resultado sugere não haver diferença na geração fotoquímica das diferentes formas de Hg.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os poucos trabalhos encontrados na literatura para a determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo demonstrou que: os LDs obtidos neste trabalho foram melhores do que os resultados obtidos por GF AAS por Ceccarelli *et al.* ( $32 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e similares aos valores obtidos por Santos *et al.* utilizando pré-concentração por múltiplas injeções no GF AAS ( $0,78 \mu\text{g L}^{-1}$ ); porém os LDs obtidos por Kumar *et al.* com ICP-MS ( $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ ), realizando uma análise semi-quantitativa, foram melhores, como esperado já que essa técnica tem sensibilidade muito maior do que a AAS.

Em relação aos resultados obtidos especificamente por PVG para determinação de Hg em outros tipos de amostra, Vieira *et al.*<sup>59</sup> obtiveram LDs de  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  (LD instrumental) e  $6 \text{ ng g}^{-1}$  para amostras biológicas. Madden e Fitzgerald obtiveram valores de  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$  para padrões aquosos por GF AAS utilizando Pd como modificador químico. Hou *et al.* e Li *et al.*, utilizando espectrometria de fluorescência atômica (AFS), obtiveram LDs de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  para amostras biológicas e  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  para amostras de vinhos e licores, respectivamente.

A eficiência de geração foi estimada através da comparação da resposta obtida por meio da geração química convencional de Hg em solução padrão aquosa, com o redutor  $\text{NaBH}_4$  ( $y = 0,0023x + 0,0015$ ,  $R = 0,9987$ ) e os resultados obtidos pela geração fotoquímica de vapor a partir das microemulsões ( $y = 0,0015m - 0,0038$ ,  $R = 0,9971$ ). A comparação foi realizada por meio da comparação das sensibilidades obtidas pelas curvas analíticas de cada método. Considerando-se a geração convencional apresentando uma eficiência de 100%, a geração fotoquímica em microemulsões apresentou uma eficiência de aproximadamente 70%.

#### 5.2.6 Análise de nafta e condensado de petróleo e testes de recuperação

Após a otimização e a obtenção dos parâmetros de mérito do método desenvolvido, foram analisadas três amostras de nafta e cinco amostras de condensado de petróleo. Devido à inexistência de materiais de referência certificados de Hg para

nafta e condensado de petróleo, ou em uma matriz apropriada, como xileno, tolueno ou óleos leves, foram realizados ensaios de recuperação. Além disso, não foi encontrado nenhum método para determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo disponível, que pudesse ser utilizado como método comparativo. Procedimentos de decomposição são particularmente difíceis de ser aplicados devido à natureza volátil, tanto do Hg, como da amostra, e podem levar a uma significativa perda do analito.

Para os testes de recuperação foram adicionadas diferentes quantidades do padrão de Hg inorgânico e orgânico a uma amostra de nafta e duas amostras de condensado. Os resultados podem ser visualizados na Tabela XIII.

**Tabela XIII.** Determinação de Hg em amostras de nafta e condensado de petróleo por PVG-QT AAS e testes de recuperação\*.

Amostra	Teor de Hg ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Enriquecimento com Hg	Hg adicionado (ng)	Recuperação (%)
N- 01	< 0,6	---	---	---
N-02	< 0,6	Inorgânico	100	100 $\pm$ 4
			200	110 $\pm$ 3
		Orgânico	100	104 $\pm$ 9
			200	101 $\pm$ 1
N-03	< 0,6	---	---	---
CP-01	76 $\pm$ 1	---	---	---
CP-02	78 $\pm$ 1	---	---	---
CP-03	105 $\pm$ 5	---	---	---
CP-04	< 0,6	Inorgânico	100	92 $\pm$ 2
			200	96 $\pm$ 4
		Orgânico	100	113 $\pm$ 5
			200	109 $\pm$ 3
CP-05	< 0,6	Inorgânico	100	101 $\pm$ 3
			200	96 $\pm$ 3
		Orgânico	100	102 $\pm$ 3
			200	99 $\pm$ 4

\*Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

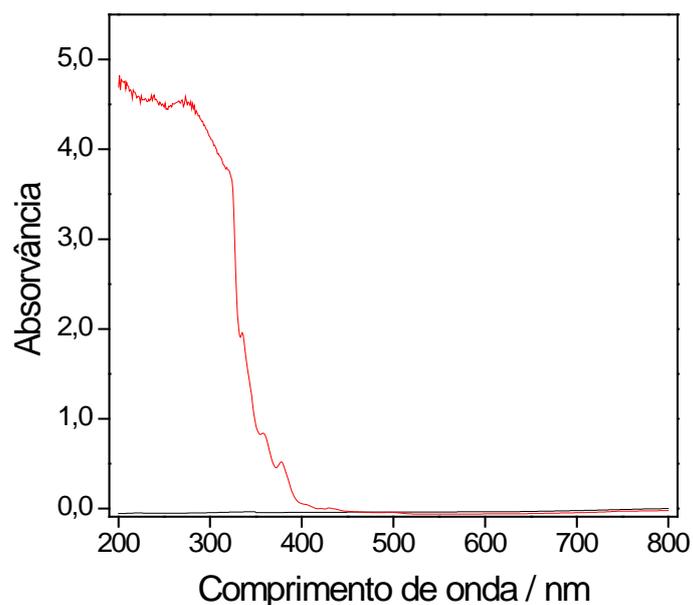
Nas amostras de nafta não foram encontradas concentrações acima dos limites de detecção citados anteriormente. Em relação às amostras de condensado de petróleo, três amostras apresentaram concentrações de Hg, acima do LQ. Estes resultados são concordantes com os aspectos discutidos na introdução, que relata uma maior concentração de metais no condensado de petróleo por se tratar de uma fração mais pesada do que a nafta.

Os valores obtidos nos testes de recuperação foram bastante satisfatórios, tanto para os padrões inorgânicos, quanto para os padrões orgânicos adicionados às microemulsões; esses resultados indicam também que as amostras de nafta e condensado de petróleo não interferiram no sinal do padrão adicionado.

### **5.3 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM GASOLINA POR PVG-GF AAS**

#### **5.3.1 Reatores fotoquímicos**

As amostras de gasolina apresentam uma forte absorção de radiação na região de 254,7 nm, que é a mesma região de emissão das lâmpadas do Hg utilizadas no reator fotoquímico. No espectro apresentado na Figura 18 pode-se observar esta absorção. Por essa razão, foram escolhidos dois modelos de reatores que apresentassem uma eficiente irradiação das amostras. O primeiro reator investigado promovia a irradiação da solução por meio da formação de um filme fino da solução (Fig. 4) e o segundo reator pela passagem da solução pelo interior da lâmpada (Fig. 5).



**Figura 18.** Espectro de absorção no UV-Vis de uma amostra de gasolina (G-01).

A proposta inicial do trabalho foi a de se utilizar o analisador de Hg com sistema de amalgamação para pré-concentrar os analitos provenientes do reator fotoquímico de filme fino. Por meio da pré-concentração na coluna de ouro seria possível se obter melhores limites de detecção. Os resultados iniciais obtidos com o reator fotoquímico de filme fino foram bastante satisfatórios.

Estudos iniciais com microemulsões compostas de 10% (v/v) de ácido fórmico, 2% (v/v) água (contendo padrão inorgânico de Hg) e 88 % (v/v) de propan-2-ol, apresentaram uma boa linearidade ( $y = 0,129x + 0,137$ ,  $R = 0,9949$ ), com LD de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e massa característica de 9,0 ng de Hg.

Porém, quando se investigou o método para amostras reais de gasolina na forma de microemulsão, utilizando-se 50 % (v/v) de gasolina, 10 % (v/v) de ácido fórmico e 40 % (v/v) de propan-2-ol, observou-se que após algumas medidas, ocorria a desativação da coluna de ouro devido aos vapores de gasolina que eram carregados junto com os compostos voláteis gerados, o que levou à substituição do sistema de detecção pelo forno de grafite. Com a utilização do reator de filme fino com o forno de grafite, os primeiros resultados foram satisfatórios, sendo observada uma eficiente

coleta do Hg proveniente do reator fotoquímico de filme fino. Porém, devido ao sistema de exaustão do laboratório que estava sendo utilizado, não ser eficiente para realizar a purga do ozônio proveniente do reator de filme fino, mesmo com a constante passagem de nitrogênio ao redor do reator, foi necessário à substituição pelo segundo reator, no qual a solução passa por dentro da lâmpada de UV (Figura 7, seção 4.1.3).

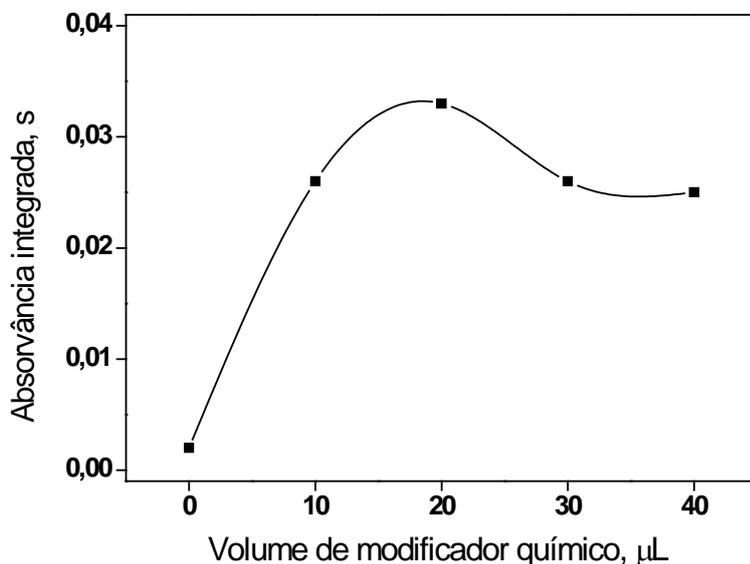
Com a utilização do reator no qual a solução passava por um tubo inserido dentro da lâmpada, foi possível a formação dos compostos voláteis de Hg com eficiência semelhante à do reator fotoquímico de filme fino. Os compostos voláteis formados foram pré-concentrados no tubo de grafite do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. Este reator não apresentou formação de ozônio tão acentuada como o reator fotoquímico de filme fino devido ao melhor isolamento deste. O isolamento foi realizado apenas com papel de alumínio que cobria toda a extensão do reator. A seguir serão discutidos os resultados obtidos com este reator.

### 5.3.2 Otimização dos parâmetros instrumentais

Para a realização da otimização dos parâmetros instrumentais foi utilizada uma microemulsão de gasolina enriquecida com 10 ng Hg (Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol). Foi utilizada inicialmente uma quantidade de 10  $\mu\text{L}$  de solução de modificador químico convencional ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  Pd), que foi previamente seco na plataforma a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 s; a quantidade de modificador adicionada à plataforma também foi otimizada, após a otimização da temperatura de coleta.

A primeira variável a ser otimizada foi a temperatura de coleta para Hg no forno de grafite. Foram testadas temperaturas de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os melhores resultados foram obtidos utilizando temperatura de coleta de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , os sinais de absorvância passaram a diminuir, não apresentando mais sinal na condição de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Segundo Sturgeon *et al.*<sup>95</sup>, a temperatura utilizada no forno de grafite para a coleta de analitos provenientes de processos de geração de vapor químico, utilizando modificador químico, deve ser otimizada para cada analito, pois cada elemento apresenta um comportamento diferente sob influência da temperatura da etapa de coleta.

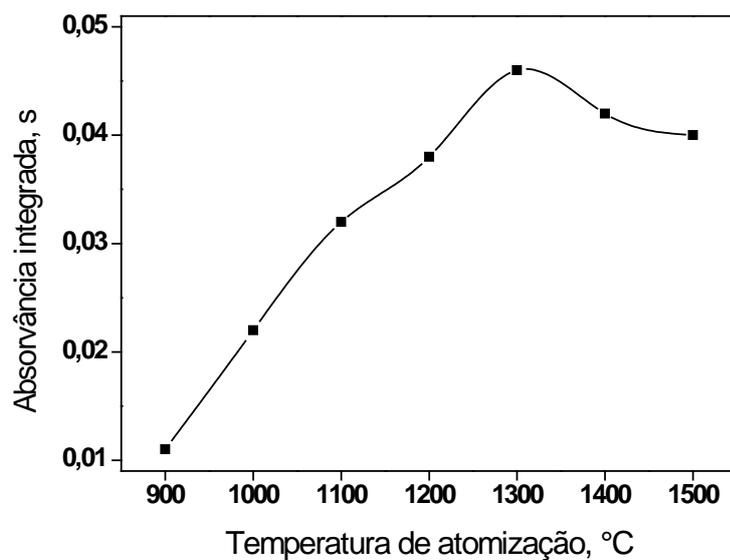
A quantidade de modificador químico convencional adicionada à plataforma também foi otimizada, sendo que 20  $\mu\text{L}$  da solução de modificador 5  $\text{mg L}^{-1}$  de paládio foi suficiente para estabilizar o Hg, conforme demonstrado na Figura 19.



**Figura 19.** Otimização do volume de modificador químico (5  $\text{mg L}^{-1}$  Pd) para 10  $\text{ng Hg}$  adicionado à microemulsão de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.

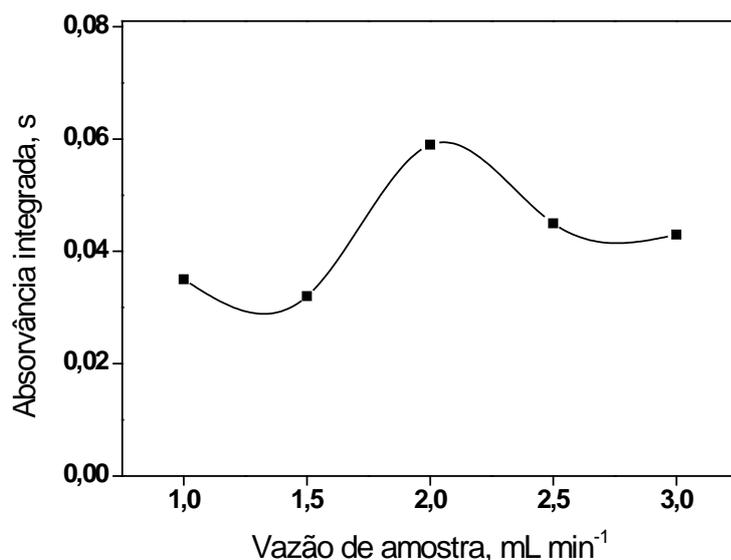
No trabalho desenvolvido por Madden e Fitzgerald para a determinação de Hg proveniente de geração fotoquímica a partir de soluções aquosas e posterior coleta no forno de grafite, também foi empregado a utilização de paládio como modificador químico, sendo que neste trabalho foi utilizado um volume de 5  $\mu\text{L}$  de uma solução de 10  $\text{mg L}^{-1}$ .

Na Figura 20, está representada a curva de atomização obtida para Hg proveniente do reator fotoquímico. Foi escolhida uma temperatura de 1300  $^{\circ}\text{C}$  como temperatura de atomização. Foi escolhida esta temperatura por terem apresentados os maiores valores de sinais analíticos e formato de picos mais simétricos.



**Figura 20.** Curva de atomização obtida para 10 ng Hg adicionados à microemulsão de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.

A vazão empregada para bombear as amostras para o reator fotoquímico foi otimizada. Através da Figura 21, pode-se verificar que, com a utilização de uma vazão de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , obteve-se os maiores valores para os sinais analíticos, demonstrando ser nesta vazão a melhor condição obtida neste sistema testado.



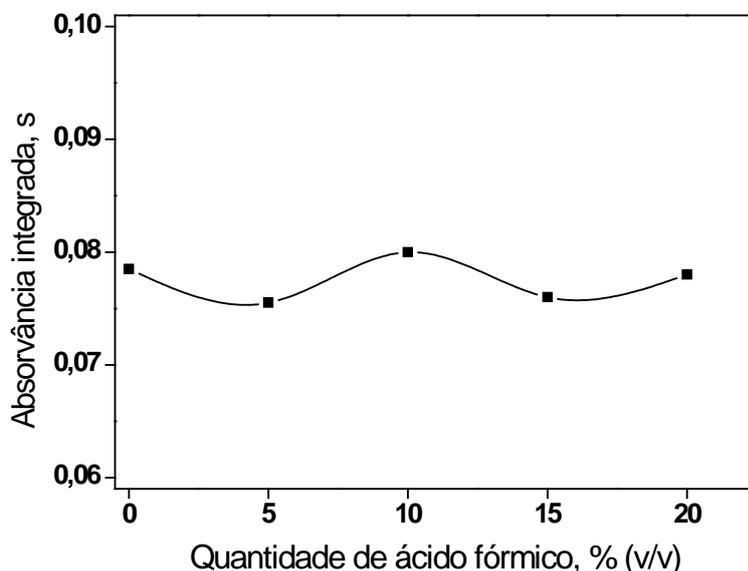
**Figura 21.** Efeito da vazão de amostra sobre o sinal de absorvância de 10 ng Hg adicionado a uma amostra de gasolina. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 10% (v/v) ácido fórmico e 38% (v/v) propan-2-ol.

A vazão de gás de arraste (argônio) foi otimizada, sendo realizados ensaios na faixa de 50 mL min<sup>-1</sup> até 130 mL min<sup>-1</sup> de gás de arraste. Com a vazão de 112 mL min<sup>-1</sup> de argônio foram obtidos os maiores valores de sinal analítico.

### 5.3.3 Composição das microemulsões de gasolina

A composição das microemulsões foi otimizada, de modo a verificar a necessidade de adição de algum precursor orgânico. Foram realizados ensaios com microemulsões contendo 50% (v/v) de gasolina enriquecida com 10 ng de Hg, a quantidade de precursor orgânico (ácido fórmico) sendo variada de 0 a 20% (v/v) e o volume completado com propan-2-ol. Na Figura 22, é possível verificar que não houve a necessidade de adição de ácido fórmico devido a pouca variação obtida para os sinais correspondentes entre as diferentes proporções testadas. O que se pode concluir é que o próprio solvente propan-2-ol pode agir como o precursor orgânico necessário para a

formação dos compostos voláteis, como foi observado anteriormente em relação ao propan-1-ol, na determinação de Hg em nafta e condensado de petróleo.



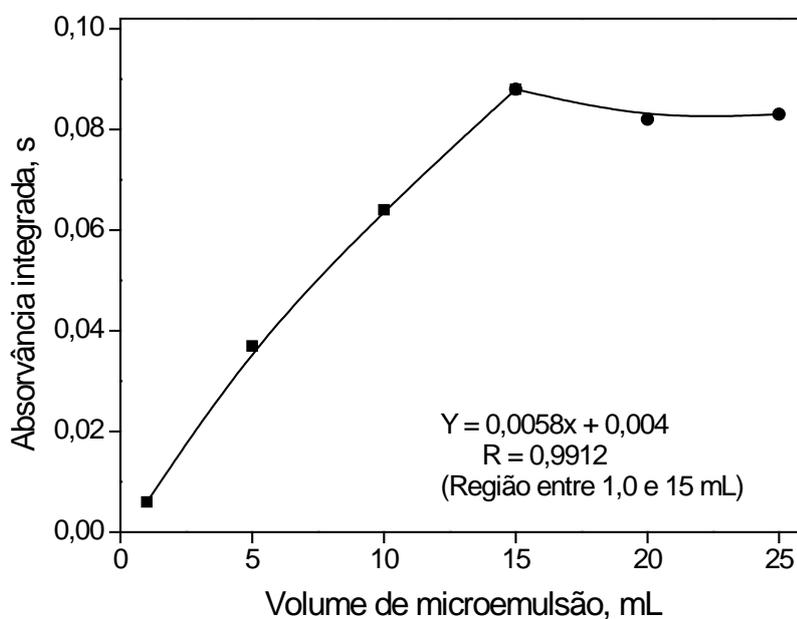
**Figura 22.** Efeito da quantidade de ácido fórmico adicionada às microemulsões de gasolina para o sinal analítico de 10 ng Hg. Composição da microemulsão: 50% (v/v) gasolina, 2% (v/v) água, 0,0 – 20% (v/v) ácido fórmico e 28 – 48% (v/v) propan-2-ol.

A quantidade de propan-2-ol que era necessária ser adicionada às microemulsões de gasolina também foi otimizada. Foram realizados ensaios e se verificou que, com a adição de 30% (v/v) de propan-2-ol, já era suficiente para gerar os compostos voláteis do analito adicionado às amostras. Nos ensaios seguintes, passou-se a utilizar esta proporção de 30% (v/v) de propan-2-ol nas microemulsões.

#### 5.3.4 Linearidade e pré-concentração

Para verificar a quantidade máxima de analito que podia ser pré-concentrada a partir de uma solução de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg em propan-2-ol, foi realizado um estudo no qual foram bombeados diferentes volumes deste padrão. Com o aumento do volume de padrão aspirado o sinal analítico para Hg aumentou linearmente até cerca de 25 mL de solução, o que seria equivalente a 25 ng de massa de Hg.

O mesmo estudo foi realizado com diferentes volumes de uma microemulsão enriquecida com  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg. Foi observado um comportamento praticamente linear até 15 mL, o que pode ser avaliado pelo fator de correlação obtido ( $R=0,9941$ ). Após este volume, o sinal obtido já não se apresentava linear. Este comportamento está representado na Figura 23. Esta observação sugere que o Hg proveniente de volumes de até 15 mL de microemulsão possa ser pré-concentrado. Após 15 mL, os valores de absorvância não se apresentaram mais lineares, indicando que possivelmente pode ter ocorrido uma saturação do modificador químico com o Hg proveniente da solução ou até mesmo envenenamento do modificador com os vapores de gasolina.



**Figura 23.** Estudo da linearidade de resposta em função do volume de uma microemulsão com concentração de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg.

### 5.3.5 Comparação entre a geração de diferentes espécies de Hg

Em uma determinada amostra, diferentes espécies químicas de um mesmo analito podem estar presentes. Pode-se ter tanto a presença de espécies inorgânicas,

quanto orgânicas. Para verificar se existe diferença entre os sinais das diferentes espécies químicas do analito, foram realizadas curvas analíticas com padrão inorgânico (cloreto de mercúrio) e padrão orgânico (cloreto de metilmercúrio). Foram comparados os valores de sensibilidade obtidos para as duas curvas. Não houve diferença significativa entre as sensibilidades obtidas para o padrão inorgânico ( $y = 0,0081x + 0,0014$ ) e o padrão orgânico ( $y = 0,0082x + 0,0001$ ).

### 5.3.6 Eficiência de geração fotoquímica de vapor

Foi realizado um estudo para verificar a eficiência da geração fotoquímica de vapor em relação à geração química de vapor convencional. Neste estudo foi realizada a comparação entre as sensibilidades obtidas pelas curvas analíticas de Hg para as duas técnicas. Em relação à geração convencional de vapor foi construída uma curva analítica com soluções padrão aquosas, utilizado  $\text{NaBH}_4$  como redutor ( $y = 0,01348x - 0,006$ ,  $R = 0,9938$ ). A geração química convencional foi considerada como apresentando uma eficiência de geração de 100%. A comparação demonstrou que a eficiência obtida pela geração fotoquímica de vapor para microemulsões de gasolina foi de cerca de 60%.

### 5.3.7 Parâmetros de mérito

Após a otimização das condições experimentais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, do método de preparo de amostra e das condições do reator fotoquímico, foram realizadas curvas analíticas para se obter os parâmetros de mérito do método desenvolvido. Para obtenção dos parâmetros de mérito, foram avaliados os valores de área dos sinais obtidos. Na tabela XIV, estão apresentados os parâmetros obtidos.

**Tabela XIV.** Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Hg em amostras de gasolina por PVG-GF AAS.

Parâmetro	Hg
Regressão linear	$A = 0,0081m(\text{ng}) + 0,0014$
R	0,9991
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,3
$m_0$ (ng)	0,6
Precisão (%)	7 - 8

Os valores de limite de detecção obtidos neste trabalho são semelhantes aos valores reportados para determinação de Hg em amostras de gasolina por Brandão *et al.* (por CV-AAS), Conaway *et al.*<sup>53</sup> (por CV-AFS) e Torres *et al.*<sup>35</sup> (por GF AAS). Somente os limites de detecção obtidos por Liang *et al.* utilizando extração com solvente orgânico e CV-AFS foram melhores, apresentando valor de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg.

#### 5.3.8 Análise de amostras de gasolina e testes de recuperação

Foram analisadas três amostras de gasolina comercial. Foram preparadas microemulsões das amostras com a seguinte proporção: 66% (v/v) de amostra (gasolina) e 33% (v/v) propan-2-ol. Foi utilizado um volume de 15 mL de microemulsão para cada ensaio. Foram também realizados testes de recuperação, no qual microemulsões foram enriquecidas com 15 ng de Hg. Os resultados estão apresentados na tabela XV, como os resultados obtidos foram menores do que o LQ do método obtido, não foram colocados os respectivos desvios-padrão das medidas.

**Tabela XV.** Determinação de Hg e testes de recuperação em gasolina por

PVG-GF AAS.

Amostra	Concentração de Hg <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação <sup>b</sup> (%)
G-01	0,1	95 $\pm$ 5
G-02	0,1	99 $\pm$ 11
G-03	0,2	90 $\pm$ 7

<sup>a</sup>n=3 (média); <sup>b</sup>Realizados com 15 ng Hg, adicionados às microemulsões (n=3).

Foram preparadas microemulsões das amostras analisadas por um período de seis dias consecutivos e o sinal analítico para Hg se apresentou estável por este período, o que indica que não houve adsorção de Hg nas paredes dos frascos e nem mesmo a perda de analito por volatilização. As concentrações de Hg em gasolina encontradas neste trabalho foram semelhantes aos encontrados em outros trabalhos publicados na literatura. Brandão *et al.*<sup>54</sup> obtiveram valores inferiores a  $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg para amostras de gasolina da cidade do Rio de Janeiro, utilizando procedimentos baseados em pré-concentração em coluna de ouro, seguida pela determinação por CV-AAS. Liang *et al.* obtiveram valores de cerca de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg para várias amostras, obtido por extração com solventes e determinação por CV-AFS. Conaway *et al.* obtiveram valores entre  $0,08$  e  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg em amostras de gasolina da baía de São Francisco/EUA. No trabalho desenvolvido por Torres *et al.*, com a diluição das amostras em etanol e após pré-concentração em coluna de ouro, sendo a determinação realizada por GF AAS obteve-se valores entre  $0,4$  e  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg para amostras de gasolina da cidade de Florianópolis.

Não existe até o momento legislação quanto a quantidade de Hg permitida em gasolina. Porém, por meio dos resultados obtidos e dos resultados relatados na literatura

se percebe ser necessário que limites sejam estabelecidos de modo a evitar ou diminuir a liberação de Hg para o meio ambiente.

## **6 CONCLUSÕES**

### **6.1 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E CÁDMIO EM PETRÓLEO**

O método desenvolvido neste trabalho forneceu resultados exatos e precisos para a determinação de arsênio e cádmio em amostras de petróleo. A possibilidade do uso de calibração com padrões aquosos, utilizando o modificador convencional Pd+Mg e de mínima manipulação das amostras faz deste um procedimento perfeitamente adequado para aplicações de rotina. A análise de petróleo por DS-GF AAS tem a vantagem de fornecer resultados rápidos, com uma mínima preparação da amostra para a análise; apenas uma prévia etapa de homogeneização das amostras. O uso de solventes orgânicos e outros reagentes puderam ser evitados, o que pode ser considerado uma contribuição para a química verde. A validação do método desenvolvido com a utilização de material de referência certificado, decomposição das amostras ou testes de recuperação mostrou-se adequada para avaliar os resultados obtidos. Por meio dos resultados obtidos pode-se esperar que esta técnica possa ser aplicada para a determinação de outros elementos-traço em petróleo ainda não estudados, principalmente por razões econômicas ou ambientais.

### **6.2 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM NAFTA E CONDENSADO DE PETRÓLEO**

O reator fotoquímico construído para a determinação de Hg em microemulsões de nafta e condensado de petróleo apresentou um bom desempenho, o que pode ser avaliado através das curvas analíticas e dos parâmetros de mérito obtidos. Com o percurso analítico no formato de espiral foi possível promover uma melhor interação

das soluções com a radiação UV proveniente da lâmpada. Não foi necessária a adição de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como geralmente mencionado na literatura. A diminuição do volume interno do separador gás-líquido levou a uma separação mais eficiente dos compostos voláteis formados da microemulsão. A avaliação dos sinais analíticos obtidos em altura de pico foi mais adequada para avaliação dos resultados obtidos devido aos valores de desvio padrão obtidos serem menores do que os desvios obtidos em área de pico, o que levou a avaliação dos ensaios exclusivamente em altura dos picos. Diferentes amostras de nafta e condensado de petróleo foram analisadas, sendo a precisão e exatidão dos resultados obtidos nas determinações avaliados por testes de recuperação. Um importante aspecto deste trabalho foi a possibilidade de geração fotoquímica de analitos diretamente a partir de microemulsões e não haver diferença de geração entre as diferentes espécies do analito (inorgânico e orgânico).

### **6.3 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM GASOLINA**

O método desenvolvido para a determinação de Hg nas amostras de gasolina apresentou-se bastante simples, rápido e de baixo custo operacional. A determinação de Hg nas amostras de gasolina pode ser realizada apenas com a formação de microemulsões das amostras com propan-2-ol. Embora o reator de filme fino tenha apresentado bons resultados, foi necessária sua substituição devido ao sistema de exaustão do laboratório não ser eficiente para remover o ozônio formado. A utilização do reator por onde a solução passava por dentro do reator foi bastante eficiente para a formação dos compostos voláteis do analito. Com a utilização de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite foi possível a pré-concentração do analito no forno de grafite utilizando-se modificador químico convencional de Pd. Os resultados obtidos sugerem que outras amostras de petróleo e derivados também possam ser analisadas pelo mesmo procedimento desenvolvido neste trabalho.

Todos os métodos desenvolvidos neste trabalho foram simples, rápidos e práticos, podendo ser indicados para análises de rotina.

Um importante aspecto geral obtido pelo trabalho foi a eliminação de procedimentos de digestão para realizar as determinações, que são particularmente difíceis de serem aplicados a amostras voláteis como nafta e gasolina assim como para analitos voláteis como no caso do Hg e As. Além disso, o uso reduzido de quantidades de reagentes contribuiu para a “química verde”.

## **7 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DESTE TRABALHO**

Como possíveis sugestões de continuidade deste trabalho podem citar-se:

- Determinação de outros elementos-traço em amostras de petróleo ou de seus derivados por DS-GF AAS;
- Avaliação do uso de outros modificadores permanentes na determinação de elementos-traço em amostras de petróleo ou de seus derivados por DS-GF AAS;
- Utilização de politetrafluoretileno (PTFE) como percurso analítico ao redor do reator fotoquímico para determinação de Hg em amostras de petróleo e derivados;
- Aplicação dos métodos desenvolvidos na determinação de outros analitos normalmente determinados pela técnica convencional de geração de vapor químico (como As, Sb, Cd, Sn e Pb) e também na determinação de outros metais de interesse aos quais a geração fotoquímica de vapor possa ser aplicada (Ni, Cu, Co e Fe);
- Investigação da possibilidade de análise de outros derivados de petróleo pelos mesmos métodos de análise desenvolvidos neste trabalho;
- Investigação sobre a utilização de modificador químico permanente para determinação de Hg por PVG-GF AAS.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Lewan, M.D.; Maynard, J.B.; *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1982**, 46, 2547.
- [2] <http://www.eia.gov> (U.S. Energy Information and Administration) acessado em janeiro de 2013.
- [3] Caumette, G.; Lienemann, C.; Merdrignac, I.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 8, 263.
- [4] Korn, M.G.A.; Santos, D.S.S.; Welz, B.; Vale, M.G.R.; Teixeira, A.P.; Lima, D.C.; Ferreira, S.L.C.; *Talanta* **2007**, 73, 1.
- [5] Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2401.
- [6] Hardaway, C.; Sneddon, J.; Beck, J.N.; *Anal. Lett.* **2004**, 37, 2881.
- [7] Hyne, N.J; Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling and Production. 2. Ed. Tulsa, Oklahoma: Penn Well Publishing, 1995.
- [8] Tissot, B.P.; Welte, D.H; Petroelum Formation and Ocurrence. 2.ed. EUA: Berlin Springer Verlag, 1984.
- [9] Lyons, W.C.; Plisga, G.J; Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering. 2. Ed. EUA: Elsevier, 2005.
- [10] Pandey, S.C.; Ralli, D.K.; Saxena, A.K.; Alamkham, W.K.; *J. Sci. Ind. Res.* **2004**, 63, 276.
- [11] Olsen, S.D.; Werterlund, S.; Visser, R.G.; *Analyst* **1997**, 122, 1229.
- [12] Ontario regulation 535/05: Ethanol in gasoline, Ontario government, Canada, Documento disponível em <http://www.e-laws.gov.on.ca/> acessado em janeiro de 2013.
- [13] <http://www.anp.gov.br> (Agência Nacional do Petróleo), acessado em janeiro de 2013.

- 
- [14] INCHEM, World Health Organization (WHO). Environmental health criteria for arsenic and arsenic compounds. Genova, Suíça, Universal copyright convention, 2001. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>
- [15] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological profile for Cadmium. Atlanta: ATSDR, pp. 347, 1997.
- [16] Plachy, J.; U.S. Cadmium. U.S. Geological Mineral Yearbook, 1999. p 151.
- [17] Morita, M.; Yoshinaga, J.; Edmonds, J.S.; *Pure & Appl. Chem* **1998**, 70(8), 1585.
- [18] Oga, S.; Camargo, M.M.A; Batistuzzo, J.A.O; Fundamentos de Toxicologia. 3ª edição. São Paulo: Atheneu Editora, 2008. p. 677.
- [19] Azevedo, F.A.; Chasim, A.A.M; .Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Atheneu Editora, 2003. p. 554.
- [20] Azevedo, F.A. Toxicologia do mercúrio. São Paulo: Editora RIMa/InterTox, 2003. p.272.
- [21] Damin, I.C.F.; Dessuy, M.B.; Castilhos, T.S.; Silva, M.M.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; Katskov, D.A.; *Spectrochim. Acta. Part B* **2009**, 64, 530.
- [22] Silva, I.A.; Campos, R.C.; Curtius, A.J.; Sella, S.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 749.
- [23] Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, third ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [24] Hwang, J.D.; Horton, M.; Leong, D.; *J. ASTM Int.* **2005**, 2, 10.
- [25] Šebor, G.; Lang, I.; Kolihoiva, D.; Weisser, O.; *Analyst* **1982**, 107, 1350.
- [26] Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Luna, A.S.; Castro, E.V.R.; Jesus, H.C.; *Anal. Bioanal. Chem* **2006**, 385, 1562.
- [27] Becker, E.; Rampazzo, R.T.; Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Silva, M.M.; Welz, B.; Katskov, D.A.; *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, 66, 345.

- 
- [28] Reboucas, M.V.; Domingos, D.; Santos, A.S.O.; Sampaio, L.; *Fuel Processing Tech* **2010**, 91, 1702.
- [29] Turunen, M.; Peräniemi, S.; Ahlgren, M.; Westerholm, H.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 311, 85.
- [30] Bloom, N.S.; Parker, J.; Van der Geest E.; Howard, C.; VII Congress on mercury as a global pollutant: Abstracts CD-Rom Ljubliana, Slovenia, 2004.
- [31] Liang, L.; Horvart, M.; Danilchik, P.; *Sci. Total Environ.* **1996**, 187, 57.
- [32] Heyward, M.P.; Hurle, R.L.; Sauerhammer, B.; *Anal. Commun.* **1997**, 34, 279.
- [33] Osborne, S.P.; *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 1044.
- [34] Snell, J.P.; Bjorn, E.; Frech, W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 397.
- [35] Torres, D.P.; Dittert, I.M.; Höhn, H.; Frescura, V.L.A.; Curtius, A.J.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 32.
- [36] Stigter, J.B.; Haan, H.P.M.; Guicherit, R.; Dekkers, C.P.A.; Daane, M.L.; *Environ. Pollut* **2000**, 107, 451.
- [37] Puri, B.K.; Irgolic, K.J.; *Environ. Geochem. Health* **1989**, 11, 95.
- [38] Silva, M.M.; Vale, M.G.R.; Damin, I.C.F.; Dessuy, M.B.; Jesus, A.; *Hydrocarbon world* (Online) **2011**, 6, 54.
- [39] Kumar, S.J.; Gangdharran, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 967.
- [40] Meeravali, N.N.; Kumar, S.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 527.
- [41] Dias, F. S.; Santos, W.N.L.; Costa, A.C.S.; Welz, B.; Vale, M.G.R.; Ferreira, S.L.C.; *Microchim. Acta* **2007**, 158, 321.
- [42] Vale, M.G.R.; Oleszczuk, N., Santos, W.N.L.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, 41, 377.
- [43] Welz, B.; Borges, D.L.G.; Vale, M.G.R.; Heitmann, U.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 2085.

- 
- [44] Nomura, C.S.; Silva, C.S.; Oliveira, P.V.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 104.
- [45] Silva, M.M.; Damin, I.C.F.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; *Talanta* **2007**, 71, 1877.
- [46] Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Castro, E.V.R.; Jesus, H.C.; *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, 62, 962.
- [47] Dittert, I.M.; Silva, J.S.A.; Araujo, R.G.O.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; *Spectrochim. Acta Part B* **2009**, 64, 537.
- [48] Lyra, F.H.; Carneiro, M.T.W.D.; Brandão, G.P.; Pessoa, H.M.; Castro, E.V.R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 1262.
- [49] Polidorio, D.I.; Naozuka, J.; Vieira, E.C.; Oliveira, P.V.; *Anal. Lett.* **2008**, 41, 1555.
- [50] Carnell, P.J.H.; Foster, A.; Gregory, J.; Distribution of mercury in gas processing plants, Reprinted from: *Hydrocarbon Engineering*, **2005**, assessed from: <http://www.jmccatalysts.com/ptd/pdfs-uploaded/Mercury%20matters%20Dec%2005.pdf>
- [51] Santos, W.N.L.; Dias, F.S.; Fernandes, M.S.; Reboucas, M.V.; Pereira, M.G.; Lemos, V.A.; Teixeira, L.S.G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1327.
- [52] Ceccarelli, C.; Picón, A.R.; Paolini, M.; Greaves, E.D.; *Petrol. Sci. Technol.* **2000**, 18, 1055.
- [53] Conaway, C.H.; Mason, R.P.; Steding, D.P.; Flegal, A.R.; *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 101.
- [54] Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Luna, A.S.; *Spectrochim. Acta B.* **2005**, 60, 625.
- [55] Bloom, N.S.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 366, 438.
- [56] Liang, L.; Horvat, M.; Fajon, V.; Prosenč, N.; Li, H.; Pang, P.; *Energy Fuels* **2003**, 17, 1175.
- [57] Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J.; *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2092.
- [58] He, Y.; Hou, X.; Zheng, C.; Sturgeon, R.E.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 769.

- 
- [59] Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J.; Sturgeon, R.E.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 388, 837.
- [60] Han, C.; Zheng, C.; Wang, J.; Cheng, G.; Lv, Y.; Hou, X.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 825.
- [61] Wayne, R. P.; Principles and Applications of Photochemistry, Oxford University Press: Oxford, 1988.
- [62] Cavicchioli, A.; Gutz, I.G.R.; *Química Nova* **2003**, 26, 913.
- [63] Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2401.
- [64] Wang, Q.Q.; Liang, J.; Qiu, J.H.; Huang, B.L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 715.
- [65] Kikuchi, E.; Sakamoto, H.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 4589.
- [66] García, M.; Figueroa, R.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 582.
- [67] Zheng, C.B.; Wu, L.; Ma, Q.; Lv, Y.; Hou, X.D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 514.
- [68] Zheng, C.B.; Li, Y.; He, Y.H.; Ma, Q.; Hou, X.D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 746.
- [69] Li, Y.; Zheng, C.B.; Ma, Q.; Wu, L.; Hu, C.W.; Hou, X.D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 82.
- [70] Han, C.F.; Zheng, C.B.; Wang, J.; Cheng, G.L.; Lv, Y.; Hou, X.D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 825.
- [71] Bendl, R.F.; Madden, J.T., Regan, A.L.; Fitzgerald, N.; *Talanta* **2006**, 68, 1366.
- [72] Yin, Y.M.; Liang, J.; Yang, L.M.; Wang, Q. Q.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 330.

- 
- [73] Yin, Y.G.; Liu, J.F.; He, B.; Gao, E.L.; Jiang, G.B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 822.
- [74] Madden, J.T.; Fitzgerald, N.; *Spectrochim. Acta Part B* **2009**, 64, 925.
- [75] Grinberg, P.; Mester, Z.; Sturgeon, R.E.; Ferretti, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 583.
- [76] Liu, L.; Deng, H.; Wu, L.; Zheng, C.; Hou, X.; *Talanta* **2010**, 80, 1239.
- [77] Zheng, C.; Sturgeon, R.E.; Hou, X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 1452.
- [78] López-Rouco, A.; Stanisz, E.; Matusiewicz, H.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1026.
- [79] Zheng, C.; Yang, L.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.; *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3899.
- [80] Silva, C.S.; Oreste, E.Q.; Nunes, A.M.; Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, 27, 689.
- [81] Deng, H.; Zheng, C.; Liu, L.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, Y.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 277.
- [82] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R.E.; *Microchem. J.* **2010**, 95, 32.
- [83] Zheng, C.; Sturgeon, R.E.; Brophy, C.; Hou, X.; *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3086.
- [84] Zheng, C.; Sturgeon, R.E.; Brophy, C.S.; He, S.; Hou, X.; *Anal. Chem.* **2010**, 82, 2996.
- [85] Gao, Y.; Yang, W.; Zheng, C.; Hou, X.; Wu, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 126.
- [86] Nóbrega, J.A.; Sturgeon, R.E.; Grinberg, P.; Gardner, G.J.; Brophy, C.S.; Garcia, E.E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 2519.
- [87] Hou, X.; Ai, X.; Jiang, X.; Deng, P.; Zheng, C.; Lv, Y.; *Analyst* **2012**, 137, 686.
- [88] Oreste, E.Q.; Jesus, A.; Oliveira, R.M.; Silva, M.M.; Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; *Microchem. J.*, **2012**, DOI 10.1016/j.microc.2012.05.034.

- 
- [89] Cassella, R.J.; Barbosa, B.A.R.S.; Santelli, R.E.; Rangel, A.T.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 66.
- [90] Husáková, L.; Cernohorsky, T.; Srámková, J., Vavrusová, L.; *Food Chemistry* **2007**, 105, 286.
- [91] Kurfürst, U., *Solid sample analysis*, first ed., Springer, Berlin, 1998.
- [92] Jesus, A.; Silva, M.M.; Vale, M.G.R.; *Talanta* **2008**, 74, 1378.
- [93] Grinberg, P.; Sturgeon, R.E.; *Spectrochim. Acta B.* **2009**, 64, 235.
- [94] Ribeiro, A.S.; Vieira, M.A.; Willie, S.; Sturgeon, R.E.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 849.
- [95] Sturgeon, R.E.; Willie, S.N.; Sproule, G.I.; Berman, S.S.; *Spectrochim. Acta B.* **1989**, 7, 667.