



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Geovanna de Oliveira Costa

Desenvolvimento de método para a determinação de bromo e iodo por USN-ICP-MS em extratos lixiviados de resíduo oleoso da indústria petroquímica

Florianópolis

2019

Geovanna de Oliveira Costa

Desenvolvimento de método para a determinação de bromo e iodo por USN-ICP-MS em extratos lixiviados de resíduo oleoso da indústria petroquímica

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestra em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Costa, Geovanna de Oliveira
Desenvolvimento de método para a determinação de bromo e iodo por USN-ICP-MS em extratos lixiviados de resíduo oleoso da indústria petroquímica / Geovanna de Oliveira Costa ; orientador, Daniel Lázaro Gallindo Borges , 2019.
57 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Halogênios. 3. Resíduo oleoso. 4. ICP MS. 5. Nebulização ultrassônica. I. Lázaro Gallindo Borges , Daniel . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Geovanna de Oliveira Costa

**Desenvolvimento de método para a determinação de bromo e iodo por
USN-ICP-MS em extratos lixiviados de resíduo oleoso da indústria
petroquímica**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Juliana Paula da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marcel Piovezan
Instituto Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof. Dr. Daniel Borges Lázaro Gallindo Borges
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2019.

Tudo o que o homem é capaz de conceber e acreditar, o homem
é capaz de alcançar.

Napoleon Hill

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a agradeço à Divindade, Deus, Força maior universal, por me conceder sabedoria, saúde, determinação, insatisfação inspiradora e não menos importante, amor por todo e qualquer trabalho executado durante minha caminhada acadêmico-científica.

À minha família por todo apoio, compreensão e incentivo ao estudo desde sempre. Patrocinadores de todas as minhas vitórias, meu muito obrigada.

Aos amigos do mestrado Diogo Cherem, Eduarda Omena, Héryca Amaral, Lucas Murara, Lucas Morés, Marina Coelho, Wander Max por todo suporte, paciência e troca durante nossos *brainstormings* no laboratório e cafezinhos.

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Daniel Lázaro Borges Gallindo, pela paciência e dedicação durante todo o mestrado, mesmo com ritmos e temperamentos diferentes sempre se dispôs a ouvir e compreender. Gratidão por cooperar para a execução de um trabalho de qualidade!

A UFSC e ao Departamento de Química por fornecerem recursos físicos e humanos de excelência. A banca por se dispor a contribuir com o engrandecimento deste trabalho. Gratidão!

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq pela bolsa concedida durante um ano do período de mestrado.

RESUMO

No presente trabalho, um nebulizador ultrassônico (USN) com uma unidade de dessolvatação foi acoplado a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de bromo e iodo em extratos lixiviados de resíduo oleoso, obtidos de acordo com a norma ABNT NBR 10005. Parâmetros instrumentais do nebulizador ultrassônico (temperatura de aquecimento e resfriamento) e do instrumento de ICP-MS (vazão de gás e potência de radiofrequência) para bromo e iodo foram otimizados. A potência de RF foi avaliada por experimentos univariados e fixada em 1400 W. Os outros três parâmetros foram avaliados utilizando uma estratégia multivariada, com um número reduzido de experimentos. O modelo de desejabilidade foi aplicado para o tratamento de dados e a desejabilidade global máxima alcançada foi de 0,272, estabelecendo as melhores condições para a determinação de Br e I em 130 °C (aquecimento), -3 °C (resfriamento) para USN e 1,3 L min⁻¹ (vazão de gás de arraste) para ICP-MS. Uma solução de NH₃ 0,29 mol L⁻¹ foi selecionada e coinjectada com a solução de amostra para minimizar os efeitos de memória e Ge foi usado como padrão interno. Os limites de detecção obtidos para os extratos lixiviados em meio de ácido acético foram determinados como 5,0 µg L⁻¹ (pH 2,88) e 0,7 µg L⁻¹ (pH 4,93) para Br e 2,0 µg L⁻¹ (pH 2,88) e pH 0,9 µg L⁻¹ (4,93) para I. Extratos lixiviados foram fortificados com os analitos, resultando em recuperações no intervalo de 82 a 101% para Br e 74 para 106% para I. O trabalho desenvolvido combinou as vantagens de cada sistema, a fim de contornar as dificuldades comumente encontradas na determinação desses elementos e apresentou sensibilidade suficiente para a determinação dos mesmos.

Palavras-chave: *Halogênios; Resíduo oleoso; Classificação de resíduos; Nebulização ultrassônica; ICP-MS.*

ABSTRACT

In the present work, an ultrasonic nebulizer (USN) with a desolvation unit was coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of bromine and iodine in leached extracts of oily sludge, obtained according to the ABNT NBR 10005 normative. Instrumental parameters of the ultrasonic nebulizer system (heating and cooling temperature) and ICP-MS instrument (gas flow rate and RF power) for bromine and iodine were optimized. RF power was evaluated using univariate experiments and set at 1400 W. The other three parameters were evaluated using a multivariate strategy, upon adoption of a reduced number of experiments. The desirability model was applied for the treatment of data and the maximum overall desirability attained was 0.272, representing that the best conditions for the determination of Br and I are 130 °C (heating), -3 °C (cooling) for USN and 1.3 L min⁻¹ (gas flow rate) for ICP-MS. A 0.29 mol L⁻¹ NH₃ solution was selected and co-injected with the sample solution to minimize the memory effects and Ge was used as an internal standard. The limits of detection obtained for the acetic acid extracts were determined as 5.0 µg L⁻¹ (pH 2.88) and 0.7 µg L⁻¹ (pH 4.93) for Br and 2.0 µg L⁻¹ (pH 2.88) and 0.9 µg L⁻¹ (pH 4.93) for I. Recoveries tests using spiked leached extracts were in the range of 82 to 101% for Br and 74 to 106 % for I. The developed method combined the advantages of each system in order to circumvent the difficulties commonly associated to the determination of these elements with sufficient sensitivity.

Keywords: *Halogens; Oily sludge; Waste classification; Ultrasonic nebulization; ICP-MS.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação esquemática do acoplamento USN-ICP-MS.	24
Figura 2. Representação esquemática do processo de lixiviação para obtenção dos extratos segundo a NBR ISO 10005:2004.	29
Figura 3. Sistema de introdução de amostras (padrões aquosos) e soluções de limpeza pela bomba peristáltica, nebulização e introdução na ICP-MS.....	30
Figura 4. Efeito da potência de radiofrequência do ICP-MS sobre o sinal analítico para os íons Br utilizando solução padrão $110 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em água deionizada.	34
Figura 5. Efeito da potência de radiofrequência do ICP-MS sobre o sinal analítico para I utilizando solução padrão $110 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em água deionizada.	34
Figura 6 Superfícies de resposta para extratos lixiviados em pH 4,93 obtidos pelo planejamento Box-Benhken para otimização dos parâmetros operacionais de USN-ICP-MS em função dos três fatores estudados: (a) $T_{\text{resf}} \times T_{\text{aquec}}$, (b) $\text{VGN} \times T_{\text{aquec}}$ e (c) $\text{VGN} \times T_{\text{resf}}$	37
Figura 7. Perfis globais e individuais dos valores previstos e desejáveis de Br e I obtidos no modelo Box-Behnken para otimização dos parâmetros instrumentais de operação do sistema USN-ICP-MS.	39
Figura 8 Avaliação do efeito de diferentes soluções alcalinas em fluxo com alíquotas da solução extratora sobre o sinal de ^{79}Br (a) e ^{127}I (b) em meio pH 2,88 para minimização do efeito de memória no sistema USN ICP MS.	42
Figura 9 Avaliação do efeito de diferentes soluções alcalinas em fluxo com alíquotas da solução extratora sobre o sinal de ^{79}Br (a) e ^{127}I (b) em meio pH 4,93 para minimização do efeito de memória no sistema USN ICP MS.	42
Figura 10. Avaliação da estabilidade de sinal em razões m/z de potenciais padrões internos em soluções extradoras pH 2,88 e 4,93 fortificadas com $80 \mu\text{g L}^{-1}$ Br, I e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de PI para a otimização das condições de quantificação para o sistema USN-ICP-MS.	43
Figura 11 Perfil de sinal para ^{79}Br com e sem ^{74}Ge na leitura de alíquotas de solução extratora pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b) fortificada com Br e I $110 \mu\text{g L}^{-1}$ e Ge $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em fluxo com diferentes concentrações de NH_3 (v/v).	45
Figura 12 Perfil de sinal para ^{127}I com e sem ^{74}Ge na leitura de alíquotas de solução extratora pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b) fortificada com Br e I $110 \mu\text{g L}^{-1}$ e Ge $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em fluxo com diferentes concentrações de NH_3 (v/v).	Erro! Indicador não definido.

Figura 13 Avaliação da eficiência de limpeza do sistema com a introdução da solução NH ₃ 0,1% em fluxo com a solução extratora pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b).	46
Figura 14 Curvas de calibração para Br (a) e I (b) em meio aquoso, solução de extração pH 2,88 e amostra lixiviada pH 2,88.	47
Figura 15 Curvas de calibração para Br (a) e I (b) em meio aquoso, solução de extração pH 4,93 e amostra lixiviada pH 4,93.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físico-químicas para Argônio e halogênios.	21
Tabela 2. Parâmetros operacionais do ICP-MS.	27
Tabela 3. Níveis variados para cada fator do planejamento Box Behnken completo	31
Tabela 4. Fatores, níveis e matriz experimental do modelo Box-Behnken.	Erro!
Indicador não definido.	
Tabela 5. Matriz experimental para as condições avaliadas no sistema USN-ICP-MS.....	36
Tabela 6 Linearidade e coeficiente de correlação para as curvas em meio aquoso, solução de extração pH 4,93 e amostra lixiviada pH 4,93	48
Tabela 7 Linearidade e coeficiente de correlação para as curvas em meio aquoso, solução de extração pH 2,88 e amostra lixiviada pH 2,88	Erro! Indicador não definido.
Tabela 8. Parâmetros de mérito para os extratos lixiviados de resíduo oleoso em meio pH 2,88 e pH 4,93.	49
Tabela 9. Ensaio de recuperação pra Br e I em extratos lixiviados de borra oleosa fortificada com solução padrão dos analitos (n = 3).	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

IC – Cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*

LOD – Limite de detecção, do inglês *limit of detection*

LOQ – Limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

PI – Padrão interno

PP – Polipropileno

RF – Rádio Frequência

T_{aquec} – Temperatura de aquecimento,

T_{resf} – Temperatura de resfriamento

USN – Nebulizador ultrassônico, do inglês *ultrasonic nebulizer*

VGN – Vazão de gás de nebulização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Resíduos sólidos.....	17
2.2	Extratos lixiviados oleosos.....	18
2.2.1	Preparo de amostras.....	18
2.2.2	Técnicas Analíticas	19
2.2.3	ICP-MS	21
2.3	Nebulização ultrassônica - USN.....	23
3	OBJETIVOS.....	26
3.1	Objetivo geral.....	26
3.2	Objetivos específicos.....	26
4	METODOLOGIA	27
4.1	Instrumentação.....	27
4.2	Reagentes e padrões	28
4.3	Obtenção do extrato lixiviado	28
4.4	Procedimentos analíticos.....	29
4.4.1	Otimização dos parâmetros operacionais.....	29
4.4.1.1	Avaliação da potência de radiofrequência.....	29
4.4.1.2	Planejamento multivariado	30
4.4.2	Efeito de memória e influência de soluções de limpeza.....	31
4.4.3	Parâmetros de mérito e quantificação	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Otimização da potência de radiofrequência do ICP	33
5.2	Ferramentas quimiométricas.....	35
5.3	Efeito de memória	40

5.3.1	Avaliação do uso de soluções alcalinas para limpeza do sistema USN-ICP-MS na minimização de efeitos de memória.....	40
5.3.2	Avaliação da influência de Ge como padrão interno	43
5.4	Quantificação e ensaios de recuperação	47
	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Os halogênios são um grupo de elementos peculiares, com diferenças significativas na reatividade, propriedades físicas e toxicidade. Estão presentes na natureza na forma de compostos orgânicos e inorgânicos, são relacionados como constituintes vitais para os seres humanos, mas também podem estar relacionados a patologias e a efeitos decorrentes de toxicidade em altas concentrações ou associados a outras moléculas.

Técnicas como cromatografia de íons (Müller *et al.*, 2012), espectrometria de fluorescência de raios-x (Martinez *et al.*, 2008) e espectrometria de massas de alta resolução (Bu *et al.*, 2003), entre outras, foram propostas e aplicadas com sucesso para a determinação de halogênios em diversas matrizes. Entretanto, em alguns casos, morosas etapas de preparo de amostras são necessárias, além de algumas das técnicas apresentarem limitações para análise multielementar, baixa sensibilidade, incidência de interferências e faixa linear restrita para quantificação.

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) possibilita a determinação de elementos metálicos em uma variedade de matrizes complexas, mas relatos da aplicação da técnica à determinação de não-metals, como halogênios, são relativamente escassos. A quantificação destes elementos é tipicamente dificultada por interferências espectrais (Bu *et al.*, 2003).

Os principais interferentes encontrados durante o desenvolvimento e aplicação de métodos são formados no próprio sistema pelo gás de plasma ou durante os preparos de amostras que empregam água, ácidos e elementos concomitantes. A partir dos componentes mencionados se forma uma variedade de moléculas que se sobrepõem em razão massa/carga com o analito (Mesko *et al.*, 2016). Assim, o uso de um sistema de nebulização ultrassônica (USN) acoplado ao espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se apresenta como uma alternativa atrativa para a determinação destes elementos, combinando as vantagens da técnica de ICP-MS (alta sensibilidade, capacidade multielementar, rapidez de análise) com a eficiência de introdução de amostra de um USN (produção de aerossol denso e uniforme, aumento da eficiência de transporte, remoção de ácidos, componentes voláteis da matriz e do volume de solvente que atinge o ICP devido à presença de um sistema de dessolvatação térmica).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para determinação de bromo e iodo por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com nebulização ultrassônica, aplicado a amostras de resíduo oleoso oriundas da indústria petroquímica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos sólidos

O Congresso Nacional instituiu em 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) com o objetivo de estabelecer princípios, objetivos, diretrizes, metas e ações visando o gerenciamento adequado de resíduos gerados pelo setor produtivo e pela sociedade civil, com o objetivo de buscar soluções para os graves problemas causados pelos resíduos, que vem comprometendo a qualidade de vida dos brasileiros. (PNRS, 2011)

A PNRS implementa o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, que tem como objetivos principais: i) o diagnóstico da situação atual dos resíduos sólidos; ii) proposição de cenários; iii) metas de redução, reutilização, reciclagem; iv) metas para o aproveitamento energético; v) metas para a eliminação e recuperação de lixões; vi) programas, projetos; normas e condicionantes técnicas para o acesso a recursos da União; vii) medidas para incentivar e viabilizar a gestão regionalizada dos resíduos sólidos; viii) normas e diretrizes para a disposição final de rejeitos; ix) meios a serem utilizados para o controle e a fiscalização (PNRS, 2011).

Dentro deste plano, conceitua-se como resíduo sólido todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (PNRS, 2010).

Dentro da denominação resíduos sólidos são subdivididas as classes: urbanos (ex. orgânicos, alumínio, aço, papel/papelão, plástico e vidro), construção civil (ex. material orgânico, produtos químicos, tóxicos e embalagens diversas), logística reversa obrigatória (ex. pilhas e baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista, óleos lubrificantes, produtos eletroeletrônicos e seus componentes), (PNRS, 2011).

2.2 Extratos lixiviados oleosos

2.2.1 Preparo de amostras

O desenvolvimento de métodos analíticos para amostras sólidas comumente envolve etapas de preparo. Tratando-se de resíduos sólidos todo e qualquer método desenvolvido será aplicado com o objetivo de fornecer informações acerca da destinação do mesmo.

A disposição final de um resíduo sólido é definida de acordo com a sua classificação, que no Brasil é conduzida de acordo com a NBR 10004:2004, e os processos para obtenção do extrato lixiviado para análises químicas posteriores são realizados de acordo com a NBR 10005:2004 (ABNT, 2004).

A norma classifica os resíduos em dois grupos: perigoso (Classe I) e não perigoso (Classe II). Os resíduos se enquadram na classe perigosa caso possam representar riscos à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente por serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos e que, portanto, requerem tratamento e disposição especiais.

Já os resíduos não perigosos são subdivididos em “não inertes” (Classe II A) e “inertes” (Classe II B). Um resíduo é classificado como Classe II B quando seu lixiviado não apresenta nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores a padrões pré-estabelecidos. Resíduos não perigosos e não inertes (classe II A) podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. (ABNT, 2004)

A norma NBR 10005:2004 descreve o procedimento de obtenção de extratos a partir do processo de lixiviação, que consiste em um processo de extração de substratos de materiais sólidos que são dissolvidos em uma fase líquida. Esse processo envolve três etapas: contato, separação e extração (ABNT, 2004).

Os lixiviados são obtidos a partir da utilização de duas soluções extratoras compostas, uma de ácido acético glacial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e água ultrapura em pH 2,88 e outra em pH 4,93, contendo ácido acético $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio $0,064 \text{ mol L}^{-1}$, em água ultrapura (ABNT, 2004).

Manhães e Holanda avaliaram a concentração de metais em resíduo sólido de pó de rocha granítica, caracterizando-o como resíduo Classe IIA – Não Inerte, segundo a norma NBR – 10004. Os autores evidenciam que esta classificação tem como justificativa a presença

de chumbo, cromo total, ferro e manganês acima dos limites máximos permitidos para o teste de solubilização (Manhães e Holanda, 2008).

Silva et al (2012), realizaram a classificação de lodos formados durante o processo de coagulação/floculação da água com coagulantes PAC e *Moringa oleifera*, de acordo com o conjunto de normas ABNT NBR 10.004 e 10.005, classificando os lodos de PAC e Moringa como resíduos CLASSE II A, não perigoso – não inerte. Os autores enfatizam que, mesmo com o uso de um coagulante natural, o lodo pode possuir uma alta concentração de metais em sua composição, sendo primordial o armazenamento correto destes resíduos de forma a não causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos (Silva *et al.*, 2012).

2.2.2 Técnicas Analíticas

Os halogênios são um grupo de elementos que se apresenta de diferentes maneiras na natureza, na forma química de compostos orgânicos ou inorgânicos (Fuge, 1988). Assim, eles têm aplicações, funções fisiológicas, propriedades e importância toxicológica distintas. O potencial apresentado por estes elementos, tanto na vida dos seres humanos como no meio ambiente, pode ser relacionado à sua facilidade de ligação com metais e não metais através de ligações com caráter iônico e covalente.

Os halogênios apresentam-se em diversas matrizes, como amostras de resíduos biológicos (Kerl *et al.*, 1996), medicamentos (Muller *et al.*, 2012), gêneros alimentícios (Mesko *et al.*, 2016) e industriais. Devido esta diversidade de matrizes e características físico-químicas, o desenvolvimento de métodos analíticos para a identificação e determinação de halogênios em amostras diversificadas se torna uma tarefa desafiadora, devido à diferente reatividade que pode ser esperada para cada composto com um dado reagente ou mesmo com uma técnica de detecção específica.

Na literatura, várias técnicas já foram descritas para o estudo e quantificação de halogênios, como cromatografia iônica na determinação de fluoreto, brometo e cloreto em cigarros de tabaco (Müller *et al.*, 2012); voltametria mediada por brometo e iodeto para a detecção, discriminação e quantificação de compostos organossulfurados biologicamente relevantes (Valero-ruizet *et al.*, 2016); espectrometria de absorção atômica na determinação indireta de iodeto em laticínios (Yebra e Bollaín, 2010); espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) na determinação de Cl, Br e I em amostras de leite (Naozuka *et al.*, 2003); espectrometria de massa de alta resolução com plasma

indutivamente acoplado (HR-ICP-MS) na determinação flúor, cloro, bromo e iodo em compostos orgânicos sólidos e substâncias farmacêuticas (Bu *et al.*, 2003); dentre outras técnicas aplicadas em diversos tipos de amostras.

A maioria das abordagens mencionadas acima, embora sensíveis, requereram instrumentação dispendiosa ou tiveram a necessidade de um extenso pré-tratamento de amostra devido a características intrínsecas à matriz da amostra e extrínsecas às mesmas, como as características físico-químicas dos analitos, representadas em sua maioria em perdas por formação de compostos voláteis, efeito de memória e interferências espectrais.

Um método comumente utilizado no preparo de amostras para determinação de halogênios é a combustão induzida por micro-ondas (MIC), empregada para na digestão de amostras complexas (como coque de petróleo, óleo cru, carvão). Pereira (2015) empregou o processo de digestão em meio básico no preparo de amostras de óleo cru para posterior determinação de halogênios e enxofre. O processo levou à decomposição da matéria orgânica, minimizando interferências durante a determinação, procedida por ICP-MS, e também a redução de sinais de branco (Pereira *et al.*, 2015).

Dudoit e Pergantis (2001) desenvolveram um método para a determinação multielementar de espécies halogenadas (BrO_3^- e IO_3^-) e halogênios (Br^- e I^-) em água por cromatografia iônica como método de separação, acoplado à ICP-MS para detecção. Para este acoplamento foi necessário iniciar manualmente a aquisição de dados do instrumento de ICP-MS simultaneamente com a injeção da amostra no cromatógrafo iônico, além da otimização dos parâmetros instrumentais. Os autores comentam benefícios do uso de uma membrana de supressão para eliminação íons que são potenciais formadores de interferentes poliatômicos (Dudoit e Pergantis, 2001).

Recentemente, um método para a determinação de halogênios em amostras de solo contendo teores de matéria orgânica de 10 a 90% foi desenvolvido utilizando como preparo de amostras digestão por combustão seguida de piroidrólise, combinando vantagens das duas técnicas: o bom desempenho na digestão de solo, segurança (uso de um sistema não pressurizado) e tempo de combustão relativamente baixo (preparo de amostras rápido, com aproximadamente 12 minutos). A comparação do método se deu pela detecção com IC e com ICP-MS (Pereira *et al.*, 2018).

2.2.3 ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido empregada em larga escala para determinações elementares, apresentando vantagens como alta seletividade, sensibilidade, precisão, excelentes limites de detecção (LOD) e sua capacidade de discriminar isótopos do mesmo elemento de acordo com sua razão massa/carga (m/z). Entretanto, o desenvolvimento de métodos para a determinação de não metais, considerando exclusivamente o caso de halogênios, apresenta alguns percalços devido à energia de ionização destes elementos ser relativamente elevada (Tabela 1), tornando-os apenas parcialmente ionizados no plasma (Bu *et al.*, 2003).

Tabela 1 Energias de ionização e isótopos estáveis para argônio e halogênios.

Elemento	Energia de Ionização (eV)	m/z
Ar	15,76	36,38 e 40
F	17,42	19
Cl	12,97	35 e 37
Br	11,81	79 e 81
I	10,45	127

Fonte: Sansonetti e Martin, 2005.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, dois dos elementos da classe dos halogênios foram desconsiderados. No caso especial da determinação de flúor, a problemática se encontra na associação de uma alta energia de ionização ($I_F = 17,4$ eV), que ultrapassa a capacidade de ionização do plasma de argônio ($I_{Ar} = 15,8$ eV) e intensa interferência espectral derivada da água, resultando também em uma sensibilidade extremamente baixa quando os sistemas ICP-MS de quadrupolo são usados (Mello *et al.*, 2013).

Cloro é um elemento extremamente abundante, distribuído entre dois isótopos com baixas razões massa/carga (Tabela 1). Uma vez que somente a resolução de massa unitária é alcançável para os instrumentos de ICP-MS comerciais equipados com um analisador de massa quadrupolar, interferências espectrais severas por si só tornaram sua quantificação extremamente difícil. A maioria dessas interferências é causada pela presença de argônio (gás de plasma), água e ácidos utilizados no preparo de amostra, bem como elementos concomitantes da matriz da amostra, que no ambiente altamente energético do plasma se

combinam em moléculas poliatômicas com razão m/z coincidente com a dos halogênios, superestimando o sinal que é obtido para o isótopo do analito (Bu *et al.*, 2003).

A determinação de bromo e iodo em diversas matrizes é reportada na literatura como uma difícil tarefa devido à volatilidade e a efeitos de memória provenientes das espécies moleculares formadas em meio ácido, que permanecem retidas nas paredes de tubos e superfície de vidro dos diferentes sistemas de introdução de amostra, resultando em um aumento do sinal de fundo. Uma das estratégias reportadas é o uso de soluções alcalinas no preparo de amostras e também como solução de limpeza do sistema, quando introduzida entre as replicatas. O uso de soluções contendo hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), amônia, carbonato de amônio, assim como o uso de agentes oxidantes (como HClO_4) tem sido reportado para evitar perdas por formação de compostos voláteis (Fecher *et al.*, 2012).

Considerando as adversidades mencionadas, Nguyen e Ludwig (2014) avaliaram como padrão interno (PI) Ge, Rh, Te, Eu e Re, com o objetivo de reduzir efeitos de matriz na análise de amostras de espinafre e repolho digeridas com concentrações em níveis traço de Br e I. A avaliação do PI considerou os isótopos ^{72}Ge , ^{103}Rh , ^{125}Te , ^{128}Te , ^{130}Te , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{185}Re e ^{187}Re e melhor linearidade e maior fator de correlação foram observadas com emprego de ^{125}Te , indicando que a função escolhida estabelece uma relação linear entre os parâmetros de concentração e sinal obtidos. Na quantificação, ^{125}Te permitiu obter percentuais de recuperação adequados para o intervalo de confiança considerado e uma frequência analítica suficiente para a determinação quantitativa dos elementos (Nguyen e Ludwig, 2014).

Huynh e colaboradores (2015) avaliaram o uso de Te e Sb como padrões internos na quantificação de bromo e iodo em amostras de leite em pó por ICP-MS. Sinais para Te foram mais baixos e com altos desvios, associados à possível formação de sólidos provenientes do contato do padrão interno com a matriz do leite. Dessa forma, foi selecionado Sb como PI, por apresentar maior estabilidade na matriz da amostra (Huynh *et al.*, 2015).

Landon *et al.* (2017) avaliaram o uso de dois padrões internos (irídio e telúrio) na determinação de iodo em amostras de urina. A razão m/z e primeiro potencial de ionização para Ir (m/z 193, $I= 9,1$ eV) não favoreceram os experimentos, assim como a baixa estabilidade do sinal no decorrer das análises. Considerando o padrão interno Te, também foram avaliadas as duas razões massa carga (129 e 125), estabelecendo como PI ^{125}Te por proporcionar sinais com baixa oscilação, resultando em uma correção com maior confiabilidade (Landon *et al.*, 2017).

2.3 Nebulização ultrassônica - USN

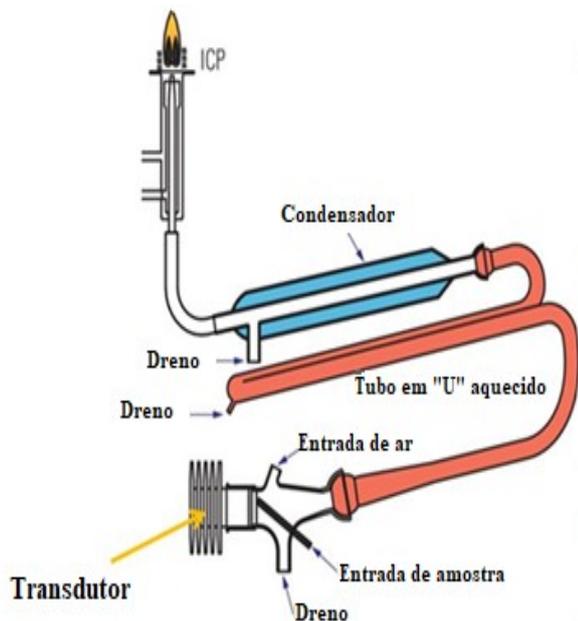
Espectrômetros de massa com plasma indutivamente acoplado são instrumentos compatíveis com diversos sistemas de introdução de amostra, como nebulizadores (pneumático e ultrassônico), câmara de vaporização eletrotérmica (forno de grafite), cromatógrafos (a gás e líquido), ablação a laser ou até sistemas de geração fotoquímica de vapor. O sistema mais adequado a se utilizar deve considerar diversas características tanto da amostra como de compatibilidade com o ICP (Jarvis et al., 1992).

Nebulizadores são comumente utilizados no desenvolvimento de métodos utilizando ICP-MS para a introdução de amostras líquidas por apresentarem elevada eficiência de transporte, boa repetibilidade, elevada frequência analítica e robustez, além de serem de fácil manuseio e baixo custo de operação e manutenção. Entretanto, podem apresentar algumas desvantagens no desenvolvimento de métodos que empreguem amostras de matriz complexa, trabalhando-se com alto volume de solvente e alto teor de sólidos dissolvidos (Jarvis et al., 1992).

Os nebulizadores pneumáticos são caracterizados por uma baixa eficiência de transporte, pois a capacidade de nebulização não aumenta linearmente com o aumento da vazão da amostra. Além disso, a carga de solvente nesses nebulizadores pode provocar instabilidade no plasma e arrefecimento, resultando em dessolvatação incompleta do aerossol no ICP (Kahen, Jorabchi e Montaser, 2006).

O nebulizador ultrassônico compõe um subgrupo de nebulizadores, composto por um cristal piezoelétrico e uma câmara de nebulização onde ocorre a formação do aerossol através da transferência de energia acústica do cristal para a amostra. Sobre a superfície de quartzo na qual o transdutor é acoplado, um filme de líquido da amostra entra em contato com esta superfície e um fino aerossol é formado pela “quebra” do líquido em gotículas, com diâmetros inferiores a 10 μm (Jarvis et al., 1992).

Figura 1 Representação esquemática do acoplamento USN-ICP-MS.



Fonte: Teledyne CETAC Technologies

A nebulização ultrassônica com sistema de dessolvatação térmica surge com o objetivo de reduzir o efeito de *solvent load* e aumentar a eficiência de introdução de amostra, particularmente úteis no caso de matrizes complexas. Além disso, a produção de aerossol não depende da vazão de gás, contribuindo com aumento no tempo de residência no plasma (Jarvis *et al.*, 1992).

Nestes sistemas, a amostra é introduzida através de um capilar com o auxílio de uma bomba peristáltica, logo entra em contato com a superfície que vibra em alta frequência e desintegra o líquido em gotículas finas que são carregadas pelo gás de arraste, geralmente o mesmo gás utilizado no ICP - argônio. O aerossol percorre um tubo de vidro aquecido por efeito Peltier e posteriormente, o vapor entra em contato com um condensador, removendo parte dos componentes da matriz e água, atenuando também o vapor orgânico que alcança o plasma (Jarvis *et al.*, 1992).

A presença do sistema de dessolvatação possibilita a eliminação de parte do solvente presente na solução da amostra, chegando ao ICP um aerossol mais seco, mantendo a temperatura do plasma mais estável, assim como contribui para a eliminação de interferências provenientes de componentes voláteis da matriz, ácidos e água utilizados no preparo de amostras. Neste sistema, é evidenciada maior eficiência de transporte do analito, chegando a aproximadamente 30%, o que é substancialmente superior à eficiência dos nebulizadores

pneumáticos convencionais (cerca de 2%), dando origem a sensibilidades significativamente altas e baixos limites de detecção (Jarvis *et al.*, 1992).

Tendo em vista que elementos voláteis podem ser perdidos no estágio de dessolvatação, Kahen *et al.* (2006) evidenciaram a perda de íons brometo no estágio de dessolvatação de um USN-MD (nebulização ultrassônica com membrana de dessolvatação), resultando em curvas de calibração não-lineares. A quantificação de bromo usando um nebulizador pneumático convencional não mostrou qualquer evidência desse efeito, indicando que a perda de íons de brometo é mais provável devido a dessolvatação.

A perda por formação de espécies voláteis em sistemas com estágio de dessolvatação é apresentada na literatura como um dos causadores de baixa sensibilidade na determinação de halogênios. Entretanto, para amostras contendo solventes orgânicos, a membrana se apresenta como ferramenta para redução da quantidade de solvente que chega no plasma (Jensen *et al.*, 2003).

Na literatura consultada, não são reportados outros métodos para a determinação e quantificação de halogênios utilizando nebulizadores ultrassônicos como sistema de introdução de amostras. Dessa forma, o presente trabalho se apresenta como um desafio inovador, possibilitando o estudo e desenvolvimento de um método que une um sistema de introdução de amostras eficiente a técnica de ICP-MS.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver de um método para quantificação simultânea de bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com nebulização ultrassônica (USN-ICP-MS), com enfoque na análise de extratos de resíduos oleosos.

3.2 Objetivos específicos

- Otimizar as condições operacionais do sistema USN-ICP-MS para os diferentes meios de obtenção de extrato lixiviado;
- avaliar a eficiência de soluções alcalinas para minimização do efeito de memória no sistema USN-ICP-MS;
- avaliar a influência do padrão interno na minimização de efeitos de matriz;
- determinar os parâmetros de mérito para os meios de extração em pH 2,88 e pH 4,93;
- aplicar os métodos desenvolvidos na análise do extrato lixiviado em meio pH 2,88 e pH 4,93.

4 METODOLOGIA

4.1 Instrumentação

Para todas as análises foi utilizado um instrumento de ICP-MS modelo ELAN 6000 (Perkin-Elmer-Sciex, Thornhill, Canada), cujos parâmetros operacionais encontram-se listados na Tabela 2. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins) foi utilizado como gás de suporte para o plasma, carreador de aerossol e nebulizador.

As amostras foram introduzidas no plasma por meio de um nebulizador ultrassônico (USN) com sistema de dessolvatação térmica por aquecimento e efeito Peltier modelo U-5000AT⁺ (Cetac Technologies Inc., Omaha, EUA) e uma bomba peristáltica modelo ISM935C (ISMATEC, EUA). Para a obtenção do extrato lixiviado, utilizou-se um agitador rotatório modelo TE-743 (Tecnal, São Paulo), sistema de filtração a vácuo (Millipore, Billerica, EUA) com bomba de vácuo TE-058 (Tecnal), filtros de acetato de celulose com poros de 0,45 mm (Sartorius, Aubagne, França) e frascos de lixiviação de PP 500 mL.

Tabela 2. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Parâmetro	Condição
ICP-MS	
Potência de rádio frequência (RF)	1400 W
Vazão de gás nebulizador	1,3 L min ⁻¹
Cones amostrador e <i>skimmer</i>	Pt
Isótopos monitorados (<i>m/z</i>)	⁷⁹ Br; ¹²⁷ I
Modo de medida	<i>Peak hopping</i>
Tempo morto	50 ns
Tempo de integração (ms)	2500
Varreduras por replicata	50
Número de replicatas	3
USN	
Aquecimento	130 °C
Resfriamento	-3 °C
Vazão de solução (total)*	6,25 mL min ⁻¹

*vazão de individual de cada canal: 3 mL min⁻¹.

4.2 Reagentes e padrões

A água deionizada foi obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation, Bedford, MA, USA) com uma resistividade de 18,2 M Ω cm. Ácido acético glacial (Merck, Darmstadt, Alemanha) e hidróxido de sódio (Carlo Erba, Milão, Itália) foram utilizados durante o preparo de amostras. Soluções alcalinas foram preparadas a partir de soluções estoque de amônia 28% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha), hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) e uma solução de carbonato de amônio (Sigma Aldrich, Saint Louis, EUA) preparada a partir da dissolução do sal em água.

Soluções de calibração multielementares foram preparadas a partir de soluções padrão estoque comercialmente disponíveis de brometo e iodeto 1000 mg L⁻¹ e germânio 10 mg L⁻¹ em ácido nítrico 1% (SpecSol, Quimlab, São Paulo, Brasil). Alíquotas destas soluções foram diluídas para resultar em concentrações finais de 20 a 200 μ g L⁻¹ dos halogênios e 20 μ g L⁻¹ de Ge, respectivamente.

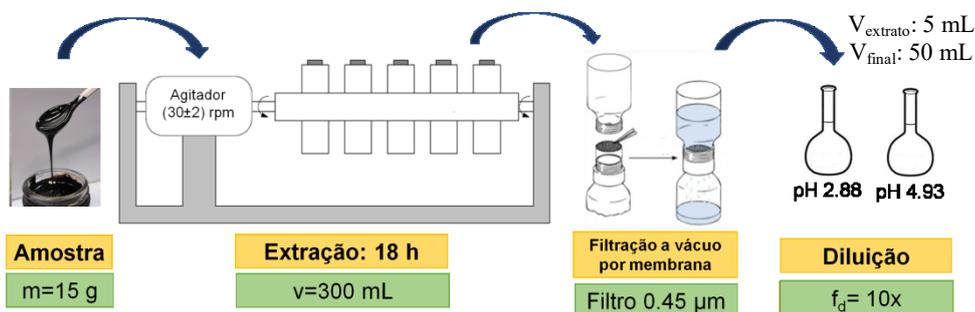
Resíduos oleosos da indústria petroquímica foram utilizados para otimização do método.

4.3 Obtenção do extrato lixiviado

A escolha de um preparo de amostras adequado e um padrão interno se apresentam como parâmetros de importância na determinação de halogênios, como reporta a literatura. Neste trabalho, o primeiro parâmetro foi fixado segundo a norma NBR ABNT 10004 para tratamentos de resíduos sólidos e o segundo parâmetro foi avaliado de acordo com dados encontrados na literatura.

As amostras de resíduo oleoso foram cedidas pela indústria petroquímica e submetidas ao procedimento de lixiviação para obtenção dos extratos segundo a norma NBR ISO 10005:2004; o processo de extração está esquematicamente representado na Figura 2. Foram empregados dois procedimentos de lixiviação, em meio de pH 2,88 e pH 4,93. Para a obtenção dos extratos lixiviados, 15 g de resíduo oleoso foram adicionados a 300 mL de solução extratora, compreendendo 0,10 mol L⁻¹ de ácido acético glacial para a solução extratora de pH 2,88 e mistura de ácido acético glacial 0,035 mol L⁻¹ e NaOH 0,064 mol L⁻¹ para a solução extratora em pH 4,93.

Figura 2. Representação esquemática do processo de lixiviação para obtenção dos extratos segundo a NBR ISO 10005:2004.



As misturas foram submetidas à agitação em agitador rotatório a 30 ± 2 rpm por 18 h em tubos de PP para a obtenção do extrato lixiviado. Após agitação, o extrato foi filtrado em membranas com poros de $0,45 \mu\text{m}$ através de um sistema de filtração a vácuo e uma alíquota da fase líquida foi submetida à diluição de dez vezes com água deionizada antes de ser introduzida no sistema USN-ICP-MS. Os extratos foram analisados no mesmo dia para evitar possíveis perdas por volatilização.

4.4 Procedimentos analíticos

4.4.1 Otimização dos parâmetros operacionais

A potência de radiofrequência (RF) do ICP-MS foi otimizada de forma univariada e os parâmetros de vazão de gás de nebulização e temperaturas do sistema de dessolvatação foram otimizados para o sistema USN-ICP-MS utilizando planejamento multivariado. Todas as otimizações foram realizadas para os dois diferentes meios de extração, pH 2,88 e pH 4,93.

4.4.1.1 Avaliação da potência de radiofrequência

A avaliação da potência de radiofrequência se procedeu com a varredura na faixa de 1100 a 1500 W, com a introdução de alíquotas de solução extratora diluídas dez vezes em meio de ácido acético glacial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,88) enriquecida com brometo e iodeto a uma concentração final de $110 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br e I. Alíquotas diluídas dez vezes da solução extratora

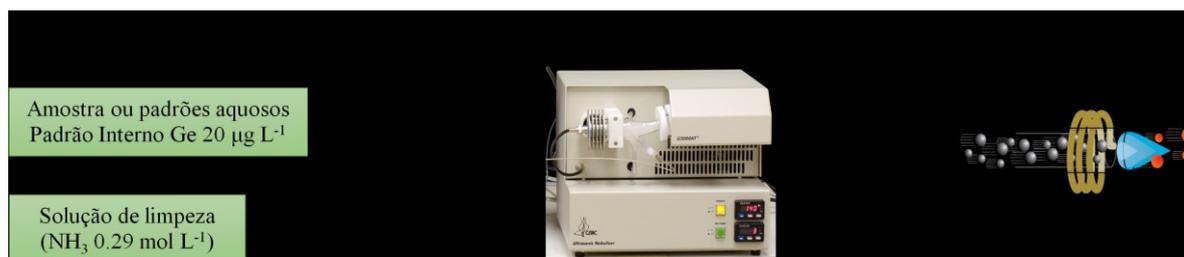
contendo ácido acético $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,064 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,93), também enriquecida com brometo e iodeto a uma concentração final de $110 \mu\text{g L}^{-1}$, foram analisadas.

4.4.1.2 Planejamento multivariado

A otimização dos parâmetros foi feita para soluções extratoras e para os extratos lixiviados de resíduo oleoso obtidos em meio de pH 2,88 e pH 4,93 com a introdução de soluções preparadas a partir de uma alíquota da solução extratora (ou extrato lixiviado) diluída dez vezes em meio de ácido acético glacial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,88) enriquecida com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de germânio, $110 \mu\text{g L}^{-1}$ de Br e I. O mesmo processo foi repetido para uma alíquota diluída dez vezes da solução extratora (ou extrato lixiviado) contendo ácido acético $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,064 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,93), também enriquecida com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de germânio, $110 \mu\text{g L}^{-1}$ de brometo e iodeto.

As soluções foram introduzidas em fluxo com uma solução de limpeza $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ NH_3 com o auxílio de uma bomba peristáltica a uma vazão de $3,12 \text{ mL min}^{-1}$ até o USN para nebulização, dessolvatação e posteriormente seguindo até o ICP-MS para detecção, conforme a Figura 3.

Figura 3. Sistema de introdução de amostras (padrões aquosos) e soluções de limpeza pela bomba peristáltica, nebulização e introdução na ICP-MS.



O sistema de análise de dados utilizado neste trabalho foi o software STATISTICA (2010) e o modelo Box Behnken foi selecionado para a otimização dos parâmetros instrumentais do sistema USN-ICP-MS e o planejamento foi baseado nos fatores e níveis descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Níveis variados para cada fator do planejamento Box Behnken completo.

Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Temperatura de resfriamento - T_{resf} (°C)	-6	-3	0
Temperatura de aquecimento - T_{aquec} (°C)	120	130	140
Vazão de gás de nebulização - VGN (L min ⁻¹)	1.1	1.3	1.5

4.4.2 Efeito de memória e influência de soluções de limpeza

A avaliação da influência de soluções alcalinas para minimização do efeito de memória foi feita utilizando soluções alcalinas introduzidas em fluxo com as soluções extratoras (pH 2,88 e pH 4,93) fortificadas com 110 $\mu\text{g L}^{-1}$ Br e I, em diferentes faixas de concentração.

4.4.3 Parâmetros de mérito e quantificação

Foram avaliadas três técnicas de calibração: meio aquoso, utilizando padrões aquosos diluídos em água; semelhança de matriz, utilizando padrões aquosos diluídos nas soluções extratoras pH 2,88 e pH 4,93; e calibração por adição de padrão, com a fortificação dos extratos lixiviados em meio pH 2,88 e pH 4,93 com padrões aquosos. Para todas as calibrações citadas foi adicionado Ge 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ como padrão interno.

A determinação de bromo e iodo nos extratos lixiviados de resíduo oleoso em pH 2,88 e 4,93 foi feita por calibração por adição de padrão com alíquotas diluídas em dez vezes acrescidas de 100 μL de padrão interno, a concentração final de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ge. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram obtidos para os meios de extração em pH 2,88 e pH 4,93, utilizando uma faixa de trabalho de 20 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Br e I. Os limites instrumentais de detecção para Br e I foram calculados como três vezes (10 vezes para os limites de quantificação) o desvio padrão de 10 medidas do branco.

As recuperações ($n=3$) foram obtidas através da introdução de concentrações conhecidas dos analitos nas amostras de resíduo oleoso submetidas à extração. As alíquotas foram avaliadas em três intervalos de tempo: após a extração, após a filtração e antes da

extração (imediatamente após adição da solução de enriquecimento ao meio de extração). As soluções foram enriquecidas em dois níveis para o extrato lixiviado em pH 2,88 (100 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Br e I, respectivamente) e três níveis para o extrato lixiviado em pH 4,93 (80, 90 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

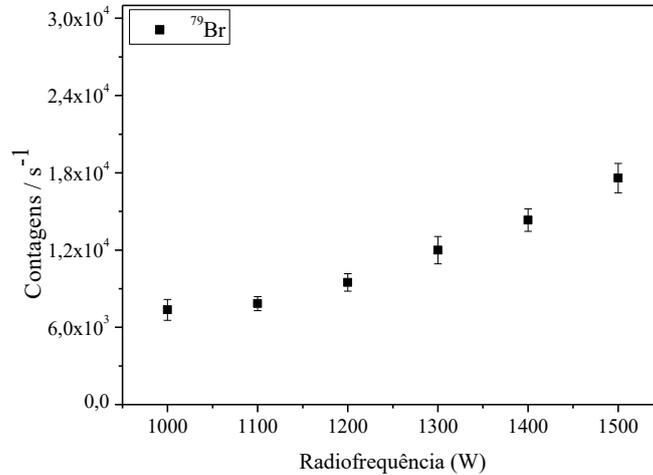
Durante o desenvolvimento do método apenas Br e I foram monitorados em m/z 79 e 127, respectivamente, como apresentado na Tabela 1. Existem dois isótopos estáveis para Cl e Br; no entanto, ^{36}Cl , ^{37}Cl e ^{81}Br não foram selecionados devido a interferências poliatômicas, provavelmente provenientes do próprio gás do plasma. O isótopo ^{37}Cl é sabidamente acometido por interferência causada por $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$, o que dificulta seu monitoramento. O isótopo ^{35}Cl , por sua vez, só é afetado por sobreposição direta com $^{34}\text{S}^1\text{H}^+$ e $^{17}\text{F}^{18}\text{O}^+$, que são espécies improváveis nas condições utilizadas no experimento. Todavia, a baixa sensibilidade de abundância associada ao íon $^{36}\text{Ar}^+$ é provavelmente significativa, o que faz com que parte do sinal associado a Ar^+ seja detectado em m/z 35. De fato, a oscilação nas contagens associadas a ^{35}Cl foi significativa e impediu seu monitoramento. O isótopo ^{81}Br , por sua vez, é potencialmente afetado por $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ e mesmo por $^{80}\text{Kr}^1\text{H}^+$, sendo necessária uma resolução maior que a oferecida pelo quadrupolo para uma determinação precisa. Como iodo apresenta apenas um isótopo estável, a $m/z = 127$ foi utilizada para sua determinação (Mello *et al*, 2013; Tagami *et al*, 2006).

5.1 Otimização da potência de radiofrequência do ICP

A potência de radiofrequência foi um parâmetro avaliado por afetar a intensidade de sinal dos íons no sistema USN-ICP-MS. A potência de RF foi variada de 1000 a 1500 W, fixando-se a vazão de gás de nebulização em $1,3 \text{ L min}^{-1}$ com a introdução de uma solução multielementar Br e I $110 \mu\text{g L}^{-1}$. Os efeitos desta variação são apresentados nas Figuras 4 e 5.

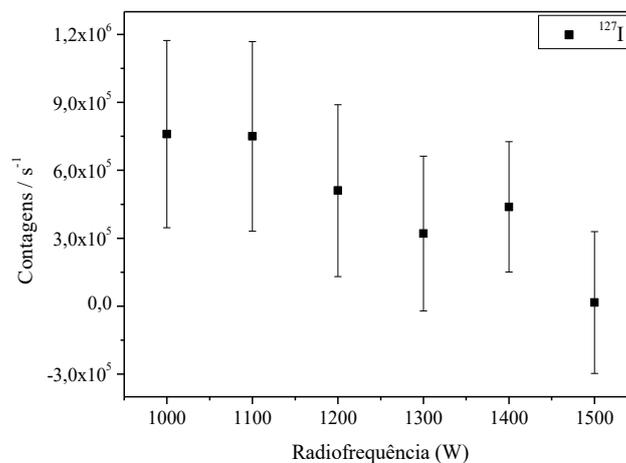
Espera-se que o aumento da potência de RF leve a um aumento da temperatura do plasma; além disso, a USN é capaz de diminuir a quantidade de concomitantes que chegam ao plasma, visto que parte da matriz aquosa é removida por seu sistema de dessolvatação, diminuindo assim a energia necessária para o processo de dessolvatação no ICP. Ainda assim, os halogênios exigem naturalmente uma maior potência de RF devido às suas elevadas energias de ionização.

Figura 4. Efeito da potência de radiofrequência do ICP-MS sobre o sinal analítico para os íons Br utilizando solução padrão $110 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em água deionizada.



A Figura 4 apresenta o efeito da variação da potência de radiofrequência sobre o sinal do isótopo ^{79}Br , onde o aumento da potência de RF levou a um incremento do sinal, ou seja, com um plasma mais energético há maior produção de íons Br resultando em um aumento do sinal. Além disso, também há um incremento no desvio das medidas devido a possíveis instabilidades do plasma e efeito de memória.

Figura 5. Efeito da potência de radiofrequência do ICP-MS sobre o sinal analítico para I utilizando solução padrão $110 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em água deionizada.



Um perfil de sinal sem padronização foi observado para o isótopo de I (Figura 5), sendo este o elemento de menor potencial de ionização. Como mencionado na literatura, os

desvios obtidos podem estar relacionados à características físico químicas do elemento em meio ácido, estando mais suscetível a formação de espécies moleculares que são retinas do sistema, causando leituras com maiores oscilações, provocando, conseqüentemente o efeito de memória.

Considerando-se que uma potência de RF mais alta em uma vazão de gás nebulizador fixa resulta em um plasma “mais quente”, uma maior eficiência de ionização dos elementos se apresenta na ordem I (10,45 eV) e Br (11,84 eV). Sendo assim, a potência de RF de 1400 W foi selecionada por resultar em melhor sinal para ambos analitos. Este parâmetro foi mantido constante durante as demais avaliações.

5.2 Ferramentas quimiométricas

A USN acoplada a um sistema de dessolvatação térmica tem o benefício combinado da alta eficiência de nebulização e redução da carga de solvente transportada ao ICP, comumente descrita como um sistema de introdução de aerossol "seco". A avaliação das temperaturas do estágio de dessolvatação é muito importante para se obter a máxima dessolvatação da amostra sem perda de analitos.

Foram aplicados planejamentos multivariados para otimização das condições operacionais do nebulizador ultrassônico, considerando as seguintes variáveis: vazão de gás nebulizador (VGN), temperatura de aquecimento (T_{aquec}) e temperatura de resfriamento (T_{resf}). Os dados foram tratados pelo software STATISTICA (2010) empregando uma configuração experimental pelo modelo Box Behnken composto de 15 experimentos contendo três pontos centrais, como apresentado na Tabela 4.

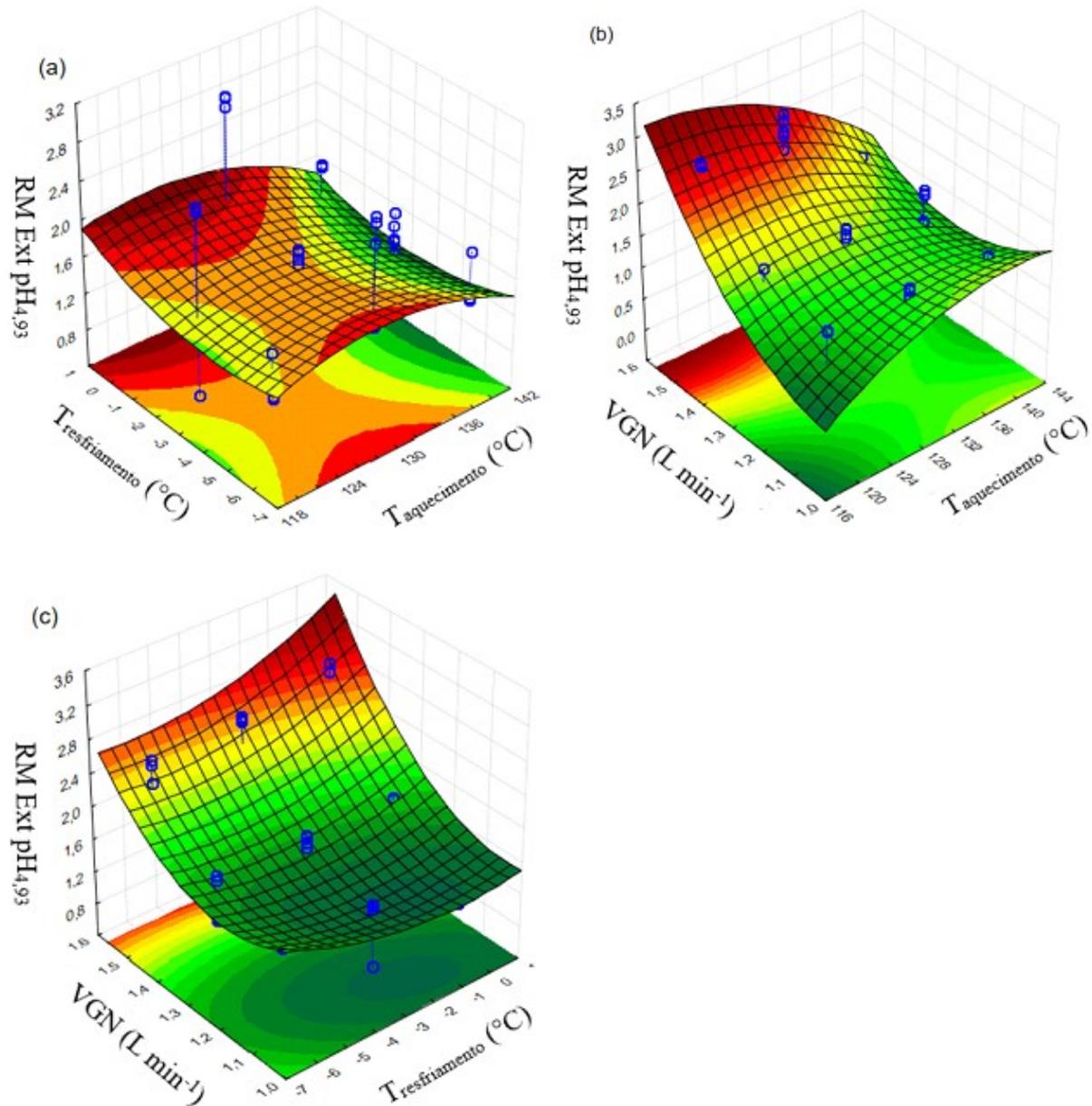
Os experimentos foram conduzidos com extratos em pH 2,88 e pH 4,93, em ordem aleatória (Tabela 5), para minimizar a influência de fatores não controlados relacionados ao tempo de resposta e para manter o sistema estável, na mesma temperatura, durante todas as medições, minimizando o impacto sobre os desvios padrão.

Tabela 4. Matriz experimental para as condições avaliadas no sistema USN-ICP-MS.

Planejamento fatorial	Ordem experimental	Fator 1: T_{aquec}	Fator 2: T_{resf}	Fator 3: VGN
1	1	-1	-1	0
2	9	+1	-1	0
3	11	-1	+1	0
4	2	+1	+1	0
5	5	-1	0	-1
6	7	+1	0	-1
7	13	-1	0	+1
8	14	+1	0	+1
9	15	0	-1	-1
10	6	0	+1	-1
11	8	0	-1	+1
12	3	0	+1	+1
13	10	0	0	0
14	12	0	0	0
15	4	0	0	0

Os dados obtidos para cada análise foram tratados, combinados e aplicados no modelo escolhido pela média global dos sinais de Br e I em cada meio (pH 2,88 e pH 4,93). A superfície de resposta apresentada na Figura 6(a) é caracterizada como uma superfície de sela. Esta figura explicita a dependência entre T_{resf} e T_{aquec} com base na resposta múltipla (média global dos sinais para Br e I). Para este caso, não foi observada correlação entre as variáveis, ou seja, os dois fatores não influenciam um ao outro; ou o domínio experimental avaliado não era adequado, como pode ser indicado pelos pontos experimentais. Estes fatos indicam que, baseado nesta superfície de resposta, o modelo não estava corretamente ajustado para esses parâmetros.

Figura 6 Superfícies de resposta para extratos lixiviados em pH 4,93 obtidos pelo planejamento Box-Benhken para otimização dos parâmetros operacionais de USN-ICP-MS em função dos três fatores estudados: (a) $T_{\text{resf}} \times T_{\text{aquec}}$, (b) $\text{VGN} \times T_{\text{aquec}}$ e (c) $\text{VGN} \times T_{\text{resf}}$.



Uma alta significância da VGN é observada por áreas vermelhas nas Figuras 6(b) e 6(c). Com o aumento da VGN é desejável uma T_{aquec} mais baixa e uma T_{resf} mais alta. Isso pode indicar que uma melhor eficiência de transporte é obtida quando temperaturas mais baixas são usadas neste sistema de dessolvatação. Apesar de a superfície obtida indicar uma condição ótima localizada fora da região estudada, sugerindo que o planejamento deve ser

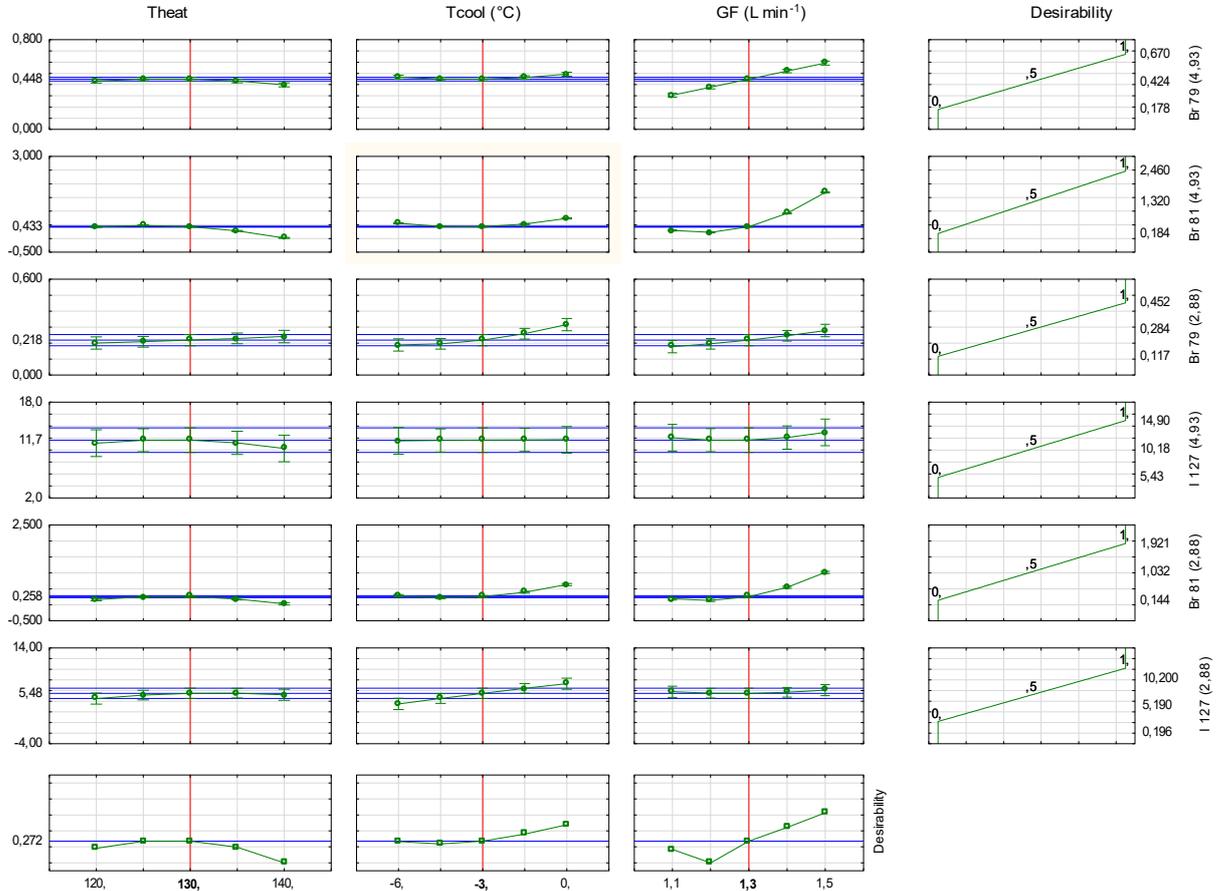
deslocado para menores T_{aquec} e maiores VGN, os níveis utilizados para cada fator deste estudo foram selecionados considerando os limites instrumentais.

Superfícies de resposta obtidas para extratos lixiviados em pH 2,88 apresentaram comportamento semelhante, portanto, através das superfícies de resposta a natureza das relações entre as respostas e os fatores não pôde ser determinada simultaneamente, portanto os valores ótimos dos fatores não foram alcançados.

A partir dos resultados encontrados e visando o aproveitamento dos dados, o modelo de desejabilidade foi utilizado (Figura 7), levando em conta uma única função composta, que considera as três respostas individualmente, obtendo-se uma única condição de comprometimento (Novaes et al., 2017)

Para obter a desejabilidade geral, a desejabilidade individual de todas as respostas deve ser determinada. Este modelo matemático considera como resposta individual o quociente de cada sinal pela maior intensidade de sinal obtido para os analitos, considerando cada meio de extração (pH 2,88 e 4,93), posteriormente convertendo as respostas individuais de Br e I em uma única resposta como uma condição compromisso para os dois isótopos (desejabilidade geral).

Figura 7. Perfis globais e individuais dos valores previstos e desejáveis de Br e I obtidos no modelo Box-Behnken para otimização dos parâmetros instrumentais de operação do sistema USN-ICP-MS.



A Figura 7 mostra os perfis de desejabilidade individuais e globais sob as condições para essa análise. Através das linhas verticais vermelhas, os valores máximos das variáveis para a melhor resposta de cada elemento químico individualmente são apresentados. Nos três últimos gráficos, a linha vertical vermelha expressa os valores máximos assumidos para cada uma das variáveis para o melhor compromisso de resposta para Br e I.

Nessa abordagem, cada resposta foi transformada em uma escala entre 0 (correspondente ao valor mais indesejável) e 1 (representando o valor que mais atendeu aos requisitos). O valor de cada resposta transformada foi chamado de "valor desejável" e a maior resposta é tomada como a condição desejável. A desejabilidade geral máxima alcançada foi de 0,272. Este valor indica que o ótimo individual correspondente a cada resposta está entre eles e que pode haver condições que os satisfaçam simultaneamente.

Desta forma, as melhores condições para a determinação de Br e I em extratos lixiviados de resíduo oleoso utilizando o sistema USN-ICP-MS são: 130 °C (T_{aquec}), -3 °C (T_{resf}) e 1,3 L min⁻¹ (VGN) obtidas pelo modelo de desejabilidade. Usando esses parâmetros, recuperações satisfatórias (dentro de um intervalo estatisticamente confiável) foram obtidas usando o método desenvolvido.

5.3 Efeito de memória

Durante as medições em ICP-MS, os efeitos de memória podem ser reduzidos empregando câmaras de nebulização e tubos apropriados. No entanto, alguns inconvenientes podem ocorrer durante a determinação de halogênios, tais como a perda pela formação de espécies voláteis e principalmente quando altas concentrações de ácido são utilizadas durante o preparo de amostra.

Devido ao longo caminho percorrido pelo aerossol através do USN, que inclui um processo de aquecimento e resfriamento, um efeito de memória significativo é esperado, o que pode ser acentuado também pelo uso de meio ácido associado à característica volátil dos analitos, que se acumulam facilmente no sistema.

Neste sentido, o uso de soluções de limpeza contendo agentes alcalinos foi avaliado e também o uso de padrão interno para maior estabilidade dos sinais.

5.3.1 Avaliação do uso de soluções alcalinas para limpeza do sistema USN-ICP-MS na minimização de efeitos de memória

Na literatura, o uso de soluções alcalinas é reportado como uma alternativa para minimização dos efeitos de memória comumente apresentado na quantificação de halogênios usando técnicas espectrométricas (MESKO, COSTA, *et al.*, 2016).

Para superar esse problema, vários autores relataram o uso de soluções alcalinas durante o preparo e determinação de amostras (Fecher *et al.*, 1998; Huynh *et al.*, 2015; Landon *et al.*, 2017; Mesko *et al.*, 2010; Nóbrega *et al.*, 2006; Tagami *et al.*, 2006). Assim, para minimização do efeito de memória comumente encontrado na determinação de halogênios, diferentes soluções alcalinas foram avaliadas como solução de limpeza.

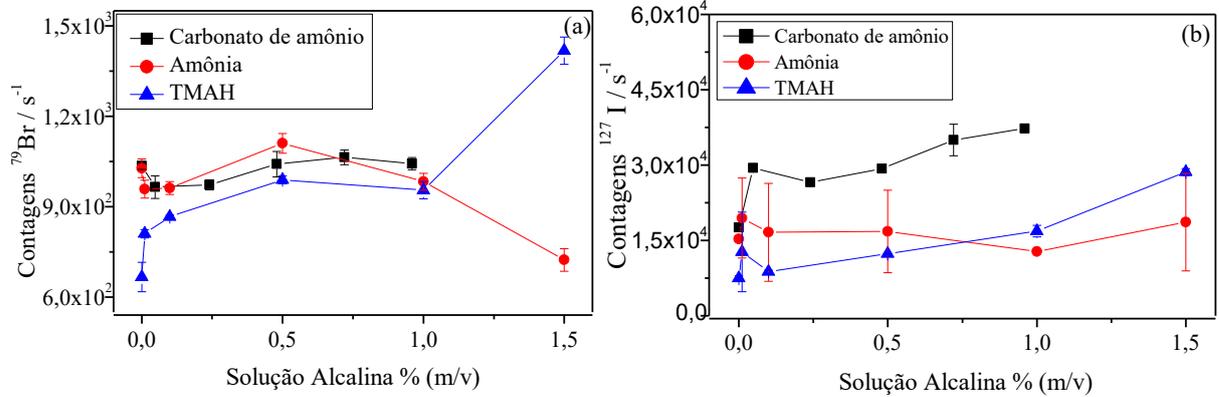
A projeção dos gráficos foi apresentada em escala de concentração percentual, para fins estéticos e melhor apresentação do volume de dados que a otimização forneceu. Na tabela 5 são apresentadas as concentrações corrigidas em escala mol L⁻¹.

Tabela 5. Concentração percentual e molar das soluções alcalinas avaliadas como solução de limpeza para redução do efeito de memória na determinação de Br e I utilizando o sistema USN-ICP-MS.

NH ₃		TMAH		NH ₄ CO ₃	
Concentração %	Concentração mol L ⁻¹	Concentração %	Concentração mol L ⁻¹	Concentração %	Concentração mol L ⁻¹
0,01	0,0059	0,01	0,0011	0,048	0,0050
0,1	0,059	0,1	0,011	0,24	0,025
0,5	0,29	0,5	0,055	0,48	0,050
1,0	0,59	1,0	0,11	0,72	0,075
1,5	0,88	1,5	0,16	0,96	0,10

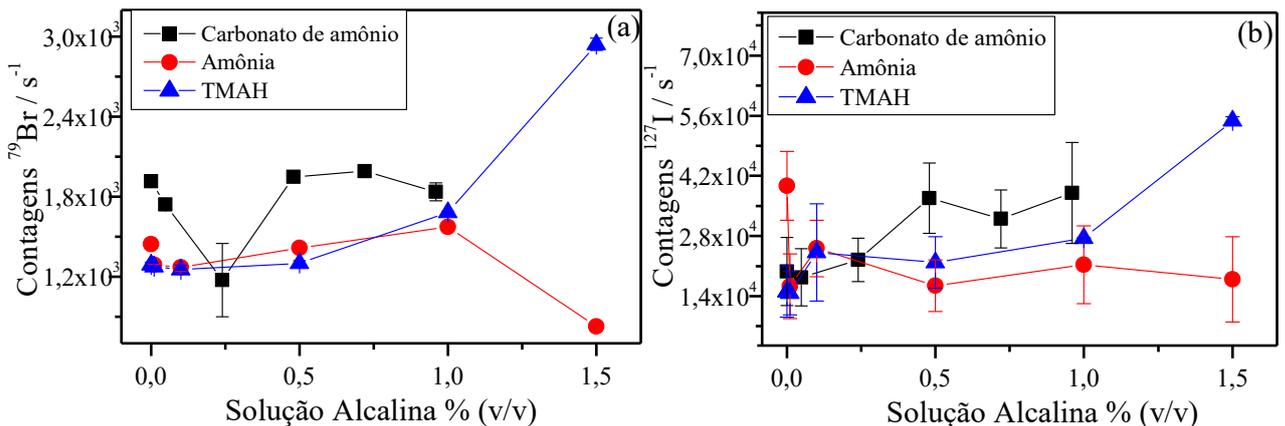
Cada solução alcalina foi introduzida em fluxo com os extratos lixiviados durante as medições para garantir a estabilidade química do analito. Três compostos básicos foram investigados considerando suas soluções estoque em uma faixa de 0,1 a 1,5% (v/v) de amônia, hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) e carbonato de amônio. Os sinais obtidos para cada solução em diferentes concentrações estão apresentados nas Figuras 8 e 9, considerando os meios pH 2,88 e pH 4,93, respectivamente.

Figura 8 Avaliação do efeito de diferentes soluções alcalinas em fluxo com alíquotas da solução extratora sobre o sinal de ^{79}Br (a) e ^{127}I (b) em meio pH 2,88 para minimização do efeito de memória no sistema USN ICP MS.



Os sinais obtidos para diferentes concentrações de cada solução alcalina introduzidas em fluxo com o meio de extração em pH 2,88 são apresentados na Figura 8, indicando de modo geral que soluções de NH_3 apresentam menor sinal, ou seja, maior eficiência de limpeza do sistema, menor decorrência de efeito de memória.

Figura 9 Avaliação do efeito de diferentes soluções alcalinas em fluxo com alíquotas da solução extratora sobre o sinal de ^{79}Br (a) e ^{127}I (b) em meio pH 4,93 para minimização do efeito de memória no sistema USN ICP MS.



A Figura 9 apresenta os sinais obtidos para a solução extratora em pH 4,93 em fluxo com cada tipo de solução alcalina em diferentes concentrações. Tomando a justificativa anteriormente descrita, e considerando a concentração correspondente a menor intensidade de sinal para ambos meios extratores e analitos é obtida, de forma geral, por soluções NH_3 .

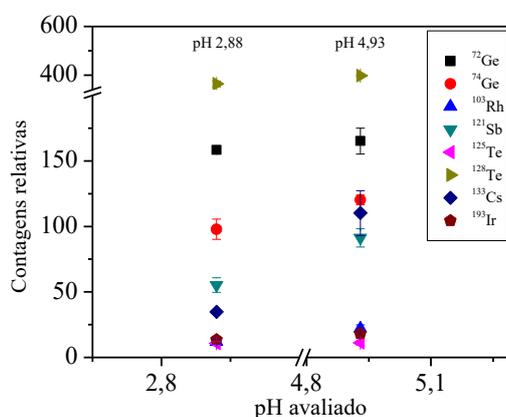
Soluções de NH_3 apresentaram maiores eficácias na limpeza do sistema, considerando a produção de sinais de menor intensidade e mais estável (menor desvio) para todos os analitos. Dentro dessa justificativa, a concentração que apresentou menor sinal e desvio foi a de 0,5 % sendo utilizada para demais avaliações, esta solução foi coinjectada na mesma taxa que as soluções de amostra, $3,1 \text{ mL min}^{-1}$, e entre as leituras como solução de limpeza.

5.3.2 Avaliação da influência de Ge como padrão interno

A função de um padrão interno no ICP-MS é corrigir as imprecisões nas medições e também minimizar efeitos de matriz, incluindo supressão/aprimoramento do sinal ou diferenças na eficiência da nebulização. Para esta correção, assume-se que estas variações na sensibilidade afetam o elemento (PI) da mesma forma que o analito, assumindo que têm massa semelhante, energia de ionização e propriedades físicas análogas (Eickhorst e Seubert, 2004).

Foram monitoradas as razões m/z para os seguintes isótopos mencionados na literatura por sua eficiência na determinação de halogênios: ^{72}Ge e ^{74}Ge , ^{103}Rh , ^{121}Sb , ^{125}Te e ^{128}Te , ^{133}Cs e ^{193}Ir (Nguyen & Ludwig, 2014). A Figura 10 relaciona os sinais obtidos para a análise das soluções extratoras em pH 2,88 e 4,93 em fluxo com 0,5% NH_3 (v/v), monitorando as razões m/z dos potenciais padrões internos.

Figura 10. Avaliação da estabilidade de sinal em razões m/z de potenciais padrões internos em soluções extratoras pH 2,88 e 4,93 fortificadas com $80 \mu\text{g L}^{-1}$ Br, I e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de PI para a otimização das condições de quantificação para o sistema USN-ICP-MS.



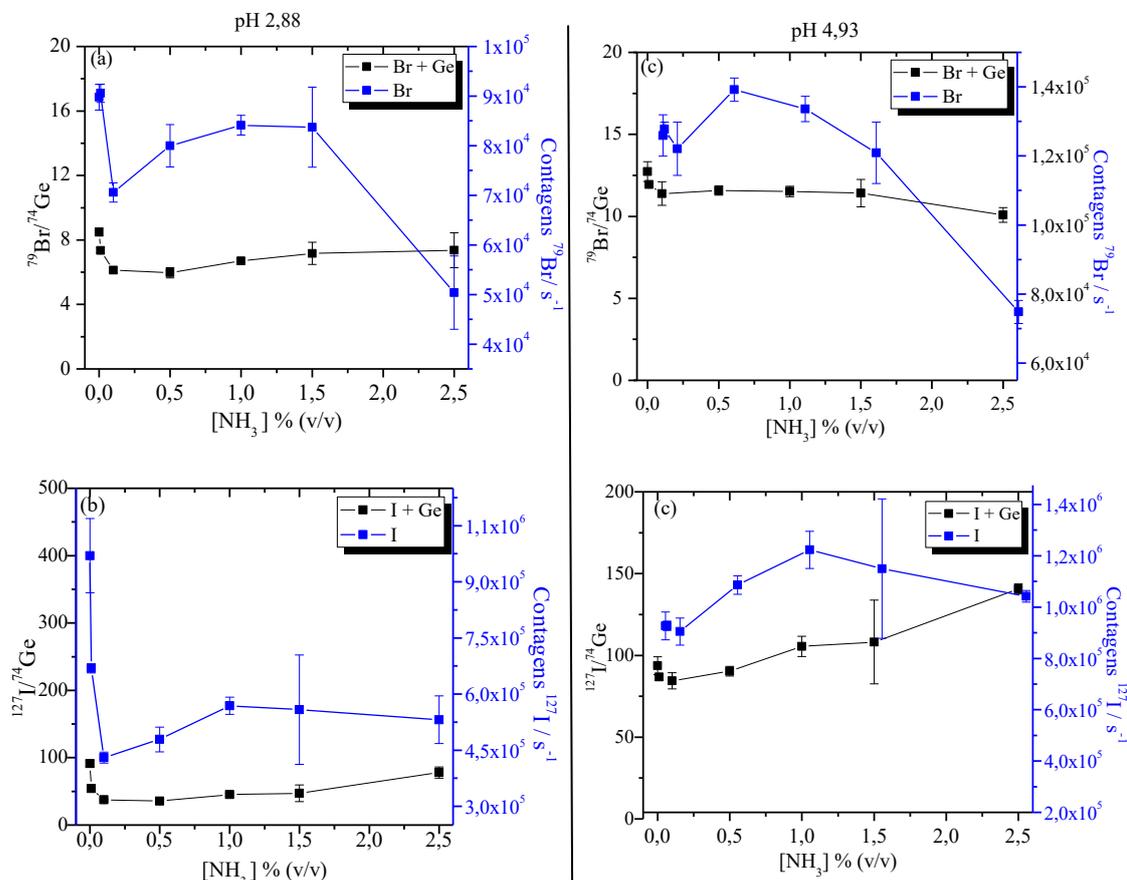
Comparando a diferença do sinal obtido por uma solução contendo 80 ug L^{-1} Br, I e uma solução 10 ug L^{-1} de cada PI as contagens relativas obtidas nas massas monitoradas não indicam presença de potenciais interferentes isobáricos, para ambos meios extratores (pH 2,88 e pH 4,93).

O isótopo ^{128}Te apresentou intensidade relativa mais alta dos PI's avaliados, entretanto não foi selecionado para as demais otimizações por ter uma relação massa/carga compatível com o potencial interferente poliatômico $^1\text{H}^{127}\text{I}^+$ gerado pelo analito em meio ácido.

Considerando que os sinais relativos dos isótopos ^{72}Ge e ^{74}Ge são numericamente próximos, isótopo de maior frequência no desenvolvimento de métodos segundo a literatura e a energia de ionização (Ge 7,89 eV), Br 11,85 eV e I 10,46 eV) similar a dos analitos, o germânio (m/z 74) foi selecionado como padrão interno.

Para avaliar a interação entre as variáveis otimizadas, foi feito um estudo com o padrão interno e o meio alcalino selecionado. Utilizando sistema de injeção em fluxo foram introduzidas em cada canal soluções de amônia (0 - 2,5 % [v/v]) e as soluções extratoras (pH 2,88 e 4,93) fortificadas com os analitos para simular a matriz da amostra. A Figura 11 relaciona os perfis obtidos para Br considerando as soluções extratoras em pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b) e a Figura 12 relaciona os perfis obtidos para I considerando as soluções extratoras em pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b), com e sem padrão interno, respectivamente.

Figura 11 Perfil de sinal para ^{79}Br com e sem ^{74}Ge na leitura de alíquotas de solução extratora pH 2,88 e pH 4,93 fortificada com Br (a, c) e I (b, d) $110 \mu\text{g L}^{-1}$ e Ge $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em fluxo com diferentes concentrações de NH_3 (v/v).

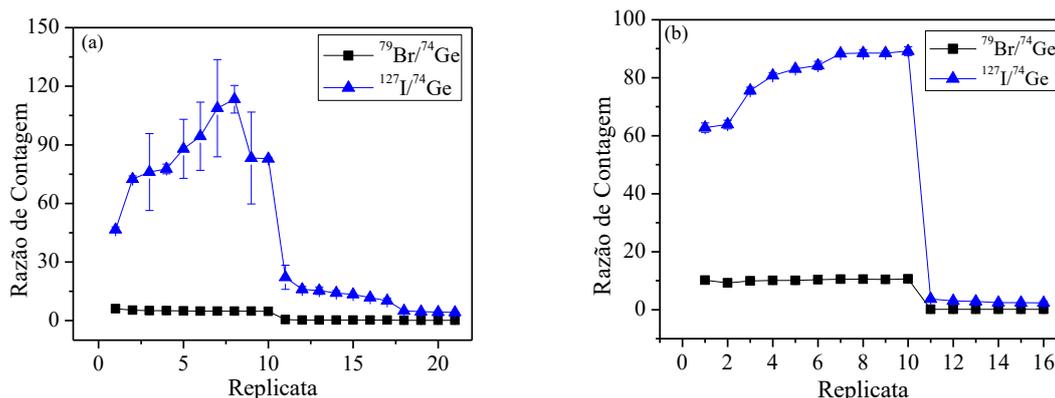


De forma geral, pela análise da Figura 11, para ambos meios de extração os dois analitos apresentam uma redução de sinal e também de desvio entre medidas, comportamento esperado pela função exercida pelo padrão interno adicionado. Além disso, também foi tomada como condição compromisso a concentração que apresentasse melhor correção de sinal para ambos analitos, tomando-se como solução de concentração 0,5 % NH_3 .

Para avaliar a precisão dos sinais obtidos utilizando a solução alcalina selecionada (Figura 13), a solução extratora fortificada com $80 \mu\text{g L}^{-1}$ Br e I e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrão interno foi introduzida em fluxo com água, após a décima leitura a introdução da solução extratora foi encerrada. Após isso, foram feitas leituras consecutivas introduzindo-se no sistema a solução extratora (pH 4,93 e 2,88) com adição apenas de padrão interno em fluxo com a solução alcalina 0,5 % NH_3 ($0,29 \text{ mol L}^{-1}$) até a redução do sinal. É esperado que, com a introdução

da solução alcalina sem adição dos analitos o sinal reduza ao mínimo de sinal instrumental indicando que o sistema está devidamente limpo e que a solução de limpeza é eficaz na redução do efeito de memória.

Figura 12 Avaliação da eficiência de limpeza do sistema com a introdução da solução NH_3 0,5% em fluxo com a solução extratora pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b).



A Figura 12 apresenta os sinais obtidos para cada meio de extração, pH 2,88 (a) e pH 4,93 (b). Um alto desvio foi observado para os sinais do isótopo do iodo para a solução extratora pH 2,88, mesmo com adição de padrão interno, que se estabiliza com a introdução da solução alcalina para limpeza do sistema.

As variações de sinal obtidas para ^{127}I podem ser atribuídas a formação de espécies ácidas, como HI , devido a maior acidez do meio de extração. Sendo minimizadas com a introdução da solução alcalina.

Considerando ambos meios de extração, a introdução da solução $0,29 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ resultou em uma redução significativa do sinal, demonstrando a eficiência na limpeza do sistema, que não foi alcançada utilizando apenas água. Dessa forma, a viabilidade da solução foi verificada para os meios extratores em pH 2,88 e pH 4,93 e os demais estudos foram efetuados com a utilização desta solução em fluxo com os extratos investigados.

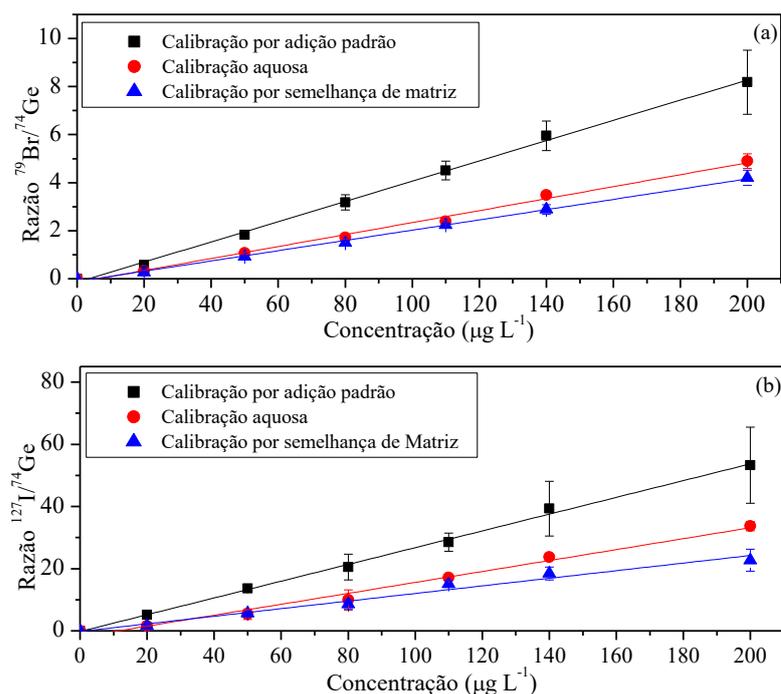
Os parâmetros instrumentais foram otimizados para ambos meios fixando-se a potência de radiofrequência a 14000 W , temperaturas de aquecimento e resfriamento em $130 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-3 \text{ }^\circ\text{C}$, vazão de gás em $1,3 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente. Parâmetros experimentais foram otimizados com adição de Ge como padrão interno a concentração final de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e solução $0,29 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ para limpeza do sistema e redução de efeito de memória, para posterior quantificação e ensaios de recuperação em amostras dos extratos lixiviados de resíduo oleoso.

5.4 Quantificação e ensaios de recuperação

A partir dos parâmetros otimizados, foram avaliadas três técnicas de calibração para quantificação dos analitos. Para a construção das curvas de calibração foram considerados 6 pontos dentro de uma faixa de concentração de 20-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para cada ponto da curva foi adicionado Ge como padrão interno a uma concentração final de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

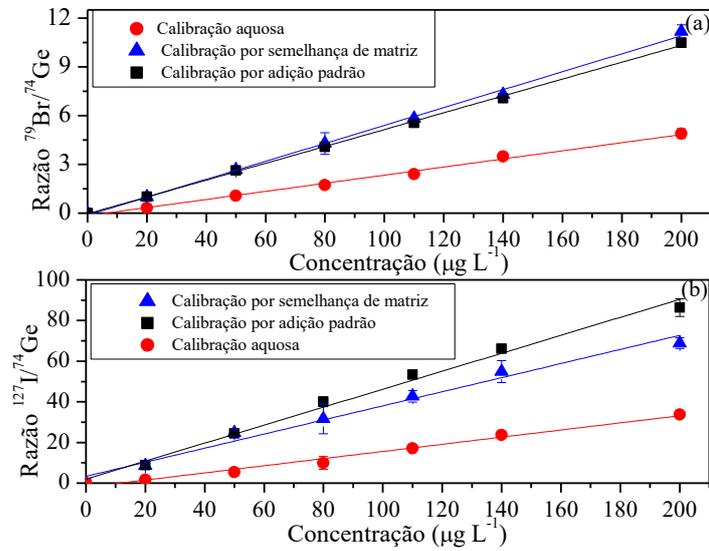
A Figura 14 apresenta os perfis das curvas de calibração obtidas para meio aquoso (contendo apenas o padrão em água deionizada), semelhança de matriz em pH 4,93 (adição do padrão de calibração e de uma alíquota do meio extrator diluída em 10 vezes, avolumada com água deionizada) e calibração por adição padrão em pH 4,93 (adição do padrão e de uma alíquota da amostra diluída em 10 vezes, avolumada com água deionizada).

Figura 13 Curvas de calibração para Br (a) e I (b) em meio aquoso, solução de extração pH 2,88 e amostra lixiviada pH 2,88.



Avaliando a Figura 14, foi obtida uma maior sensibilidade para a curva de calibração por adição padrão, para ambos analitos. A técnica apresenta como vantagem adição de quantidades conhecidas de cada analito, de forma que a matriz se mantenha inalterada após cada adição, minimizando (em alguns casos até eliminando) interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas.

Figura 14 Curvas de calibração para Br (a) e I (b) em meio aquoso, solução de extração pH 4,93 e amostra lixiviada pH 4,93.



Apenas a Figura 15-a apresentou um perfil diferente entre as técnicas avaliadas. A curva de semelhança de matriz apresentou uma inclinação superior a de padronização por adição padrão. Dessa forma, um teste t foi aplicado para avaliar se alguma diferença significativa poderia ser encontrada, visto que as inclinações são numericamente muito próximas (Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros de mérito obtidos para curvas obtidas por diferentes técnicas de calibração para a quantificação de Br e I por USN-ICP-MS.

pH 2,88		Br		I	
Técnica de calibração	R ²	Equação	R ²	Equação	
Aquosa	0,9932	$y = 0,0249x - 0,1547$	0,9841	$y = 0,1759x - 2,003$	
Adição padrão	0,9976	$y = 0,0421x - 0,1498$	0,9971	$y = 0,2696x - 0,199$	
Semelhança de matriz	0,9976	$y = 0,0213x - 0,1129$	0,9743	$y = 0,1221x - 0,188$	
pH 4,93		Br		I	
Técnica de calibração	R ²	Equação	R ²	Equação	
Aquosa	0,9932	$y = 0,0249x - 0,1547$	0,9815	$y = 0,1759x - 2,003$	
Adição padrão	0,9973	$y = 0,0551x - 0,1188$	0,9909	$y = 0,4420x - 2,011$	
Semelhança de matriz	0,9989	$y = 0,0518x - 0,0416$	0,9815	$y = 0,3469x - 3,322$	

A partir de um teste t, foi considerado como hipótese nula que as curvas para ^{79}Br em meio extrator pH 4,93 e pela adição de padrão à amostra não apresentam diferença significativa dentro de um intervalo de confiança de 95%. Foi obtido através da análise dos dados um $t_{\text{crítico}} = 2,228$ e um $t_{\text{calculado}} = 0,1120$. Sendo $t_{\text{crítico}} > t_{\text{calculado}}$ a hipótese nula é aceita e toma-se qualquer uma das curvas conveniente para determinação de Br no pH 4,93.

A presença de compostos orgânicos altera a eficiência de ionização dos elementos no plasma resultando, sob algumas condições, em maior sensibilidade para elementos incompletamente ionizados no plasma de argônio. (Quetel, 1995)

Procedimentos de calibração externos (meio aquoso e semelhança de matriz) não integram possíveis correções necessárias para interferências de matriz. Para superar este problema, o uso de métodos de adição padrão tem sido reportado na literatura como uma melhor alternativa para a análise de produtos petrolíferos, associado ao uso de um fator de diluição alto. (Lienemann, Dreyfus, Pecheyran, & Donard, 2007)

Dessa forma, para a quantificação e testes de recuperação foi adotada a técnica de calibração por adição padrão por ter apresentado maior sensibilidade e maior correção de possíveis efeitos de matriz para ambos os meios, pH 2,88 e pH 4,93, considerando os dois analitos.

Os limites de detecção (LOD) foram obtidos pelo cálculo de três vezes (10 vezes para os limites de quantificação - LOQ) o desvio padrão de 10 medidas do branco divididos pela sensibilidade da curva de calibração por adição padrão. Para cada meio extrator foram feitas curvas de calibração por adição padrão utilizando uma faixa de trabalho de 20 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de detecção e quantificação encontrados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros de mérito para os extratos lixiviados de resíduo oleoso em meio pH 2,88 e pH 4,93.

Meio	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Br		R^2	I	
			LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
pH 2.88	20 - 200	0.991	5	16	0.984	2	2
pH 4.93	20 - 200	0.998	0.7	2	0.997	0.9	3

Como não existem materiais de referência certificados para Br e I em matriz de borra oleosa, para avaliar a influência da matriz oleosa nos resultados analíticos a exatidão do método foi avaliada por um teste de recuperação utilizando extratos lixiviados fortificados em diferentes concentrações e em condições de preparo diferentes. Foram fortificadas soluções extratoras (pH 2,88 e pH 4,93) em 3 diferentes fases do preparo de amostras: antes da extração (A_{ext}), depois da extração (D_{ext}) e depois do processo de filtração (D_{filt}). A Tabela 8 resume as recuperações percentuais médias (% R), obtidas a partir dos resultados independentes das triplicatas e seus desvios padrão.

Tabela 8. Ensaio de recuperação pra Br e I em extratos lixiviados de borra oleosa fortificada com solução padrão dos analitos (n = 3).

Meio	Amostra	Br			I		
		Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação Relativa (%)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação Relativa (%)
pH 2.88	D_{ext}	0	5,3	-	0	1,5	-
		80	83 ± 3	103 ± 3	80	79 ± 2	99 ± 3
	D_{filt}	100	97 ± 2	97 ± 2	100	94 ± 0.7	94 ± 1
	A_{ext}	80	82 ± 1	102 ± 1	80	74 ± 4	93 ± 4
pH 4.93	D_{ext}	0	0,8	-	0	9,6	-
		100	101 ± 2	101 ± 2	100	104 ± 4	104 ± 4
	D_{filt}	80	82 ± 0.3	103 ± 0.3	80	86 ± 2	108 ± 3
	A_{ext}	90	90 ± 4	100 ± 4	90	106 ± 2	118 ± 2

Três diferentes adições foram realizadas para cada amostra para avaliar a estabilidade do meio durante a extração. Foram realizadas 3 tipos de fortificações dos extratos lixiviados (pH 2,88 e pH 4,93) com diferentes concentrações dos analitos. As fortificações foram feitas em momentos diferentes durante o preparo de amostras, sendo eles: antes da extração de 18 h (A_{ext}), após 18 horas de extração (D_{ext}) e após filtração (D_{filt}).

As recuperações de Br e I em amostras de lodo oleosas dopadas com 80, 90 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de bromo e iodo variaram de 93% a 103%, considerando extratos lixiviados pH 2,88; para extratos lixiviados de amostras de borra oleosa dopadas com 80 e

100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de bromo e iodo em pH 4,93 as recuperações variaram de 100% a 118%.

CONCLUSÕES

Foi proposto um novo método baseado na técnica de ICP-MS acoplado ao sistema USN para determinação de Br e I em amostras de resíduo oleoso. Este método mostrou condições consideradas suaves e etapas simples de preparação, combinando as vantagens de cada sistema para contornar as dificuldades comumente encontradas na determinação desses elementos.

As superfícies de resposta permitiram uma avaliação multivariada para otimização dos parâmetros USN-ICP-MS, aplicando os modelos de Box Benhken, para estruturação da matriz de trabalho, reduzindo o número de experimentos; e desejabilidade, para melhor avaliação dos perfis de resposta globais e individuais. O modelo estatístico utilizado possibilitou que condições experimentais compromisso fossem estabelecidas de forma simples considerando um número de dados relativamente grande, dois analitos em dois meios extratores diferentes, o que seria mais trabalhoso de forma univariada.

O efeito de memória foi um parâmetro de estudo de importância para obtenção de sinais estáveis e confiáveis, considerando que o meio de extração em que a amostra foi submetida e a instrumentação utilizada favorecem a formação de espécies voláteis dos analitos e a retenção dessas espécies no sistema. O emprego de uma solução de amônia em fluxo com os extratos lixiviados como solução de limpeza possibilitou a minimização do efeito de memória e possíveis interferentes de matriz foram suprimidos com a utilização de Ge como padrão interno, reduzindo a instabilidade do sinal e, por consequência, o desvio padrão das medidas.

Recuperações quantitativas foram obtidas para bromo e iodo a partir da técnica de calibração por adição padrão em diferentes momentos do procedimento de extração, corroborando para a exatidão do método desenvolvido.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: Classificação**, NBR 10004: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**, NBR 10006: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.

BU, X.; WANG, T.; HALL, G. Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 12, p. 1443–1451, 2003.

DE GOIS, J. S. **Strategies for halogen determination and isotopic analysis via ICP-MS/** Jefferson Santos de Gois; orientador, Daniel Lázaro Gallindo Borges; coorientador Frank Vanhaecke - Florianópolis, SC, 2016, 151 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós Graduação em Química.

DUDOIT, A.; PERGANTIS, S. A. Ion chromatography in series with conductivity detection and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of nine halogen, metalloid and non-metal species in drinking water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 575–580, 2001.

EICKHORST, T.; SEUBERT, A. Germanium dioxide as internal standard for simplified trace determination of bromate, bromide, iodate and iodide by on-line coupling ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1050, n. 1, p. 103–109, 2004.

FECHER, P. A.; GOLDMANN, I.; NAGENGAST, A. Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 977–982, 1998.

FUGE, R. Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 10, n. 2, p. 51–61, 1998.

HUYNH, D., *et al.* Validation of an optimized method for the determination of iodine in human breast milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after tetramethylammonium hydroxide extraction. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 29, p. 75–82, 2015.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Blackie and Sons**, Glasgow, p. 185, 1992.

JENSEN, B. P., *et al.* Comparison of direct injection nebulizer and desolvating microconcentric nebulizer for analysis of chlorine-, bromine- and iodine-containing compounds by reversed phase HPLC with ICP-MS detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 891-896, 2003.

KAHEN, K.; JORABCHI, K.; MONTASER, A. Desolvation-induced non-linearity in the analysis of bromine using an ultrasonic nebulizer with membrane desolvation and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 6, p. 588–591, 2006.

KERL, W., *et al.* Determination of iodine using a special sample introduction system coupled to a double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, n. 9, p. 723–726, 1996.

LANDON, G., *et al.* Validation and Comparison of Two Calibration Methods for the Measurement of Stable Iodine in the Urinary Matrix by ICP-MS: Standard Addition vs. External Calibration. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 245–263, 2017.

LIENEMANN, C. P., *et al.* Trace Metal Analysis in Petroleum Products: sample introduction evaluation in ICP-OES and comparison with an ICP-MS approach. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 62, n. 1, p. 69–77, 2007.

MANHÃES, J. P.; HOLANDA, J. N. Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1301-1304, 2008.

MELLO, P. A., *et al.* Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7615–7642, 2013.

MESKO, M. F., *et al.* Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: Challenges and trends of sample preparation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1243–1261, 2016.

MESKO, M. F., *et al.* Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 2, p. 1125–1131, 2010.

MULLER, A. L. H., *et al.* Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 11, p. 1889–1894, 2012.

MÜLLER, A. L. H., *et al.* Determination of Bromide, Chloride, and Fluoride in Cigarette Tobacco by Ion Chromatography after Microwave-Induced Combustion. **Analytical Letters**, v. 45, n. 9, p. 1004–1015, 2012.

NAOZUKA, J., *et al.* Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 8, p. 917–921, 2003.

NGUYEN, T. K. D.; LUDWIG, R. Quantitative Determination of Bromine and Iodine in Food Samples Using ICP-MS. **Analytical Sciences**, v. 30, n. 11, p. 1089–1092, 2014.

NÓBREGA, J. A., *et al.* Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 5, p. 465–495, 2006.

NOVAES, C. G., *et al.* Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta - Parte I: variáveis de processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.

PEREIRA, L. S. F. *et al.* Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1822–1827, 2015.

PEREIRA, L. S. F. *et al.* A simple and automated sample preparation system for subsequent halogens determination: Combustion followed by pyrohydrolysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 1010, p. 29-36, 2018.

POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, **Lei 12.305/2010**, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acessado em: 14 de Agosto de 2019.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2011. Governo Federal - Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf. Acessado em: 15/09/2019

QUETEL, C. R. Sensitive determination of selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Flow Injection and Hydride Generation in the presence of organic solvents. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, 1995.

SANSONETTI, J. E.; MARTIN, W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, n. 4, 2005.

SILVA, C. A. *et al.* Classificação dos lodos formados durante o processo de coagulação/floculação da água com os coagulantes PAC e *Moringa oleifera*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 3. p. 302-309, 2012.

TAGAMI, K., *et al.* Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition. **Analytica Chimica Acta**, v. 570, n. 1, p. 88–92, 2006.

VALERO-RUIZ, E., *et al.* Halogen mediated voltammetric oxidation of biological thiols and disulfide. **Analyst**, v. 141, p. 144–149, 2016.

YEBRA, M. C.; BOLLAÍN, M. H. A simple indirect automatic method to determine total iodine in milk products by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 82, n. 2, p. 828–833, 2010.