



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM  
PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BORRAS OLEOSAS  
POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**JAQUELINE DA SILVA SCHARF**

Florianópolis  
Novembro/2019

**Jaqueline da Silva Scharf**

**AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM  
PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BORRAS OLEOSAS  
POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Prof. Dr. Eduardo S. Chaves**  
**Me. Thebny Thaíse Moro**

Florianópolis  
Novembro/2019

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a Universidade Federal de Santa Catarina pela educação pública, gratuita e de qualidade exemplar, sem a qual não seria possível tanto pelos conhecimentos adquiridos ao longo dos anos de formação, quanto pela estrutura disponibilizada.

Também à minha família pelo apoio, compreensão e carinho em todos os momentos e por aguentarem muitas vezes meu cansaço, por comemorarem junto cada conquista e por entenderem as horas de ausência.

Ao meu orientador, Prof. Eduardo, pelo acompanhamento, dedicação, sugestões e força durante o trabalho, por acreditar e me dar confiança. Por me ouvir e me tranquilizar sempre que necessário e por estar sempre disponível.

À professora Tatiane Maranhão por ter me apresentado e indicado um excelente orientador e por ser essa pessoa e professora incrível, que me inspirou a seguir a área.

À minha coorientadora, Thebny, pelas horas de dedicação, pela companhia nos dias de trabalho e pelo esforço em me auxiliar.

Ao LEMA pela estrutura e aos seus integrantes por me recepcionarem com tanta animação no dia a dia e por compartilharem seus conhecimentos, enriquecendo o aprendizado desta etapa.

Por fim, agradeço aos meus colegas de turma, que tiveram participação importante no cotidiano, lembrando nas horas mais necessárias o quanto o esforço vale a pena e o quanto amamos a profissão que escolhemos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	4
LISTA DE TABELAS .....	5
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS.....	6
RESUMO .....	7
1. INTRODUÇÃO .....	8
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	10
2.1 Toxicidade dos metais .....	12
2.2. Determinação de metais – técnicas espectrométricas .....	14
3. OBJETIVOS .....	20
3.1. Objetivo Geral .....	20
3.2. Objetivos específicos.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
4.1. Amostras .....	21
4.2. Instrumentação .....	21
4.3. Reagentes e soluções .....	22
4.4. Procedimento .....	22
4.4.1. Otimização da extração ácida por ultrassom .....	22
4.4.2. Otimização dos parâmetros do ICP-MS.....	23
4.4.3. Parâmetros de mérito .....	24
4.4.4. Verificação da exatidão .....	24
4.4.4.1. Amostras de referência certificadas .....	24
4.4.4.2. Digestão ácida em bloco de aquecimento.....	24
4.4.4.3. Tratamento de dados .....	25
4.5. Resíduos e segurança no laboratório .....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1. Otimização da extração ácida por ultrassom .....	27
5.2. Otimização dos parâmetros do ICP-MS .....	31
5.3. Parâmetros de mérito.....	33
5.4. Verificação da exatidão.....	34
5.5. Aplicação analítica .....	37
6. CONCLUSÃO.....	40
7. REFERÊNCIAS.....	41

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapa de geração da borra oleosa no processo da indústria petrolífera. Adaptado de Silva, Alves e França (2012). <sup>9</sup> .....	11
Figura 2: Esquema dos componentes instrumentais de um ICP-MS. Adaptado de Aceto, M. (2016). <sup>34</sup> .....	18
Figura 3: Amostras de borra oleosa. Autoria própria.....	21
Figura 4: Efeito da temperatura de extração na concentração dos analitos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e amostras de borra oleosa após a extração assistida por ultrassom Tempo de ultrassom (15 min.) e concentração de ácido de 50% v v <sup>-1</sup> . Autoria própria.....	27
Figura 5: Influência da concentração de ácido nítrico na concentração dos analitos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de borra oleosa após extração assistida por ultrassom. Tempo de ultrassom (15 min.) e temperatura de extração (60°C). Autoria própria. ....	28
Figura 6: Efeito do tempo de ultrassom na concentração dos analitos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de borra oleosa após extração assistida por ultrassom. Temperatura de extração (60°C), concentração de ácido nítrico (75% v v <sup>-1</sup> ). Autoria própria.....	30
Figura 7: Otimização da vazão do gás nebulizador. a) para uma solução padrão multielementar ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e b) para extrato da amostra de borra oleosa. Autoria própria.....	31
Figura 8: Otimização da potencia da radiofrequência. a) para uma solução padrão multielementar ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e b) para extrato da amostra de borra oleosa. Autoria própria.....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metodologias propostas para determinação elementar em amostras complexas.....	15
Tabela 2: Parâmetros otimizados para extração de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa. Autoria própria. ....	23
Tabela 3: Parâmetros de mérito para determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa por ICP-MS após extração assistida por ultrassom. Autoria própria.....	33
Tabela 4: Concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa obtidas por ICP-MS após digestão ácida em bloco (DIG) e pelo método proposto usando extração assistida por ultrassom (EAU)). Autoria própria. ....	34
Tabela 5: Concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de referência obtidas após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS. Autoria própria.....	36
Tabela 6: Concentrações obtidas para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa (Borra 1, Borra 2, Borra 3 e Borra 4) após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS. ....	37
Tabela 7: Concentrações obtidas para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa (Borra 5, Borra 6 e Borra 7) após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS.....	38

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

API - Instituto Americano de Petróleo (do inglês: *American Petroleum Institute*)

DS - Amostragem direta de sólidos

EPI - Equipamentos de proteção individual

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

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

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HR-CS AAS – *Espectrometria de Absorção Atômica de Alta resolução com fonte contínua* (do inglês: *High resolution continuum source Absorption Atomic Spectrometry*)

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

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

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

LOD - Limite de detecção (do inglês: *Limit of detection*)

LOQ - Limite de quantificação (do inglês: *Limit of quantitation*)

MP - Sobras de produtos químicos contendo metais pesados

PEAD - Polietileno de alta densidade

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

SCMP - Sólidos Contaminado com Metais Pesados

TXRF - Espectrometria de fluorescência de raio x com reflexão total (do inglês: *Total reflection X-ray fluorescence spectrometry*)

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

USN - nebulizador ultrassônico (do inglês: *ultrasonic nebulizer*)

## RESUMO

A borra oleosa é um resíduo gerado em grande quantidade pela indústria do setor de óleo e gás e tem em sua composição metais potencialmente tóxicos que devem ser quantificados adequadamente. Desta forma, procedimentos alternativos de preparo de amostra ambientalmente amigáveis e que diminuam o tempo de análise sem prejudicar a confiabilidade dos resultados são fundamentais, para garantir o monitoramento de metais potencialmente tóxicos em resíduos oleosos. Assim, o presente trabalho propõe uma avaliação do procedimento de preparo de amostra usando extração assistida por ultrassom para extração de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em borras oleosas e posterior determinação de suas concentrações por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Nas condições otimizadas a extração ácida assistida por ultrassom foi realizada utilizando como solução extratora o ácido nítrico na concentração de 75% v v<sup>-1</sup> e 45 minutos de ultrassom a uma temperatura de extração de 60°C. Os parâmetros instrumentais do ICP-MS também foram otimizados: potência da radiofrequência de 1100 W e vazão do gás nebulizador de 1,1 L min<sup>-1</sup>. Os valores de LOD e o LOQ obtidos variaram entre os analitos e foram de 0,01 a 2,3 mg kg<sup>-1</sup> e 0,03 a 7,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A verificação da exatidão foi realizada de duas formas: por meio da comparação com amostras de referência e por meio da comparação dos resultados obtidos pela metodologia proposta com os obtidos após a digestão ácida e os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa, demonstrando a boa exatidão do método. A metodologia proposta mostrou ser simples, rápida e eficiente para extração e posterior determinação de metais em amostras complexas. Assim, esta foi aplicada para determinação dos analitos em sete borras oleosas distintas e os resultados obtidos estão na ordem de mg kg<sup>-1</sup>. Estes se assemelham as concentrações encontradas na literatura para a maioria dos analitos em amostras com características similares.

*Palavras-chave: Borra oleosa, Preparo de amostra, extração assistida por ultrassom, metais potencialmente tóxicos.*



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera é de grande importância para a população mundial, porém este setor é responsável pela geração de quantidades significativas de resíduos. Conseqüentemente, o impacto dos componentes altamente tóxicos desses resíduos ao meio ambiente e à saúde humana são amplamente conhecidos e preocupantes. Um dos resíduos gerados em maior quantidade nessa indústria é a borra oleosa, que é composta majoritariamente por hidrocarbonetos, água, sólidos e metais tóxicos e, devido a sua composição variada e complexa, é de difícil tratamento.

Em relação à borra oleosa, são preocupantes as ações dos metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente, já que os mesmos podem causar efeitos indesejados, como alteração do solo, redução da biodiversidade aquática e danos a saúde humana e de animais. Dessa forma, o desenvolvimento de metodologias analíticas que permitam determinar a concentração destes elementos potencialmente tóxicos na matriz é de fundamental importância. Assim, possibilitando uma maior compreensão das características desse resíduo, sendo possível propor soluções e tratamentos, além de remediação em casos de vazamentos ou de má estocagem da borra.

Dentre as técnicas analíticas normalmente utilizadas para a determinação de metais, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se destaca por sua alta sensibilidade, precisão e capacidade multielementar, possibilitando a análise simultânea de metais potencialmente tóxicos mesmo quando em baixas concentrações na amostra. Entretanto, a realização das análises por ICP-MS requer, de forma geral, que as amostras estejam na forma líquida, para possibilitar a introdução destas por meio de sistemas de nebulização. Neste caso, a utilização de procedimentos de preparo de amostras é requerida para possibilitar a análise, principalmente de amostras sólidas, pastosas ou mesmo as líquidas com alto teor de compostos orgânicos. Entre os procedimentos de preparo de amostras mais utilizados está a digestão ácida, que apesar de eficiente apresenta limitações com o uso de altas quantidades de reagentes e, quando assistida por micro-ondas, o alto custo instrumental. Assim, procedimentos alternativos como a extração assistida por ultrassom tem merecido destaque

principalmente pela simplicidade, eficiência, baixa geração de resíduos e custo reduzido.

Estas metodologias se fazem essenciais principalmente em casos como o derramamento de óleo nas praias do nordeste, onde as análises devem ser realizadas de forma rápida e precisa para tomada de decisão de remediação, de tratamento do resíduo e de lixiviação do mesmo nas áreas contaminadas.

Nesse sentido, a avaliação do procedimento de preparo de amostras usando extração assistido por ultrassom para extração de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa para posterior determinação das concentrações destes elementos por ICP-MS está sendo proposta. Espera-se que uma metodologia simples, rápida e de baixo custo utilizando extração assistida por ultrassom para determinação de metais em resíduos de matriz altamente complexa possa contribuir no monitoramento de áreas impactadas ou de estações de tratamento destes resíduos.

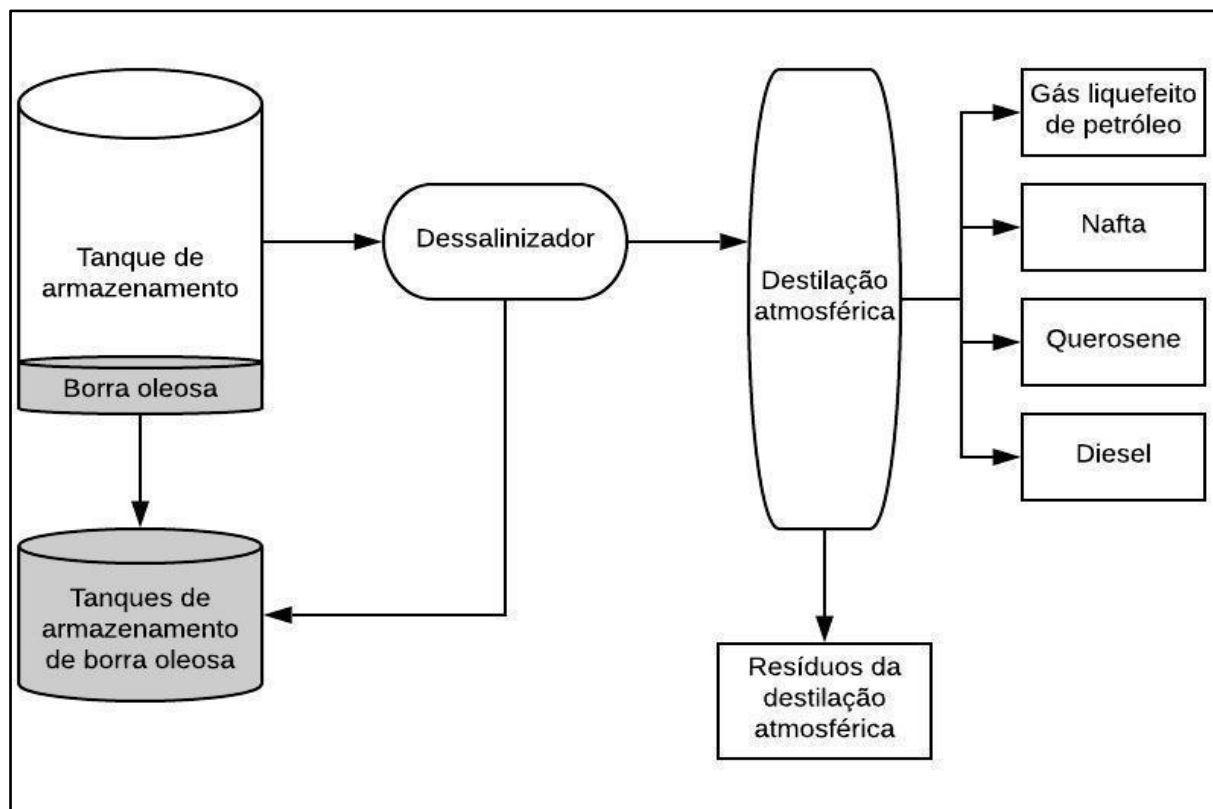
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A indústria petrolífera é de grande importância mundial, está presente nos mais diversos setores e tem grande impacto na economia. No Brasil, nos anos de 2017 a 2019, estima-se mais de 500 bilhões de reais em investimentos nominais, com uma arrecadação nominal de 1948 bilhões de reais, dessa forma, além do grande consumo de petróleo no país, o Brasil é um grande produtor.<sup>1,2</sup>

Porém, assim como outras indústrias, o resíduo gerado tanto na extração quanto nas refinarias, pode ser bastante prejudicial ao meio ambiente e trabalhadores que, de alguma forma, têm contato com o resíduo. Existem três principais tipos de resíduos produzidos na indústria petrolífera, a borra oleosa, a borra química e a biolama, que são gerados, respectivamente: nos tanques de petróleo bruto, no tratamento de efluentes com soda cáustica e nos filtros de gotejamento e clarificação.<sup>3</sup>

Quando armazenado, o petróleo não refinado tende a separar fases devido a diferença de densidade de seus componentes. Dessa forma, hidrocarbonetos de maior cadeia vão para o fundo do tanque, que contém ainda água e partículas sólidas e essa fase é denominada borra oleosa. No processo produtivo da indústria petroquímica, é gerada ainda nos tanques de armazenamento, como pode ser observado na Figura 1. Esse resíduo, que é um dos principais gerados nesta indústria, é retirado na etapa de limpeza do tanque e é constituído por uma mistura de sedimentos, hidrocarbonetos, metais tóxicos e água, que podem se encontrar nas mais diversas proporções na borra dependendo da fonte e das características do petróleo de origem.<sup>4-8</sup>

Figura 1: Etapa de geração da borra oleosa no processo da indústria petrolífera. Adaptado de Silva, Alves e França (2012).<sup>9</sup>



A borra oleosa é classificada, na maioria dos casos e inclusive no Brasil, como um resíduo perigoso e a variação em sua composição pode gerar dificuldade de tratamento. Vários processos já foram aplicados para o tratamento desses resíduos como solidificação, extração, tratamentos químicos com aquecimento, entre outros e, em sua maioria se tornam caros e pouco eficientes, o que resulta no descarte inapropriado da borra oleosa gerada.<sup>10</sup> A redução da quantidade deste resíduo, assim como um tratamento adequado do mesmo se fazem necessários para evitar a contaminação do solo e dos aquíferos, que leva aos mais diversos impactos ambientais e a saúde humana.<sup>7,11</sup>

A borra oleosa é uma das principais fontes de contaminação do solo, água e ar da indústria petrolífera, que ocorrem por descarte inadequado, lixiviação, derramamentos acidentais e vazamentos.<sup>5,6</sup> No solo, pode gerar deficiência de nutrientes, inibir a germinação de sementes, reduzir as atividades das enzimas do solo, limitar o crescimento de plantas, além de alterar o fluxo natural da água - higroscopicidade do solo e capacidade de condução e retenção da água. Devido

sua alta viscosidade, pode ser adsorvido, aumentando ainda mais o tempo desses efeitos negativos.<sup>4</sup> Na água, pode causar redução da biodiversidade e abundância de espécies do sistema aquático, influenciando, conseqüentemente em todo o ecossistema, além de alguns dos componentes serem bioacumulativos e diretamente perigosos as espécies.<sup>4</sup> O conhecimento da composição do resíduo é de extrema importância para que os malefícios possam ser previsíveis e remediados em caso de derramamento ou vazamento. Em geral, a borra oleosa contém de 10 a 56% de matéria oleosa, composta principalmente por hidrocarbonetos, 30 a 85% de água e 13 a 46% de material particulado, sólido. Em cada uma dessas fases estão presentes os componentes que geram todos os efeitos indesejados ao meio ambiente e a saúde humana, sendo os principais causadores os hidrocarbonetos e os metais.<sup>8</sup>

A alta viscosidade dos hidrocarbonetos que compõem o resíduo gera problemas ambientais de forma indireta, se aderindo ao solo e alterando suas características, como citado anteriormente. Porém, existem também nessas misturas os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são bastante estudados por serem cancerígenos e terem propriedades mutagênicas em humanos e outros animais. Existem evidências de que os danos causados por HPAs é ainda aumentada quando na presença de metais, como ocorre na borra oleosa, do que em relação a HPAs isoladamente.<sup>4,11,12</sup> Outros compostos aromáticos comumente encontrados no petróleo, como benzeno, tolueno, fenóis e etilbenzeno, tem também a capacidade de agir como desinfetantes, podendo prejudicar a microbiota local.<sup>13</sup> Os fenóis, juntamente com os HPAs são considerados os compostos orgânicos do petróleo que trazem maior toxicidade aos animais marinhos.<sup>14</sup>

## **2.1 Toxicidade dos metais**

Segundo o *American Petroleum Institute* (API), os metais são encontrados nas borras oleosas, em mg kg<sup>-1</sup>, de 7 a 80 para zinco, 0,01 a 0,12 para Pb, 32 a 120 para Cu, 17 a 25 para Ni e 27 a 80 para Cr.<sup>4</sup> Mesmo quando presentes nos resíduos em quantidades traço (< 1 mg kg<sup>-1</sup>), os metais ainda podem ser danosos devido às suas características bioacumulativas. E são facilmente inseridos no

ecossistema devido à formação de organometálicos, que são compostos bastante estáveis e consideravelmente solúveis. As consequências causadas à saúde e ao meio ambiente dependem do metal em questão e das concentrações do mesmo.<sup>8,4</sup>

Vários elementos (metais e metaloides como o As) são considerados tóxicos a organismos vivos e hoje são conhecidos diversos danos causados a saúde humana pelo contato com estes elementos, podendo afetar o sistema nervoso (As inorgânico, Pb), o gastrointestinal (Pb, As inorgânico, Zn), o reprodutivo (Pb, Cd, As, Hg), o cardiovascular (excesso de Ca, Pb, As inorgânico), o imunológico (Pb, As), entre outros. Em alguns casos, podem gerar doenças diretamente associadas ao seu excesso, como por exemplo, o V é relacionado a casos de bipolaridade.<sup>15-18</sup> Na natureza, podem causar danos ao solo e as plantações, como é o caso do Ni, Cr e Co. Além disso, o excesso de outros metais, como Zn, Cu e Mn, podem dificultar a absorção de fosfatos em plantas, contribuindo também para a poluição de rios, mares e aquíferos e gerando dano a toda a flora local.<sup>15,19,20</sup>

Por esses motivos, o estudo das concentrações dos metais em possíveis contaminantes como as borras oleosas da indústria petrolífera se fazem necessárias, para que seja possível a proposição de novos tratamentos mais adequados e mais eficientes, já que altas quantidades de resíduo são geradas: Guangji Hua *et al.*<sup>4</sup> descrevem uma estimativa de que a cada 500 toneladas de petróleo processado gera por volta de 1 tonelada de borra oleosa e, geralmente, há maior geração de resíduo conforme o aumento da capacidade de refino de uma indústria.<sup>4,7</sup> Dessa forma, é de fundamental importância o monitoramento da concentração de metais potencialmente tóxicos em resíduos com matrizes complexas como a borra oleosa. Metodologias para determinação de metais utilizam, dentre outras, as técnicas espectrométricas. Entretanto, análises de amostras complexas ainda são um desafio para química analítica.

## **2.2. Determinação de metais – técnicas espectrométricas**

A determinação de metais em amostras complexas por técnicas espectrométricas, frequentemente requer uma etapa de preparo da amostra para que seja possível a introdução desta aos equipamentos. Estudos têm sido realizados em torno do preparo de amostras e das técnicas analíticas para analisar desde o petróleo cru e derivados de petróleo até os mais diversos resíduos gerados pela indústria, incluindo a borra oleosa. A Tabela 1 apresenta metodologias propostas para determinação da concentração de elementos em amostras complexas tais como: óleo cru, gasolina, diesel, biodiesel e borra oleosa.

Tabela 1: Metodologias propostas para determinação elementar em amostras complexas.

Amostra	Analitos	Procedimento de preparo de amostra	Técnica	Ref.
Óleo cru	Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn	Combustão induzida por micro-ondas e digestão úmida em vasos fechados	ICP OES, ICP-MS	21
Óleo cru	Pb	Análise direta com emulsificação	DS-GF AAS, FF AAS	21
Óleo cru	Ni	Emulsificação	GF AAS, HR-CS GF AAS	21
Óleo cru	Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V e Zn	Diluição da amostra em xileno	ICP-MS	21
Óleo cru	As, Cd, Ni, Pb e V	Diluição da amostra em xileno	ICP-MS	21
Óleo cru	Ag, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn and V	Diluição da amostra em tolueno	ICP-MS	21
Óleo cru	Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Y, Zn e terras raras	Diluição de amostras e digestão úmida em recipientes fechados	ICP-MS	21
Óleo cru	Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn	Diluição de amostras e digestão úmida em recipientes fechados	ICP-MS	21
Borra oleosa	As, Ba, Pb, Ag, Cr e Ba	Digestão com ácido nítrico e peróxido	ICP OES	22
Borra oleosa	Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb	Diluição da amostra em tolueno e secagem em sílica	TXRF	23



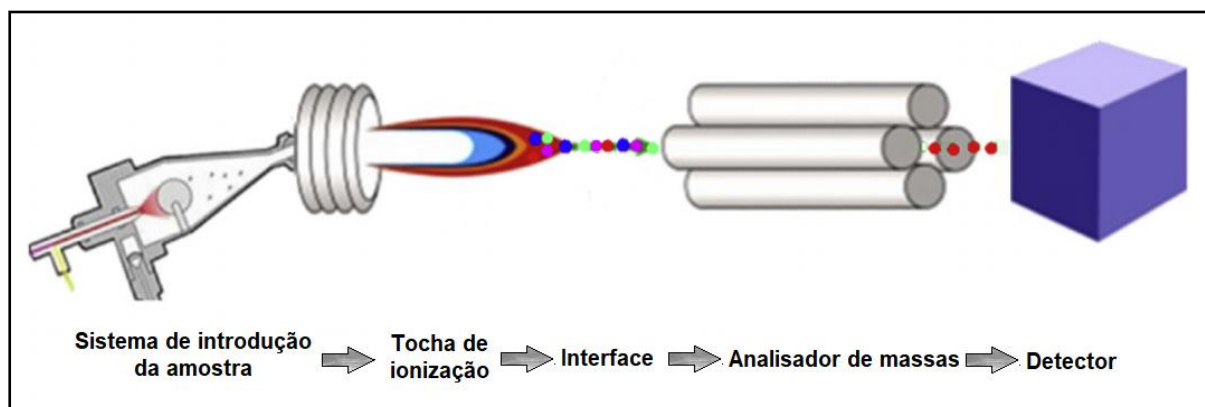
Tabela 1: Metodologias propostas para determinação elementar em amostras complexas. Continuação

<b>Amostra</b>	<b>Analitos</b>	<b>Procedimento de preparo de amostra</b>	<b>Técnica</b>	<b>Ref.</b>
Biodiesel	Pb(II) e Cu(II)	Microemulsão	Voltametria de decapagem nodular em eletrodo de filme de mercúrio	24
Biodiesel	Ca e Mg	Microemulsão	F AAS	25
Diesel e Biodiesel	Co, Cu, Fe, Mn, Ni e V	Microemulsão	ETV-ICP-MS	26
Diesel e gasolina	Ni e Pb	Microemulsão utilizando modificadores convencionais e permanentes	GF AAS	27
Diesel e gasolina	Cd, Cu, Fe, Pb e Zn	Remoção de matriz e pré-concentração de analito utilizando microextração de fase sólida em fibra-oca	ICP OES	28
Borra oleosa	Zn, Cd, Pb e Ni	Digestão com ácido nítrico e peróxido	ICP-MS, ICP OES	29
Parte sólida da borra oleosa	As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Al, Ba, Ca, Mg, K, Li, Se, Si, Sr, Ag, B e Na	Digestão com ácido em micro-ondas, seguida por filtração em membrana	ICP OES	30

Como é possível observar na Tabela 1, a maioria das análises de metais em amostras complexas é realizada com o uso das técnicas de ICP-MS e ICP OES. Isso ocorre porque ambas as técnicas apresentam a grande vantagem de realizar análises multielementares, com elevada precisão e elevada frequência analítica. Os limites de detecção do ICP-MS e do ICP OES são, de forma geral, na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, e o primeiro apresenta ainda a vantagem de produzir espectros de mais fácil interpretação em relação à emissão óptica. Outra técnica utilizada é o GF AAS, que tem como vantagem possibilitar análise de amostras complexas, incluindo análise direta de amostras sólidas, e ter custo um pouco inferior quando comparada às técnicas de ICP-MS e ICP OES, porém, de forma geral, não possibilitar análise multielementar e possui baixa frequência analítica. Dentre as técnicas espectrométricas, há também o FAAS, que, apesar de ter baixo custo e alta frequência analítica, não realiza análises multielementares e não determina concentrações abaixo da faixa de  $\text{mg kg}^{-1}$ .<sup>31-33</sup>

A quantificação por ICP-MS é normalmente realizada por meio de curva de calibração com padrão externo. Também é usualmente aplicada a adição de um padrão interno, que por ser multielementar, tem como função minimizar as potenciais interferências resultantes dos efeitos de matriz.<sup>32</sup> As principais partes que compõem o ICP-MS e são apresentadas na Figura 2. A introdução da amostra é realizada de forma contínua, a mesma passa por um nebulizador, em seguida pelo plasma indutivamente acoplado, onde ocorre a ionização dos analitos. Os íons amostrados são transportados pela interface, para o analisador de massas, onde são separados de acordo com sua razão massa/carga e, por último, passam pelo detector.<sup>34</sup>

Figura 2: Esquema dos componentes instrumentais de um ICP-MS. Adaptado de Aceto, M. (2016).<sup>34</sup>



Por se tratar de uma técnica analítica com elevada sensibilidade, há interferências que podem influenciar significativamente nos resultados da análise. As interferências são resultantes de efeitos que fazem com que o analito tenha comportamento diferente na amostra e nas soluções de calibração. Em ICP-MS podem ser classificadas como espectrais e não-espectrais, sendo que as interferências não espectrais ocorrem durante a análise, podem ocorrer da introdução da amostra até a chegada dos analitos no detector, estas estão, em diversos casos, diretamente relacionadas com a matriz da amostra. Já as interferências espectrais são resultantes de sobreposição de espectros causada por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa/carga analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão  $m/z$  de interesse.<sup>32</sup>

Quanto aos preparos de amostra, é possível observar na Tabela 1 que vários fazem uso de digestão ácida, cujo objetivo é eliminar a matriz orgânica sem que haja a perda do analito.<sup>21-23,29</sup> Outros procedimentos bastante utilizados são a emulsão e a diluição da amostra, principalmente para técnicas que permitem a eliminação de matriz como o GF AAS ou para análise com técnicas não espectrométricas. A digestão ácida é utilizada há mais tempo e tem seus resultados consolidados, porém o tempo de procedimento é elevado e faz uso de ácidos fortes, além de possuir alto custo, enquanto preparos de amostra baseados em extração e diluição são mais simples e rápidos, entretanto é necessário levar em consideração a matriz da amostra e as características do equipamento selecionado para a análise. Outra vantagem apresentada pela utilização de

extrações é a diminuição do consumo de reagentes e, conseqüentemente, de resíduos.<sup>31,35-38</sup>

Uma das formas de realizar uma extração ácida é utilizando o banho ultrassônico. As ondas ultrassônicas têm frequências entre 20 kHz e 20 MHz e a sonicação de uma amostra auxilia na extração de analitos devido ao processo de cavitação, que consiste na formação, crescimento e colapso de microbolhas. No momento colapso das microbolhas há um aumento de pressão e temperatura e a produção de microjatos, que causam a erosão dos sólidos presentes na amostra, auxiliando na extração de analitos. Algumas das vantagens do preparo de amostras com auxílio da extração por ultrassom são: a possibilidade de contaminação das amostras é diminuída, já que a transmissão de energia para os frascos é indireta; é possível realizar a extração dos analitos de várias amostras simultaneamente; permite o uso de ácidos menos concentrados e diminui o tempo de extração quando comparado com agitação mecânica, manual, magnética ou por vortex.<sup>38</sup>

Dessa forma, para a determinação de metais potencialmente tóxicos nesse projeto, é proposta a utilização do ICP-MS, que tem como vantagens: ser multielementar, ter elevada precisão e baixo limite de detecção. O preparo de amostra por meio de extração com ultrassom visa diminuir o tempo de preparo, o consumo de reagentes tóxicos e a geração de resíduos sem prejudicar a confiabilidade dos dados obtidos.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Avaliar a extração assistida por ultrassom para a determinação da concentração de elementos potencialmente tóxicos em amostras de borra oleosa provenientes da indústria de petróleo por ICP-MS.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Otimizar os parâmetros concentração do extrator, tempo de extração e temperatura para extração de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa.
- Otimizar os parâmetros instrumentais: potência de radiofrequência e vazão do gás nebulizador para as análises por ICP-MS.
- Determinar os parâmetros de mérito (RSD, LOD e LOQ) e a precisão do método proposto.
- Avaliar a exatidão da metodologia por meio da análise de materiais de referência e comparação dos resultados com os obtidos após a digestão ácida das amostras.
- Aplicar a metodologia proposta para a determinação das concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa de diferentes fontes.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Amostras

As amostras de borra oleosa utilizadas neste trabalho são de diferentes origens, fornecidas por uma empresa brasileira do setor de óleo e gás. Dentre as amostras disponíveis foram selecionadas amostras com alto teor de sólido, retiradas de fundos de tanques. As amostras foram recebidas em embalagens plásticas e, no laboratório, o resíduo foi homogeneizado e dividido em frascos menores, de aproximadamente 500 g para facilitar o manuseio e a amostragem. Posteriormente, as amostras foram armazenadas sob refrigeração (temperatura média de 8°C) em refrigerador Consul Biplex. A Figura 3 apresenta as amostras de borra oleosa utilizadas.

Figura 3: Amostras de borra oleosa. Autoria própria.



Para a verificar a exatidão da metodologia foram utilizadas duas amostras de referência, uma certificada (de sedimento marinho, PACS-2), e uma com concentrações dos analitos informadas (de solo, Clay Soil).

### 4.2. Instrumentação

As amostras foram pesadas em balança analítica modelo Mark Série M (BEL Engineering). Após a adição de ácido para a extração, foram levadas ao ultrassom modelo 30LTS (Thornton) e a leitura foi realizada por ICP-MS, utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) e argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil) utilizado como gás do plasma. Os parâmetros instrumentais utilizados para as determinações por ICP-MS foram otimizados e os isótopos

monitorados foram selecionados de acordo com as respectivas abundâncias e considerando as potenciais interferências. Os isótopos monitorados foram:  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{51}\text{V}$  e  $^{66}\text{Zn}$ .

A calibração foi realizada com padrões externos com faixa de calibração entre 5 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  usando  $^{103}\text{Rh}$  como padrão interno (5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Para verificação da exatidão, as amostras foram digeridas utilizando bloco TE-15/50 (TECNAL).

### **4.3. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultra-pura com resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega\text{ cm}$  obtida em purificador MILLI-Q Plus da marca Milipore. A digestão em bloco foi realizada com ácido nítrico 65%  $\text{m m}^{-1}$  (Biotec) e peróxido de hidrogênio 30 %  $\text{m v}^{-1}$  (Neon). Para a extração, foi utilizado  $\text{HNO}_3$  bidestilado em destilador de quartzo, *Kürner Analysetechnik*, Rosenheim, Alemanha. Para calibração utilizou-se uma solução estoque multielementar ICP VI (Merck) na concentração de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  e solução estoque de Rh (Specsol) na concentração de 1000  $\text{mg L}^{-1}$ .

### **4.4. Procedimento**

#### **4.4.1. Otimização da extração ácida por ultrassom**

Os parâmetros otimizados foram: concentração do ácido, tempo de ultrassom e temperatura de extração, todos realizando avaliação univariada. As concentrações do ácido analisadas foram: 25%, 50%, 75% e 100% ( $\text{v v}^{-1}$ ). As temperaturas de extração avaliadas foram: temperatura ambiente (25°C) e 60°C e os tempos de ultrassom foram: 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Nesta etapa todas as análises foram realizadas utilizando vazão do gás nebulizador de 1,1  $\text{L min}^{-1}$  e potência da radiofrequência 1000 W. Como a avaliação foi univariada, os parâmetros fixados para cada otimização seguem na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros otimizados para extração de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa. Autoria própria.

Otimização	Parâmetros fixados
Temperatura de extração (25 e 60°C)	Tempo de ultrassom (15 min.)  Concentração de ácido (50% v v <sup>-1</sup> )
Tempo de ultrassom (5, 15, 30, 45 e 60 min.)	Temperatura de extração (60°C)  Concentração de ácido (50% v v <sup>-1</sup> )
Concentração de ácido (25, 50, 75 e 100% (v v <sup>-1</sup> ))*.	Tempo de ultrassom (15 min.)  Temperatura de extração (60°C)

\*Concentrações relativas ao ácido nítrico 65% P.A.

Nas condições otimizadas as amostras foram maceradas, homogeneizadas e pesadas (0,0800 g a 0,1000 g) em tubos falcon de 15 mL, em triplicata, aos quais foram adicionados 2 mL de ácido nítrico 75% v v<sup>-1</sup> (concentrações relativas ao ácido nítrico 65% P.A.). Em seguida as amostras foram levadas ao ultrassom por 45 min a temperatura na extração de 60 °C. Posteriormente, o volume da mistura foi completado para 10 mL com água ultrapura agitados manualmente e centrifugados por 3 minutos a 3500 rpm. Para as análises por ICP-MS, uma alíquota de 0,5 mL dos sobrenadantes, contendo os analitos extraídos, foi transferida para um tubo falcon de 15 mL, adicionados 100 µL de ácido nítrico e padrão interno (Rh 5 µg L<sup>-1</sup>) e diluída para 10 mL com água ultrapura.

#### 4.4.2. Otimização dos parâmetros do ICP-MS

Foram otimizados os seguintes parâmetros ICP-MS: a vazão do gás nebulizador e a potência de radiofrequência, que variaram, respectivamente, de 0,8 a 1,2 L min<sup>-1</sup> e 900 a 1400 W. Cada parâmetro foi analisado considerando a concentração obtida para os analitos em cada condição.



#### 4.4.3. Parâmetros de mérito

Foram determinados os parâmetros de mérito: limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e precisão por meio do desvio padrão relativo (RSD). Os parâmetros citados podem ser obtidos através das equações de 1 a 3.<sup>39</sup>

$$LOD = (3 \cdot SD) \div Slope \quad (\text{Eq. 1})$$

$$LOQ = 3,3 \cdot LOD \quad (\text{Eq. 2})$$

$$RSD = (SD \div X) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, *SD* representa o desvio padrão, *Slope* a inclinação da curva e *X* representa a média das concentrações nas amostras. A linearidade da curva foi verificada a partir do coeficiente de correlação (*R*).

#### 4.4.4. Verificação da exatidão

##### 4.4.4.1. Amostras de referência certificadas

Também foi realizada verificação da exatidão da metodologia proposta por meio da análise de amostras certificadas. A amostra certificada utilizada foi a de sedimento marinho PACS-2 e a amostra de solo com valores informados Clay Soil, já que possuem características semelhantes à borra selecionada e não há amostra certificada de borra oleosa de petróleo.

##### 4.4.4.2. Digestão ácida em bloco de aquecimento

Nesta etapa foram selecionadas duas das borras, as quais foram analisadas após extração assistida por ultrassom e também após a digestão ácida, já que este é um dos procedimentos utilizados atualmente para o preparo de amostra para análise por ICP-MS.

Para digestão ácida, uma massa entre 0,0900 g e 0,1000 g das borras oleosas foram pesadas, 4 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado e 1 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados e, após 1 minuto, mais 1 mL de peróxido de hidrogênio foi adicionado. Os frascos foram mantidos abertos por 1 hora para

reagir a pressão atmosférica, em seguida foram levados ao bloco, ainda abertos, a 120 °C até quase a secura, restando um baixo volume de líquido nos frascos (este processo levou em torno de 1h30min). Posteriormente, mais 2 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado e 2 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados lentamente, em seguida os frascos foram mantidos sem aquecimento por 30 minutos e as tampas dos frascos foram colocadas sob os mesmos, entretanto eles não foram completamente fechados. Subsequentemente, os frascos foram fechados e levados novamente ao bloco por 2 h, a 120°C. Após a retirada do bloco, os frascos permaneceram fechados até o seu resfriamento a temperatura ambiente por 30 minutos. Por fim, a amostra digerida foi transferida para um tubo falcon e seu volume foi aferido com água ultrapura para 50 mL, com 1% (v v<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub> bidestilado. Para análise no ICP-MS as amostras digeridas foram diluídas 20 vezes e sua leitura foi realizada utilizando os parâmetros otimizados de vazão do gás nebulizador e potência da radiofrequência.

#### **4.4.4.3. Tratamento de dados**

Foram utilizados *softwares* de tratamento de dados: Origin e Excel para a obtenção dos gráficos das curvas de calibração e, com as mesmas foram calculadas as concentrações dos metais Cu, Zn, Cd, Pb, Co, V e Ni nas borras em análise por ICP-MS. O teste t-pareado foi aplicado utilizando o *software* Excel para a comparação das metodologias: digestão ácida em bloco e extração ácida assistida ultrassom.

#### **4.5. Resíduos e segurança no laboratório**

Em vista das características perigosas associadas à borra oleosa, conforme descrito anteriormente, para proteção individual dos operadores foram utilizados durante todos os procedimentos experimentais os EPIs: jaleco de algodão, luvas de nitrila e máscara para vapor. Para a etapa de dissolução das amostras, o procedimento foi realizado em capela, para garantir segurança e bem-estar a todas as pessoas que frequentam o laboratório.

O descarte do material contaminado com a borra oleosa analisada, como tubos falcons e luvas foi realizado em plásticos devidamente lacrados

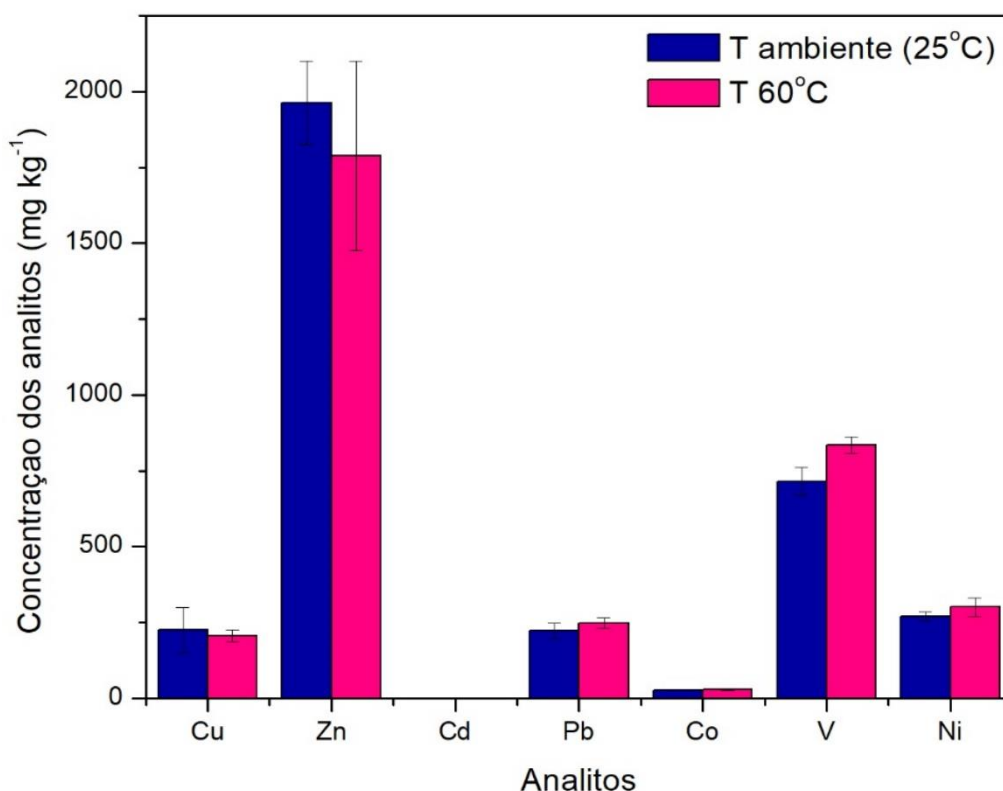
armazenados em caixa de papelão e descartados na categoria “SCMP - Sólidos Contaminado com Metais Pesados” de código do IBAMA 180202, conforme normas da UFSC, para posterior blendagem para coprocessamento. Os resíduos líquidos foram descartados em bombonas PEAD, de acordo com as normas da UFSC, na categoria “MP - sobras de produtos químicos contendo metais pesados” também de código do IBAMA 180202 e posteriormente destinados a aterro industrial.<sup>40</sup>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Otimização da extração ácida por ultrassom

A otimização da extração ácida por ultrassom foi realizada utilizando uma mistura das borras 2, 4 e 6, realizada para os seguintes parâmetros: concentração do ácido (25 a 100% (v v<sup>-1</sup>), utilizando ácido nítrico 65% bidestilado e diluição em água ultrapura), tempo de ultrassom (5 a 60 minutos) e temperatura do ultrassom (ambiente (25°C) e 60°C), todos realizando avaliação univariada e amostras em triplicata. Para a otimização da temperatura do ultrassom, os dados obtidos para cada analito, em mg kg<sup>-1</sup>, estão apresentados na Figura 4.

Figura 4: Efeito da temperatura de extração na concentração dos analitos (mg kg<sup>-1</sup>) e amostras de borra oleosa após a extração assistida por ultrassom Tempo de ultrassom (15 min.) e concentração de ácido de 50% v v<sup>-1</sup>. Autoria própria.

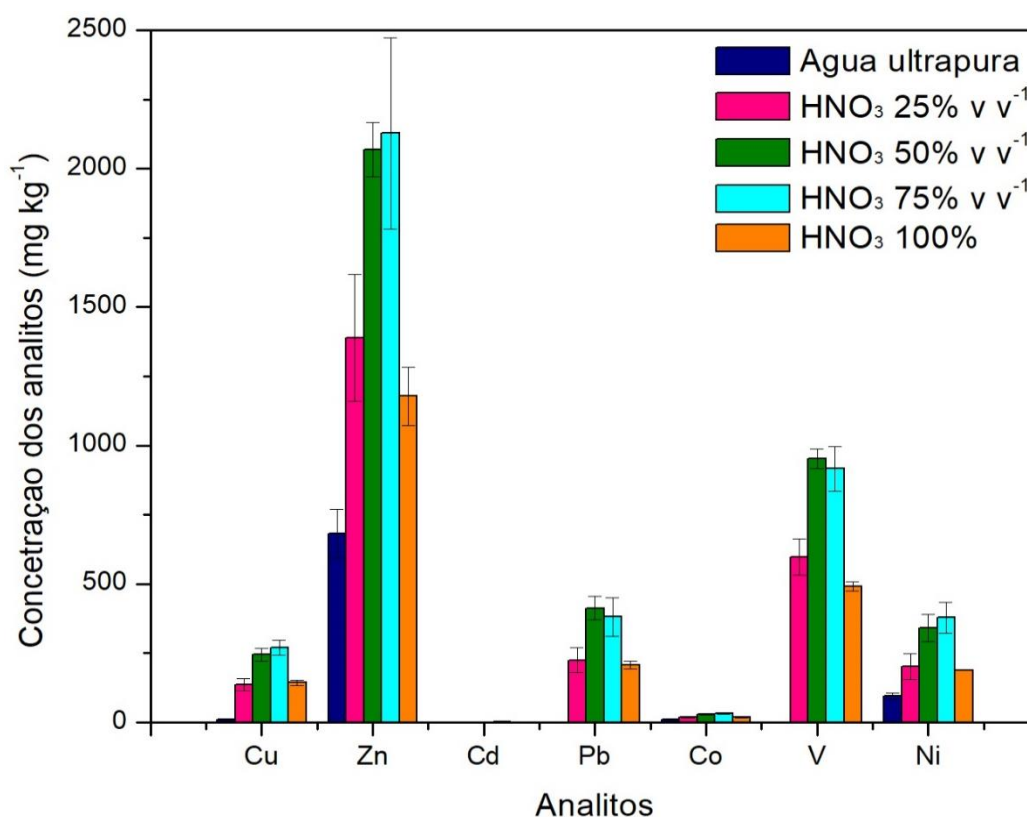


Com base na Figura 4, é possível observar que as maiores concentrações, para três dos sete analitos (Pb, V e Ni), foram obtidas para extração na temperatura de extração de 60°C, o que ocorre devido a maior agitação das

partículas, que auxilia na extração dos analitos. Não foi possível detectar concentrações de Co e Cd e mesmo para os analitos Cu e Zn, que apresentaram uma concentração média maior para extração em temperatura ambiente, o desempenho da extração a 60°C foi próximo do obtido para temperatura ambiente, indicando que a extração a 60°C também é eficiente. Assim, sendo estabelecida então a temperatura de 60°C como condição de compromisso para extração dos analitos nas amostras de borra oleosa.

A concentração ácida da solução extratora é também um parâmetro importante para ser otimizado em procedimentos usando extração assistida por ultrassom. A influência da concentração do ácido nítrico na solução extratora foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 5.

Figura 5: Influência da concentração de ácido nítrico na concentração dos analitos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de borra oleosa após extração assistida por ultrassom. Tempo de ultrassom (15 min.) e temperatura de extração (60°C). Autoria própria.



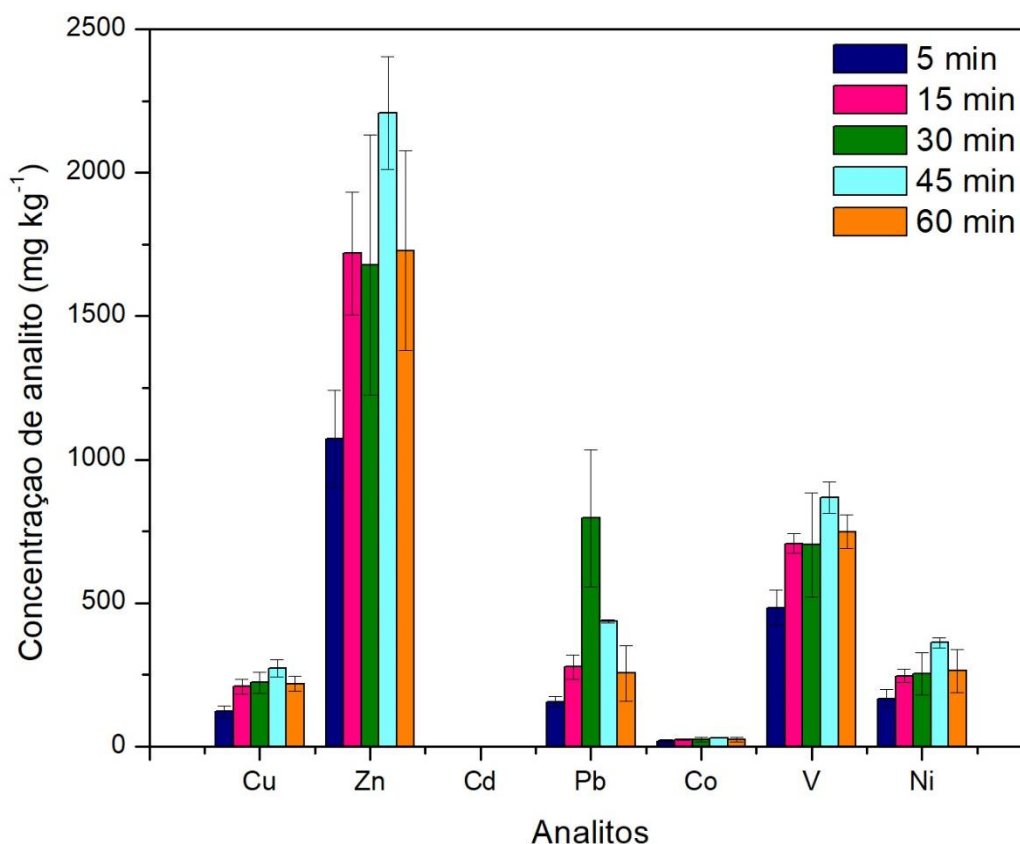
Com base na Figura 5, observa-se uma melhor extração para três dos sete analitos (Cu, Zn e Ni) com o uso de 75% v v<sup>-1</sup> de ácido, dois dos analitos (Pb e V) com melhor extração com 50% v v<sup>-1</sup> de ácido e dois que não foi possível detectar

(Cd e Co). Para os analitos Pb e V, cuja melhor extração ocorreu para 50% v v<sup>-1</sup>, percebe-se uma concentração muito próxima obtida para 75% v v<sup>-1</sup>, estando, inclusive, dentro da barra de erro obtida para a análise, o que demonstra ser possível quantificar estes analitos utilizando a extração de 75% v v<sup>-1</sup>, sendo assim, esta é a condição de compromisso para a concentração de ácido utilizada na extração.

O aumento da concentração do ácido da solução extratora esperava-se favorecer a extração dos analitos, o que ocorre até a concentração de 75% v v<sup>-1</sup>. Porém observa-se uma diminuição da concentração dos analitos quando se utilizou como extrator ácido nítrico concentrado (100%). Esse comportamento pode estar associado à alta acidez da amostra, neste caso, mesmo diluída apresentou uma concentração de ácido na solução diluída de 5%. Essa concentração de ácido é a máxima recomendada para análises por ICP-MS usando nebulização pneumática. Assim, este fato pode ter de alguma forma, contribuído para o comportamento observado para extrações com ácido nítrico concentrado.

Para a otimização do tempo de ultrassom, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6.

Figura 6: Efeito do tempo de ultrassom na concentração dos analitos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de borra oleosa após extração assistida por ultrassom. Temperatura de extração ( $60^\circ\text{C}$ ), concentração de ácido nítrico ( $75\% \text{ v v}^{-1}$ ). Autoria própria.



Conforme ilustra a Figura 6, os dados obtidos demonstram que quatro dos sete analitos (Cu, Zn, V e Ni) tiveram uma melhor extração utilizando 45 minutos de ultrassom e dois analitos que não tiveram extração em nenhum tempo proposto (Co e Cd), possivelmente por não estarem presentes na amostra em concentrações detectáveis, considerando os dados apresentados pelas Figuras 4 a 6. Apenas um analito teve sua melhor extração em 30 minutos de ultrassom, o Pb, porém a extração também foi possível utilizando 45 minutos, mesmo em menor quantidade. Como se buscou uma condição de compromisso para a análise ser realizada de forma multielementar, a extração em 45 minutos teve melhor desempenho e foi selecionada para o procedimento otimizado, uma vez que em tempos maiores de ultrassom não houve uma melhora na extração.

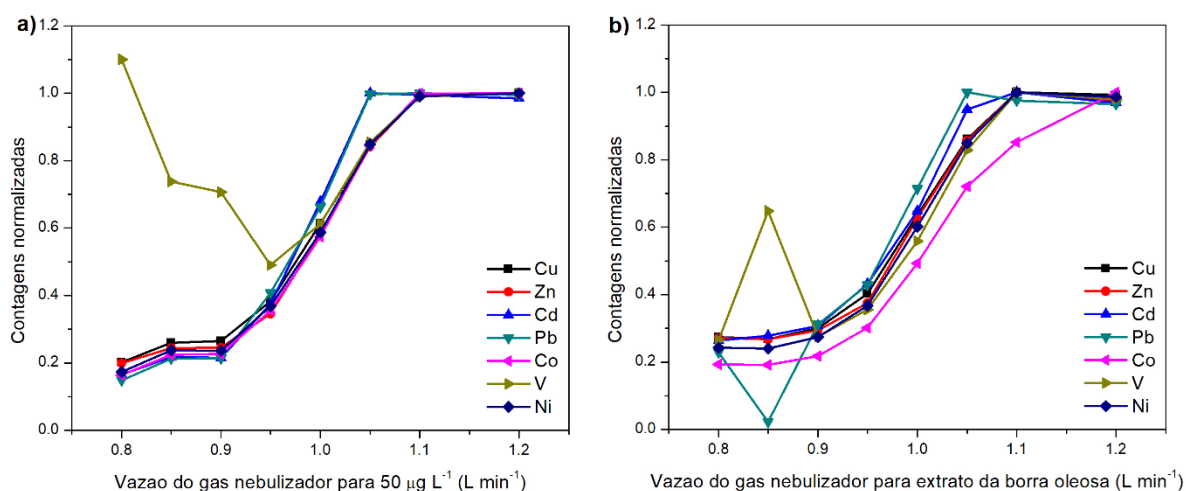
Sendo assim, as condições de compromisso que apresentaram a melhor eficiência de extração para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borras

oleosas foram utilizando concentração de ácido nítrico de 75% v v<sup>-1</sup>, temperatura de extração de 60°C por um período de 45 minutos de ação do ultrassom.

## 5.2. Otimização dos parâmetros do ICP-MS

Visando obter a melhor resposta analítica, foram otimizados os seguintes parâmetros do ICP-MS: a vazão do gás nebulizador (0,8 a 1,2 L min<sup>-1</sup>) e a potência da radiofrequência (900 a 1400 W). Os resultados obtidos para a variação da vazão de gás nebulizador para o padrão multielementar e para os extratos das amostras da borra oleosa são apresentados, respectivamente, na Figura 7a e 7b. Os resultados foram normalizados com base no maior valor de contagem para facilitar a representação dos resultados, já que as que os analitos apresentam sensibilidades distintas no ICP-MS.

Figura 7: Otimização da vazão do gás nebulizador. a) para uma solução padrão multielementar (50 µg L<sup>-1</sup>) e b) para extrato da amostra de borra oleosa. Autoria própria.



A vazão do gás nebulizador afeta as contagens dos analitos por estar relacionada ao tempo de residência destes no plasma. Observa-se na Figura 7 uma melhora significativa na contagem normalizada a partir da vazão do gás nebulizador de 1,1 L min<sup>-1</sup> para todos os analitos, tendo melhor desempenho em 1,2 L min<sup>-1</sup>, tanto para o extrato quanto para o padrão. Porém, optou-se por selecionar a vazão de 1,1 L min<sup>-1</sup> de gás nebulizador, visto que não gera um alto consumo de gás e promove uma análise com bons resultados tanto para o padrão,

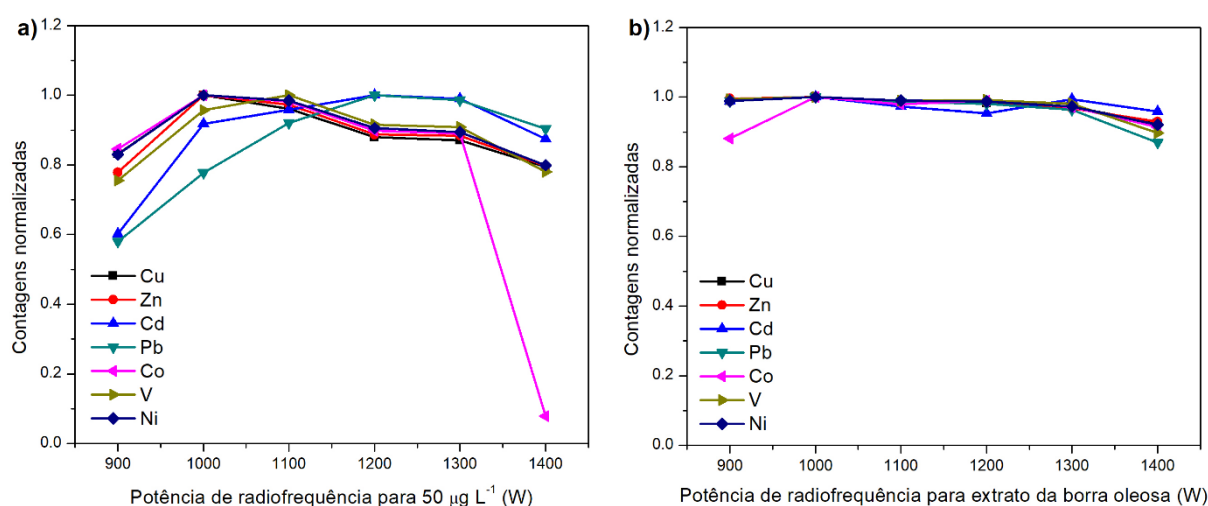


onde o desempenho é tão bom quanto para 1,2 L min<sup>-1</sup>, quanto para o extrato, onde o desempenho é praticamente o mesmo para quase todos os analitos.

Observa-se para o padrão aquoso que o V tem comportamento muito distinto dos outros analitos em vazões baixas do gás nebulizador. Isso pode ter ocorrido devido a formação de íons poliatômicos, como o óxido de cloro, por exemplo, gerando uma interferência espectral.<sup>41</sup>

Para avaliar a potência da radiofrequência, os resultados obtidos para o padrão multielementar e para o extrato da borra oleosa são apresentados na Figuras 8a e 8b, respectivamente.

Figura 8: Otimização da potencia da radiofrequência. a) para uma solução padrão multielementar (50 µg L<sup>-1</sup>) e b) para extrato da amostra de borra oleosa. Autoria própria.



Analisando a Figura 8 é possível observar um melhor desempenho para a potência de radiofrequência em 1100 W para a maioria dos analitos, tendo resultados mais uniformes para todos. Para o extrato da borra oleosa, na Figura 8b, percebe-se que este comportamento ocorre na potência de radiofrequência de 1000 W. Considerando a intensidade normalizada, utilizando a potência de radiofrequência de 1100 W para o extrato obtém-se também resultados satisfatórios para os analitos avaliados, o que não ocorre tão bem para o padrão multielementar em 1000 W, sendo, portanto, a potência de radiofrequência de 1100 W foi utilizada como condição de compromisso.

### 5.3. Parâmetros de mérito

A curva de calibração realizada para a determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn gerou as equações da reta e os coeficientes de correlação (R) apresentados na Tabela 3, onde também estão apresentados os parâmetros o LOD e LOQ obtidos para cada analito.

Tabela 3: Parâmetros de mérito para determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa por ICP-MS após extração assistida por ultrassom. Autoria própria.

Analito	Equação da reta *	R	LOD (mg kg <sup>-1</sup> )	LOQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Cd	$y = 0,0233x + 0,0001$	0,9999	0,01	0,03
Co	$y = 0,0837x + 0,0004$	0,9999	0,2	0,8
Cu	$y = 0,0423x + 0,0002$	0,9999	2,3	7,6
Ni	$y = 0,0184x + 0,0001$	0,9999	0,5	1,6
Pb	$y = 0,3260x + 0,0016$	0,9999	0,4	1,4
V	$y = 0,0745x + 0,0004$	0,9999	0,2	0,7
Zn	$y = 0,0128x + 0,0001$	0,9998	0,4	1,3

\* Obtidas a partir de curvas de calibração externa usando Rh 5,0 µg L<sup>-1</sup> como padrão interno

Os valores de coeficiente de correlação (R) obtidos são adequados para a metodologia proposta. Os LODs obtidos foram menores do que os reportados para os mesmos analitos em borra oleosa por Schirmacher, *et al*, utilizando espectrofotômetro TXRF em mg kg<sup>-1</sup>: 2,48 para o Cu, 4,78 para o Ni, 4,73 para o Pb, 6,53 para o V e 4,44 para o Zn.<sup>23</sup> Rauckyte, Hargreaves e Pawlak obtiveram para o Pb em borra oleosa uma faixa de LOD de 0,3 a 0,6 mg kg<sup>-1</sup>, próximo da faixa obtida para este analito com a metodologia proposta.<sup>22</sup> Além disso, são limites de detecção e quantificação menores do que as concentrações encontradas nas borras oleosas, sendo adequados para a análise destas.

#### 5.4. Verificação da exatidão

A verificação da exatidão da metodologia proposta foi realizada por meio da análise de materiais de referência certificadas e comparação dos resultados como os obtidos após a digestão ácida das amostras de borra. A avaliação dos resultados foi realizada pela aplicação do teste t-pareado. Foram selecionadas duas borras oleosas para verificação da exatidão, sendo estas as Borras 4 e 6. As médias dos resultados obtidos dos analitos para as amostras de borra 4 e 6, tanto por digestão em bloco quanto por extração assistida por ultrassom, são apresentados na Tabela 4, juntamente com os desvios obtidos.

Tabela 4: Concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de borra oleosa obtidas por ICP-MS após digestão ácida em bloco (DIG) e pelo método proposto usando extração assistida por ultrassom (EAU). Autoria própria.

Analito	Borra 4 (mg kg <sup>-1</sup> )		Borra 6 (mg kg <sup>-1</sup> )	
	DIG	EAU	DIG	EAU
Cd	<1,29	<1,29	1,53 ± 0,01	1,5 ± 0,1
Co	50,6 ± 7,9	44,3 ± 1,5	33,15 ± 0,6	32,0 ± 1,4
Cu	253,6 ± 59,6	216,8 ± 2,0	383,6 ± 67,9	393,3 ± 23,2
Ni	551,4 ± 89,2	522,5 ± 39,4	220,3 ± 5,4	206,5 ± 5,6
Pb	454,1 ± 70,4	1035,4 ± 768,2	517,0 ± 21,1	504,7 ± 41,5
V	1472,2 ± 51,6	1324,8 ± 50,9	247,33 ± 13,4	279,4 ± 30,3
Zn	2711,3 ± 496,6	2335,1 ± 66,5	2173,1 ± 48,7	2060,8 ± 67,0

É possível observar, com base na Tabela 4, que os valores obtidos para as amostras 4 e 6 digeridas em bloco foram muito próximos aos valores obtidos para as mesmas amostras usando o método proposto, por extração assistida por ultrassom. A diferença percentual entre os valores obtidos pelos procedimentos de preparo de amostra avaliados variou, para cada analito, dentre as amostras, da

seguinte forma: de 2,5 a 14,5% para o Cu, de 5,2 a 13,9% para o Zn, não ocorreu para o Cd, de 2,4 a 56,5% para o Pb, de 3,5 a 12,5% para o Co, de 10,0 a 11,5% para o V e de 5,2 a 6,3% para o Ni. Assim, percebe-se que há, percentualmente, uma diferença menor do que 15% entre os valores de concentração obtida após digestão ácida e extração assistida por ultrassom. Uma exceção foi para o Pb, onde essa variação percentual ficou foi de 56,6% para na amostra de borra 4, Neste caso do Pb, é possível que tenha ocorrido alguma dificuldade na digestão das amostras devido a suas características, algum tipo de contaminação ou interferências, já que ocorreu apenas para este analito e apenas em uma das borras oleosas analisadas. Os valores de RSD para as amostras digeridas variaram de 0,8 a 6,1% para o Cd, 1,7 a 15,7% para o Co, 17,7 a 23,5% para o Cu, 2,4 a 16,2% para o Ni, 4,1 a 15,5% para o Pb, 3,5 a 5,4% para o V e 2,2 a 18,3% para o Zn. Idealmente, os valores de RSD desejados seriam menores do que 10%, porém, essa variação pode ter ocorrido devido a heterogeneidade e complexidade das amostras analisadas.

Também como forma de comparar as metodologias, aplicou-se o teste t-pareado utilizando  $n = 7$  (para os sete analitos) para as duas borras oleosas, 4 e 6, obtendo t-crítico uni-caudal 1,94. Para a borra 4 obteve-se  $t = 1,07$  e para a borra 6,  $t = 0,80$ , portanto ambas as borras analisadas tiveram resultados abaixo do t-crítico, confirmando que não há diferença estatística entre a exatidão dos resultados obtidos para ambas as metodologias aplicadas, fato que comprova a boa exatidão do método proposto.

Adicionalmente, avaliou-se também a exatidão do método por meio da análise de uma amostra certificada e uma amostra com valor informado após a extração assistida por ultrassom nas condições otimizadas para borra oleosa. Em função de o laboratório não possuir material certificado para borra oleosa, utilizaram-se amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado) e solo (Clay Soil, valor informado) para as análises. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em amostras de referência obtidas após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS. Autoria própria.

Analito	Clay Soil Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )			PACS-2 Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )		
	Informada	Obtida	Erro (%)	Certificada	Obtida	Erro (%)
Cd	<1	<1,3	-	2,11 ± 0,15	2,06 ± 0,04	0,2
Co	36	27,6 ± 0,4	22,2	11,5 ± 0,3	7,04 ± 0,1	37,5
Cu	300	263,7 ± 67,7	10,5	300 ± 12	264,6 ± 8,1	12,0
Ni	61	41,7 ± 0,5	30,8	39,5 ± 2,3	25,3 ± 2,1	30,6
Pb	50	33,6 ± 5,3	22,3	183 ± 8	159,7 ± 2,2	11,5
V	47	19,1 ± 0,6	57,8	133 ± 5	58,4 ± 3,6	53,4
Zn	82	62,1 ± 22,7	3,4	364 ± 23	297,2 ± 11,1	15,3

Nota-se na Tabela 5 que os valores obtidos para Clay Soil se aproximam do valor indicado para os analitos Cd, Co, Cu, Pb e Zn, com erros menores que 23% e se distanciam mais para os analitos Ni e V, com erros superiores a 30 % e para a amostra certificada de sedimento marinho, PACS-2, Cd, Cu, Pb e Zn tem valores bastante próximos dos esperados, com erros menores que 16%, por outro lado Co, Ni e V, com erros superiores a 30%.

Os valores de RSD obtidos para a amostras Clay Soil foram de: 9,6% para o Cd, 1,5% para o Co, 25,7% para o Cu, 1,3% para o Ni, 15,8% para o Pb, 3,4% para o V e 36,5% para o Zn, enquanto para a PACS-2 foram de: 1,9% para o Cd, 2,0% para Co, 3,1% para o Cu, 8,2% para o Ni, 1,4% para o Pb, 6,1% para V e

3,7% para o Zn. Percebe-se que os valores de RSD são, em sua maioria, menores do que os obtidos para as amostras digeridas, porém os erros em relação aos valores certificados e/ou informados foram relativamente altos.

Apesar de a avaliação ser comparativa, vale ressaltar que existem muitas diferenças entre a matriz da borra oleosa e a matriz de solo ou sedimento marinho, o que poderia explicar os altos valores de erro obtidos para os resultados experimentais quando comparados com os valores certificados e informados.

### 5.5. Aplicação analítica

Sete amostras de borra oleosa provenientes de diferentes fontes foram analisadas utilizando a metodologia proposta. Os valores de concentração obtidos para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Concentrações obtidas para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa (Borra 1, Borra 2, Borra 3 e Borra 4) após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS.

Analito	Borra 1 (mg kg <sup>-1</sup> )	Borra 2 (mg kg <sup>-1</sup> )	Borra 3 (mg kg <sup>-1</sup> )	Borra 4 (mg kg <sup>-1</sup> )
Cd	<1,3	2,0 ± 0,2	<1,3	<1,3
Co	19,1 ± 2,0	34,9 ± 2,3	16,0 ± 2,1	44,3 ± 1,5
Cu	205,6 ± 43,5	275,5 ± 18,9	292,3 ± 6,3	216,8 ± 2,0
Pb	373,9 ± 68,1	6996,6 ± 1216,1	1550,7 ± 902,7	1035,4 ± 768,2
Ni	159,9 ± 25,3	273,1 ± 18,7	177,0 ± 30,3	522,5 ± 39,4
V	682,3 ± 129,9	710,1 ± 29,9	577,5 ± 37,4	1324,8 ± 50,9
Zn	1505,4 ± 156,4	3278,9 ± 269,4	877,2 ± 34,5	2335,1 ± 66,5

Tabela 7: Concentrações obtidas para Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de borra oleosa (Borra 5, Borra 6 e Borra 7) após extração assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS.

<b>Analito</b>	<b>Borra 5 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Borra 6 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Borra 7 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
Cd	<1,3	1,5 ± 0,1	<1,3
Co	24,0 ± 1,6	32,0 ± 1,4	31,5 ± 0,8
Cu	227,0 ± 19,3	393,3 ± 23,2	242,9 ± 29,6
Ni	247,5 ± 9,7	206,5 ± 5,6	324,6 ± 52,0
Pb	357,8 ± 26,5	504,7 ± 41,5	406,4 ± 15,2
V	833,9 ± 23,9	279,4 ± 30,3	910,8 ± 28,7
Zn	1941,5 ± 41,2	2060,8 ± 67,0	2205,2 ± 119,4

As amostras de borra selecionadas apresentam concentrações dos analitos na mesma faixa, exceto para o Pb, que apresenta valores bastante distintos entre as amostras e para as Borrás 6 e 4 para Cu e Ni, respectivamente, que apresentam valores mais altos para esses analitos quando comparados aos obtidos para as outras borras oleosas analisadas.

Comparando as concentrações de metais obtidas geralmente para borras oleosas segundo a API para os analitos Cu (32 a 120 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (17 a 25 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (0,01 a 0,12 mg kg<sup>-1</sup>) e Zn (7 a 80 mg kg<sup>-1</sup>) com as obtidas para as amostras analisadas, as concentrações são superiores em todos os analitos. Porém, são encontrados na literatura valores mais altos para alguns desses analitos, que se assemelham aos resultados obtidos com a metodologia proposta: para o Cu, algumas fontes apresentam 500 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto as borras apresentaram entre 200 e 400 mg kg<sup>-1</sup>. Para o Ni, encontra-se 480 mg kg<sup>-1</sup> e os

valores obtidos são de 190 a 530 mg kg<sup>-1</sup>. Para o Pb, a literatura apresenta 565 mg kg<sup>-1</sup> e as concentrações obtidas variam de 300 a 7000 mg kg<sup>-1</sup>. Para o Zn, os valores variam mais, são encontradas concentrações de 1299 mg kg<sup>-1</sup> na literatura e entre 870 a 3300 mg kg<sup>-1</sup> nas borras analisadas.<sup>4</sup> Essa variação na concentração dos metais em diferentes borras oleosas pode ser explicada pelas diferentes origens das amostras, que afetam a composição da borra.

Os valores de RSD variaram para os diferentes analitos, sendo estes entre de 3,8 a 12% para o Cd, de 12,7 a 13,1% para o Co, de 0,9 a 21,2% para o Cu, 2,7 a 17,1% para o Ni, de 3,7 a 58,2% para o Pb, de 2,9 a 19,0% para o V e de 2,8 a 10,4% para o Zn. Novamente, notam-se valores de RSD um pouco maiores que 10% para alguns analitos, o que pode ocorrer devido à complexidade da matriz e heterogeneidade da amostra. Mais uma vez percebeu-se uma maior variação para o Pb, demonstrando que pode ter alguma dificuldade tanto na digestão ácida deste tipo de amostra para este analito, quanto para o método proposto por extração por ultrassom, sendo este o analito de menor confiabilidade analisado até o momento, possivelmente por ser volátil.

Uma perspectiva para a continuidade do trabalho inclui uma análise mais detalhada para identificar e minimizar os erros obtidos, principalmente, para o Pb, buscando outras formas de homogeneização da amostra além da maceração para possibilitar a análise confiável deste analito e possivelmente melhorar a precisão para os outros analitos.



## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho um procedimento para preparo de amostras de borras oleosas usando extração ácida assistida por ultrassom foi proposto para posterior determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn por ICP-MS. Os parâmetros de extração e os instrumentais foram otimizados de forma univariada, possibilitando a utilização de uma condição de compromisso para sete analitos. A utilização de solução extratora composta por solução de ácido nítrico em concentração de 75% v v<sup>-1</sup> combinada a extração em ultrassom por 45 min na temperatura de extração 60°C possibilitou uma extração eficiente dos analitos. Nessas condições os resultados obtidos mostraram-se exatos, não apresentando diferença significativa quando comparados com os obtidos após digestão ácida em bloco de aquecimento. Adicionalmente, o método proposto foi aplicado para análise de amostras de referência com valores de concentração certificados e informados para os analitos, e os valores obtidos pelo método proposto mostraram boa concordância com os valores certificados e/ou informados para a maioria dos analitos.

A metodologia proposta mostrou ser simples, rápida e com exatidão e precisão para extração e determinação de metais em amostras de alta complexidade como as amostras de borra oleosas, tendo um menor custo e um menor consumo de reagentes nocivos em relação a técnica atualmente utilizada, por digestão da amostra. Assim, a metodologia foi aplicada determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn em sete amostras de borras oleosas de diferentes fontes, que apresentaram, entre si, concentrações semelhantes para a maioria dos analitos, com uma variação maior encontrada apenas para o Pb. Essa variação é comum, já que a composição depende muito da origem do resíduo.

## 7. REFERÊNCIAS

<sup>1</sup>ODDONE, D. **A Indústria de Petróleo e Gás no Brasil**. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2018. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/images/Palestras/Decio\\_Oddone\\_Goldman%20Sachs\\_Outubro\\_2018.pdf](http://www.anp.gov.br/images/Palestras/Decio_Oddone_Goldman%20Sachs_Outubro_2018.pdf)>. Acesso em: 27 mar. 2019.

<sup>2</sup>GOLDEMBERG, J., et al. Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pave the way for renewables in Brazil?. **Energy Policy**, [s.l.], v. 64, p.58-70, jan. 2014.

<sup>3</sup>BHATTACHARYYA, J. K.; SHEKDAR, A. V.. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.249-261, jun. 2003.

<sup>4</sup>HU, G., LI, J., ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 261, p.470-490, out. 2013.

<sup>5</sup>MATER, L., et al. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 136, n. 3, p.967-971, 25 ago. 2006.

<sup>6</sup>YAN, P., et al. Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 116, p.24-28, jul. 2012.

<sup>7</sup>CAMERA, A. S., et al. Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 26, sem página, out. 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

<sup>8</sup>MAZLOVA, E. A., MESHCHERYAKOV, S. V. Ecological Characteristics of Oil Sludges. **Chemistry And Technology Of Fuels And Oils**, Russia, v. 35, p.49-53, jan. 1999.

<sup>9</sup>SILVA, L. J., ALVES, F. C., FRANÇA, F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1016-1030, 2 jul. 2012.

<sup>10</sup>XU, N., et al. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 171, n. 1-3, p.914-917, nov. 2009.

<sup>11</sup>LI, C., et al. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 170, n. 3, p.171-183, set. 1995.

<sup>12</sup>ROCHA, O. R. S., et al. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 157, n. 1, p.80-85, 15 fev. 2010.

<sup>13</sup>FRANKENBERGER, W. T. Jr., JOHANSON, J. B. Influence of crude oil and refined petroleum products on soil dehydrogenase activity. **J. Environ. Qual.** v. 11, n. 4, p.602-607

<sup>14</sup>NEFF, Jerry M. et al. Effects of weathering on the toxicity of three offshore australian crude oils and a diesel fuel to marine animals. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.1809-1821, jul. 2000.

<sup>15</sup>SOETAN, K. O., OLAIYA, C. O., OYEWOLE, O. E. The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants: A Review. **African Journal Of Food Science**, Ibadan, v. 45, p.200-222, mai. 2010

<sup>16</sup>GUPTA, U.C., GUPTA, S.G. Sources and deficiency diseases of mineral nutrients in human health and nutrition: a review. **Pedosphere**, v. 24 n.1, p. 13–38, dez. 2013.

<sup>17</sup>BAMPIDIS, V. A., NISTOR, E., NITAS, D. Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury as Undesirable Substances in Animal Feeds. **Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies**, Thessaloniki, v. 46, p.17-22, mai. 2013.

<sup>18</sup>VERMA, R., DWIVEDI, P. Heavy metal water pollution: A case study. **Recent Research In Science And Technology**, Raman, v. 55, p.98-99, 2013

<sup>19</sup>OORTS, K., GHESQUIERE, U., SMOLDERS, E. Leaching and aging decrease nickel toxicity to soil microbial processes in soils freshly spiked with nickel chloride. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 6, p.1130-1138, 2007.

<sup>20</sup>ANDERSON, A., MEYER, D., MAYER, F. Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. **Australian Journal Of Agricultural Research**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.557-571, 1973.

<sup>21</sup>MELLO, P. A., et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 746, p.15-36, out. 2012

<sup>22</sup>RAUCKYTE, T., HARGREAVES, D. J., PAWLAK, Z. Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges. **Fuel**, [s.l.], v. 85, n. 4, p.481-485, mar. 2006.

<sup>23</sup>SCHIRMACHER, M., et al. Trace metal determination by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the differentiation between pure fuel oil (bunker oil) and waste oil (sludge) in maritime shipping legal cases. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.199-205, fev. 1993.

<sup>24</sup>MARTINIANO, L. C., et al. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel**, [s.l.], v. 103, p.1164-1167, jan. 2013.

<sup>25</sup>JESUS, A., et al. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.2109-2112, 18 mar. 2010.

<sup>26</sup>CHAVES, E. S., et al. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal Of Environmental Monitoring**, [s.l.], v. 10, n. 10, p.1211-1216, 2008.

<sup>27</sup>REYES, M. N. M., CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized

as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 60, n. 5, p.615-624, jun. 2005.

<sup>28</sup>NOMNGONGO, P. N., NGILA, J. C. Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 98, p.54-59, ago. 2014.

<sup>29</sup>HEIDARZADEH, N., GITIPOUR, S., ABDOLI, M. A. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 28, n. 10, p.921-927, 11 set. 2009.

<sup>30</sup>JASMINE, J., MUKHERJI, S. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 149, p.118-125, fev. 2015.

<sup>31</sup>MESKO, Márcia F. et al. Sample preparation strategies for bioinorganic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Elsevier B. V.**, Pelotas, v. 307, p.123-136, mar. 2011.

<sup>32</sup>SKOOG, A. D., et al. **Fundamentos de química analítica**. Thonson, Learning, 2006, tradução da 8ª ed. norte americana.

<sup>33</sup>Agilent Technologies, Inc. **ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - A Primer**. 2005.

<sup>34</sup>Aceto, M. **The Use of ICP-MS in Food Traceability**. Advances in Food Traceability Techniques and Technologies, 137–164. 2016.

<sup>35</sup>LOBO, F. A., et al. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 10, p.1907-1914, out. 2009.

<sup>36</sup>DU, B.; WEI, Q., XU, G. Rapid Determination of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl in Gasoline by FAAS. **Analytical Letters**, [s.l.], v. 32, n. 5, p.1011-1021, jan. 1999.

<sup>37</sup>ALVES, F. L., et al. River Sediment Analysis by Slurry Sampling FAAS: Determination of Copper, Zinc and Lead. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 12, n. 6, p.799-803, dez. 2001.

<sup>38</sup>KRUG, Francisco José; ROCHA, Rodrigo Piovezani. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo: Editsbq, 2016.

<sup>39</sup>IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

<sup>40</sup>UFSC. **Gestão de resíduos**. Disponível em: <http://gestaoderesiduos.ufsc.br/destinacao-final-dos-residuos-quimicos/>. Acesso em: 10 maio 2019.

<sup>41</sup>MAY, Thomas W.; WIEDMEYER, Ray H.. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**. Columbia, p. 150-155. set. 1998.