



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQMC

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Yb, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO

Diogo Mauricio Betiolo

Florianópolis  
2023

Diogo Mauricio Betiolo

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Yb, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO

Tese de doutorado submetida ao  
Programa de Pós-Graduação da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Tatiane de  
Andrade Maranhão.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo  
Carasek da Rocha.

Florianópolis

2023

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

Betiolo, Diogo Mauricio  
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Yb,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO / Diogo  
Maurício Betiolo ; orientadora, Tatiane de Andrade  
Maranhão, coorientador, Eduardo Carasek da Rocha, 2023.  
136 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. itérbio, nitrato e nitrito. 3. extração  
com ponteiros descartáveis. 4. preparo de amostra. 5. HR  
CS GF AAS/HR-CS GF MAS. I. Maranhão, Tatiane de Andrade .  
II. da Rocha, Eduardo Carasek . III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV.  
Título.

Diogo Mauricio Betiolo

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Yb,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO**

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

Prof.(a) Morgana Bazzan Dessuy, Dra.  
Instituição IQ-UFRGS

Prof.(a) Daiane Paula C. de Quadros, Dra.  
Instituição IFC-Brusque

Prof.(a) Gustavo Amadeu Micke, Dr.  
Instituição DQ-UFSC

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



Documento assinado digitalmente

Giovanni Finoto Caramori

Data: 27/02/2023 04:21:49-0300

CPF: \*\*\*.927.338-\*\*

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente

TATIANE DE ANDRADE MARANHÃO

Data: 27/02/2023 09:27:32-0300

CPF: \*\*\*.638.324-\*\*

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

---

Prof.(a) Tatiane de Andrade Maranhão, Dra  
Orientadora

Florianópolis, 2023.

*Dedico esse trabalho aos meus pais,  
Adélio e Marli e aos meus irmãos Lucas  
(in memoriam) e Jean, por todo o  
suporte e carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho todos os dias.

Agradeço aos meus pais, Adelio e Marli, ao meu irmão Jean, por todo o apoio e confiança com que sempre lidaram com minha vida acadêmica. Em especial a memória de meu irmão Lucas, o qual sempre esteve ao meu lado.

Agradeço à professora Dra. Tatiane de Andrade Maranhão pela oportunidade concedida e pela orientação.

Agradeço ao professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha pela coorientação, e todo o apoio oferecido, sempre disposto a ajudar, com bom humor e muita dedicação.

Agradeço aos membros da banca examinadora profa. Dra. Morgana Bazzan Dessuy, profa. Dra. Daiane Paula C. de Quadros e prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke por terem aceitado prontamente nosso convite e por estarem dispostos a contribuir com esse trabalho.

A todos os amigos do laboratório, que compartilharam comigo alguma parte desse período que convivemos. Agradeço pelos ensinamentos, pela convivência e pelos momentos de descontração. Todos contribuíram de diferentes formas para realização desse trabalho.

Ao CNPq agradeço o auxílio e suporte financeiro.

Ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço que tive à disposição durante todo o período.

## RESUMO

Esse trabalho descreve o desenvolvimento de duas metodologias analíticas. A primeira, para a determinação de Yb através da utilização do método de extração com ponteiras descartáveis (DPX) e determinação por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GF AAS). As otimizações para determinação de Yb foram realizadas com e sem o uso de modificadores químicos permanentes (W, La, Zr). O La foi selecionado como o modificador químico permanente. As temperaturas de pirólise e atomização foram otimizadas em 1400 e 2400 °C, respectivamente. O uso de cortiça como biosorvente e fase extratora de Yb foi avaliado para análise de amostras de água de rio, potável, produzida e residual da indústria petroquímica. Os ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HCl foram comparados para utilização nas etapas de limpeza e dessorção do analito por DPX. Análise multivariada foi utilizada para o desenvolvimento da metodologia, através da aplicação de planejamento experimental, delineamento experimental Box Behnken e matriz experimental Doehlert. As condições selecionadas consistem em pH da amostra igual a 8,0 e 5% v/v de HCl na etapa de dessorção. Foram realizados ensaios de recuperações e testes com possíveis interferentes em diferentes concentrações. O LOQ e o LOD foram estimados em 0,03 e 0,01 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente, com massa característica de 0,6 pg para o Yb. O tempo total para o preparo das amostras, utilizando um suporte multicanal desenvolvido para a DPX, foi <3 min/amostra. Um fator de pré-enriquecimento de aproximadamente 4 vezes com elevado ganho de sensibilidade foi obtido. A segunda metodologia descreve as otimizações iniciais para a determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> com o uso de DPX através do monitoramento de sua molécula NO por espectrometria de absorção molecular com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GF MAS). Foram avaliados diferentes sais formadores da molécula e as temperaturas de pirólise e vaporização foram otimizadas em 300 e 1100 °C, respectivamente. A determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> pela técnica de HR-CS GF MAS com o uso de DPX mostra-se promissora.

**Palavras-chave:** itérbio, nitrato e nitrito; extração com ponteiras descartáveis; preparo de amostra; HR-CS GF AAS/HR-CS GF MAS.

## ABSTRACT

This work describes the development of two analytical methodologies. The first, for the determination of Yb through the use of the extraction method with disposable tips (DPX) and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). Optimizations for Yb determination were performed with and without the use of permanent chemical modifiers (W, La, Zr). La was selected as permanent chemical modifier. The pyrolysis and atomization temperatures were optimized at 1400 and 2400 °C, respectively. The use of cork as a biosorbent and Yb extractor phase was evaluated for the analysis of samples of natural, potable and produced water and aqueous waste from the petrochemical industry. The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and HCl acids were compared for use in the cleaning and desorption steps by DPX. Multivariate analysis was used for the development of the methodology, through the application of experimental planning, Box Behnken experimental design and Doehlert experimental matrix. The selected conditions consist of pH 8.0 and 5% v/v HCl. Recovery assays and tests with possible interferences were performed at different concentrations. LOQ and LOD were estimated at 0.03 and 0.01 µg L<sup>-1</sup>, respectively, with a characteristic mass of 0.6 pg for Yb. The total time for sample preparation, using a multichannel support developed for DPX, was <3 min/sample. A pre-enrichment factor of approximately 4 times with high sensitivity gain was obtained. The second methodology describes the initial optimizations for the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> determination with the use of DPX through the monitoring of its NO molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). Different salts forming the molecule were evaluated and the pyrolysis and vaporization temperatures were optimized for 300 and 1100 °C, respectively. The determination of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> by the HR-CS GF MAS technique with the use of DPX shows promise.

**Keywords:** Ytterbium, nitrate and nitrite; extraction with disposable tips; sample preparation; HR-CS GF AAS/HR-CS GF MAS.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema das etapas básicas da DPX: condicionamento da fase extratora, limpeza, aspiração da amostra e dessorção. .... 44
- Figura 2.** Amostras ambientais utilizadas na Tese. (A) frasco contendo resíduo oleoso (e água residual) da indústria petroquímica, centrifugada a 3500 rpm; (B) água produzida; (C) água potável e (D) água de rio. .... 56
- Figura 3.** Suporte multicanal para DPX. (a) suporte com ponteiras descartáveis preenchidas com cortiça e (b) aplicação em eppendorf para a extração de Yb em amostras..... 59
- Figura 4.** Janela espectral (A) 2D e (B) 3D na faixa de comprimentos de onda de 410,169 nm – 410,596 nm. Adição de 20 µL de padrão multielementar de REE 500 µg L<sup>-1</sup>. Elementos analisados Y, Ho, Tb e Tm. T<sub>pir</sub> 1400 °C e T<sub>ato</sub> 2500 °C. .... 63
- Figura 5.** Espectros 3D para (A) Dy 421,172 nm; (B) Sc 391,181 nm; (C) Tm 371,792 nm; (D) Yb 398,799 nm; (E) Eu 459,402 nm; (F) Sm 429,675 nm. Todas as linhas analisadas com 100% de intensidade relativa. T<sub>pir</sub> 1400 °C e T<sub>ato</sub> 2500 °C. .... 64
- Figura 6.** Em (A) curvas de pirólise e atomização para Yb 5 µg L<sup>-1</sup> com modificadores permanentes de La, W e Zr e sem uso de modificador por HR-CS GF AAS (B) perfil 2D gerado para a atomização. As temperaturas de pirólise e atomização foram fixadas para otimização em 1400°C e 2500°C, respectivamente. .... 65
- Figura 7.** Comparação da absorvância integrada obtida entre: (A) padrão aquoso de Yb 5 µg L<sup>-1</sup> sem uso de DPX e com o uso da DPX para as fases (B) cortiça; (C) bráctea; (D) celulose fosfatada; (E) celulose; (F) quitosana. T<sub>pir.</sub>: 1400 °C e T<sub>ato.</sub>: 2400 °C em tubo recoberto com La e cinco alíquotas em triplicata utilizando suporte multicanal. Condições não otimizadas, pH 7,0, massa de fase extratora 30 mg, tempo 15 s, alíquotas 5 e número de ciclos igual a 3..... 68
- Figura 8.** FTIR para cortiça (A) antes e (B) após utilização como fase extratora utilizando DPX na extração e pré-concentração de Yb 5 µg L<sup>-1</sup> em solução.

Principais estiramentos da cortiça: C=O 1739  $\text{cm}^{-1}$ , –OH 3396  $\text{cm}^{-1}$ , –CH 2923/2852  $\text{cm}^{-1}$ , C–O 1036/1248/1263  $\text{cm}^{-1}$  e C=C 1465/1605/1634  $\text{cm}^{-1}$ ..... 71

**Figura 9.** MEV com magnificações de 400x, 1000x e 2000x para (a) cortiça *in natura*, (b) cortiça após extração de Yb e sem etapa de dessorção e (c) após a extração e dessorção do Yb..... 73

**Figura 10.** MEV-EDS para (a) cortiça *in natura*, (b) cortiça após extração de Yb e sem etapa de dessorção e (c) após a extração e dessorção do Yb. .... 75

**Figura 11.** Simulação de especiação metálica para Yb ( $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) com auxílio do software Spana [145]. A faixa pontilhada destacada representa a área de atividade dos sítios ativos da cortiça para Yb em solução tamponada com  $\text{PO}_4^{3-}$ ..... 77

**Figura 12.** Avaliação univariada do tempo de cada ciclo de extração: 1, 15 e 30 s. Cada extração utilizou cinco alíquotas diferentes do padrão aquoso de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .  $T_{\text{pir}}$ : 1400 °C e  $T_{\text{ato}}$ : 2400 °C. As triplicatas foram realizadas com auxílio do suporte multicanal. .... 79

**Figura 13.** Gráfico de Pareto obtido por planejamento fatorial  $2^{5-1}$ , avaliação dos parâmetros de: (1) pH; (2) concentração de NaCl em solução; (3) massa da fase extratora; (4) número de ciclos e; (5) % de HCl. .... 81

**Figura 14.** Matriz experimental de Doehlert obtido por correlação entre % de HCl e pH da amostra..... 82

**Figura 15.** Delineamento experimental Box Benhken obtido por correlação (A) pH e massa; (B) % de HCl e massa; (C) % de HCl e pH. .... 83

**Figura 16.** Curvas de pirólise e atomização para DPX (●) padrão aquoso  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb e (▲) água residual enriquecida com  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb.  $T_{\text{pir}}$ : 1400 °C e  $T_{\text{ato}}$ : 2400 °C. Modificador La..... 85

**Figura 17.** Curvas de calibração com e sem aplicação de DPX para a determinação de Yb por HR-CS GF AAS..... 89

**Figura 18.** Espectro de absorção temporalmente resolvido para a molécula de NO na vizinhança de 215,360 nm para (A)  $\text{NO}_2^-$  10  $\text{mg L}^{-1}$  de N; (B)  $\text{NO}_3^-$  10  $\text{mg L}^{-1}$  de N; (C) solução de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  (20  $\text{mg L}^{-1}$  de N).  $T_{\text{pir}}$  300 °C.  $T_{\text{vap}}$  1100 °C. Sem utilização de modificador químico. .... 102

- Figura 19.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N para (■)  $\text{NaNO}_3$ , (●)  $\text{NaNO}_2$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para a solução mista (▲) por HR-CS GF MAS para a molécula de NO no comprimento de onda de  $215,360 \text{ nm}$ . Para a otimização da  $T_{\text{pir}}$ , a  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto para a otimização da  $T_{\text{vap}}$ , a  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 103
- Figura 20.** Sinais analíticos da molécula NO na vizinhança de  $215,360 \text{ nm}$  para (—)  $\text{NO}_2^-$ ; (—)  $\text{NO}_3^-$ ; (—) solução de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Introdução de  $20 \text{ } \mu\text{L}$  contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N para cada analito e solução mista  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  com  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de N.  $T_{\text{pir}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $T_{\text{vap}} 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sem utilização de modificador químico..... 105
- Figura 21.** Perfil 2D para os sinais analíticos da molécula de NO no comprimento de onda  $215,360 \text{ nm}$  com injeção de  $20 \text{ } \mu\text{L}$  de solução  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N a partir de (—)  $\text{NaNO}_3$ , (—)  $\text{NaNO}_2$ .  $T_{\text{pir}}: 300^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}}: 1100^\circ\text{C}$ . Sem uso de modificadores químicos. Área da absorvância integrada para  $\text{NO}_2^- 0,1386 \pm 0,0012$  e para  $\text{NO}_3^- 0,1742 \pm 0,0005$ . ..... 106
- Figura 22.** Curvas de pirólise para soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N na forma de sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Comprimento de onda  $215,360 \text{ nm}$ . Volume injetado  $20 \text{ } \mu\text{L}$ . Sem uso de modificadores químicos  $T_{\text{pir}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 108
- Figura 23.** Curvas de vaporização para soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N na forma de sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Comprimento de onda  $215,360 \text{ nm}$ . Volume injetado  $20 \text{ } \mu\text{L}$ . Sem uso de modificadores químicos.  $T_{\text{pir}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para Cs a faixa de temperatura foi de  $800$  a  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  e Rb de  $900$  a  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 110
- Figura 24.** Perfil 2D dos espectros da molécula NO no comprimento de onda  $215,360 \text{ nm}$  para  $20 \text{ } \mu\text{L}$  de soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N na forma de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  e  $\text{CsNO}_3$ .  $T_{\text{pir}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sem uso de modificadores químicos. .... 113

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Trabalhos publicados na literatura envolvendo a determinação de REE utilizando diferentes técnicas. ....	25
<b>Tabela 2.</b> Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de REE utilizando a técnica AAS. ....	26
<b>Tabela 3.</b> Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$ utilizando diferentes técnicas e métodos. ....	31
<b>Tabela 4.</b> Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação indireta de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$ utilizando AAS. ....	33
<b>Tabela 5.</b> Temperaturas de fusão e ebulição para os REE na forma de metal, óxido, fluoreto e cloreto em °C. ....	36
<b>Tabela 6.</b> Trabalhos publicados na literatura envolvendo a determinação de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$ via molécula NO utilizando a técnica HR-CS MAS. ....	39
<b>Tabela 7.</b> Métodos de extração e pré-concentração para REE reportados na literatura. ....	43
<b>Tabela 8.</b> Métodos de extração e pré-concentração para $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ e nitrocompostos reportados na literatura. ....	47
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros operacionais usados para a determinação de Yb por HR-CS GF AAS. ....	51
<b>Tabela 10.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite usado para o recobrimento do tubo de grafite com modificadores (La, W ou Zr). Uma taxa de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização. ....	52
<b>Tabela 11.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite usado para as otimizações das curvas de pirólise e atomização de Yb por HR-CS GF AAS. Uma taxa de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização. ....	52
<b>Tabela 12.</b> Programa do forno de micro-ondas para digestão dos CRM em meio reacional de $\text{HNO}_3$ e HCl para determinação de Yb por ICP-MS. ....	55

<b>Tabela 13.</b> Níveis utilizados no planejamento fatorial $2^{5-1}$ com triplicata no ponto central para triagem dos parâmetros.....	58
<b>Tabela 14.</b> Delineamento experimental Box Behnken. ....	58
<b>Tabela 15.</b> Programa de aquecimento do forno usado para determinação de Yb via absorção atômica em amostras de resíduos petroquímicos e ambientais usando HR GF AAS. Uma taxa de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de argônio foi utilizada como gás de purga e proteção durante todas as etapas, exceto na atomização. ....	60
<b>Tabela 16.</b> Janelas espectrais para REE avaliadas com a técnica HR-CS GF AAS. ....	61
<b>Tabela 17.</b> Avaliação do uso de ácidos nas etapas de limpeza e dessorção para determinação de Yb $5 \mu\text{g L}^{-1}$ com DPX por HR-CS GF AAS, auxiliado com suporte multicanal para uma alíquota. (n= 3).....	70
<b>Tabela 18.</b> Influência de íons na matriz de água residual para a recuperação de Yb $5 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando DPX como método de extração e HR-CS GF AAS para determinação.....	86
<b>Tabela 19.</b> Figuras de mérito para o método de DPX na determinação de Yb em amostras ambientais por HR-CS GF AAS.....	89
<b>Tabela 20.</b> Comparação de métodos relatados na literatura para a determinação de Yb ou REE usando métodos de preparo de amostra. ....	91
<b>Tabela 21.</b> Determinação de Yb em amostras e CRM por ICP-MS e DPX HR-CS GF AAS. Os valores representam a média de três valores $\pm$ desvio padrão. ..	93
<b>Tabela 22.</b> Aplicação de DPX com cortiça na recuperação de Yb em amostras ambientais e determinação por HR-CS GF AAS.....	94
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros operacionais usados para a determinação molecular de NO por HR-CS GF MAS.....	97
<b>Tabela 24.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite usado para o recobrimento do forno de grafite com modificadores (La, W ou Zr). Uma taxa de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização. ....	98

**Tabela 25.** Programa de aquecimento do forno de grafite otimizado para as curvas de pirólise e vaporização de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  por HR-CS GF AAS. Uma taxa de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de vaporização. .... 99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)

**A<sub>int</sub>:** Absorvância integrada.

**ASTM:** *American Society for Testing and Materials.*

**ATR-FTIR:** Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

**A3:** Área integrada de três pixels.

**CASAN:** Companhia Catarinense de Águas e Saneamento.

**CCD:** Dispositivo de carga acoplada (*charge coupled device*)

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente.

**CP±1:** Pixel central (*center pixel*), mais um pixel à direita e um à esquerda.

**CRM:** Material de referência certificado (*certified reference material*)

**CS:** Fonte contínua (*continuum source*)

**CZE:** Eletroforese de zona capilar (*Capillary zone electrophoresis*)

**DC:** Detector de condutividade.

**DLLE:** Extração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive liquid-liquid extraction*).

**DLLME:** Microextração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive liquid-liquid microextraction*).

**DLPME:** Microextração dispersiva em fase líquida (*Liquid phase dispersive microextraction*).

**D-SPE:** Extração em fase sólida dispersiva (*Dispersive solid phase extraction*).

**DPX:** Extração em ponteira descartável (*Disposable pipette extraction*)

**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (*energy dispersive X-ray spectroscopy*).

**F:** Chama (*flame*)

**FTIR:** Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

**GC:** Cromatografia gasosa (*gas chromatography*)

**GC-MS:** Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

**2D-GC-NCD:** Cromatografia gasosa acoplada a detecção por quimioluminescência (*Gas chromatography coupled with chemiluminescence detection*).

**GF:** Forno de grafite (*graphite furnace*)

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

**HLB:** Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico (*hydrophilic-lipophilic balance*).

**HPLC-DAD:** Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (*High performance liquid chromatography with diode array detector*).

**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

**HR-CS MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry*)

**HR-CS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (*high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura ().

**MEV-EDS:** Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (*Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy*).

**IC:** Cromatografia iônica (*ionic chromatography*)

**ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

**ICP-OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

**IC-UV/VIS:** Cromatografia iônica com detector ultravioleta e visível.

**IC-DC:** Cromatografia iônica com detector de condutividade.

**IR:** Infravermelho

**ISE:** Eletrodo íon seletivo (*ion selective electrode*)

**LOD:** Limite de detecção (*limit of detection*)

**LOQ:** Limite de quantificação (*limit of quantification*)

**MAS:** Espectrometria de absorção molecular (*molecular absorption spectrometry*).

**MS:** Espectrometria de massas (*mass spectrometry*).

**NAA:** análise por ativação com nêutrons (*neutron activation analysis*).

**PTFE:** poli-tetra-flúor-etileno.

**PVSA:** Absorvância selecionada do volume de pico (*Peak Volume Selected Absorbance*).

**REE:** Elementos terras raras (*Rare Earth Elements*)

**RSD:** Desvio padrão relativo (*relative standard deviation*).

**SD:** Desvio padrão (*standard deviation*).

**SPE:** Extração em fase sólida (*Solid phase extraction*).

**SS:** Análise direta de sólidos (*direct solid sample analysis*).

**SS-HR-CS GF MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite utilizando análise direta de sólidos (*high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis*)

**STPF:** Plataforma de forno com temperatura estabilizada (*Stabilized Temperature Platform Furnace*)

**TC:** Atomização por filamento de tungstênio.

**T<sub>pir</sub>:** Temperatura de pirólise.

**T<sub>ato</sub>:** Temperatura de atomização.

**T<sub>vap</sub>:** Temperatura de vaporização.

**t<sub>cal</sub>:** t calculado.

**t<sub>crit</sub>:** t crítico.

**UV:** Ultravioleta.

**UVF:** Espectrometria de fluorescência ultravioleta (*ultraviolet fluorescence spectrometry*)

**VIS:** Visível.

**XRF:** Espectrometria de fluorescência de raio-X (*X-ray fluorescence spectrometry*).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	21
<b>1.1.1 Elementos terras raras em resíduos da indústria petroquímica</b> .....	<b>22</b>
1.1.1.1 <i>Técnicas de determinação de REE</i> .....	23
<b>1.1.2 Nitrato e nitrito em resíduos da indústria petroquímica</b> .....	<b>27</b>
1.1.2.1 <i>Técnicas de determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i> .....	29
1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE .....	34
<b>1.2.1 Determinação de REE via HR-CS GF AAS</b> .....	<b>35</b>
<b>1.2.2 Determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> via HR-CS GF MAS</b> .....	<b>38</b>
1.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS .....	42
<b>1.3.1 Preparo de amostras para determinação de REE</b> .....	<b>42</b>
<b>1.3.2 Preparo de amostras para determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> .....	<b>47</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>50</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	50
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	50
<b>PARTE I - APLICAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE Yb POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE COM FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO USANDO LANTÂNIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO</b> .....	<b>51</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
3.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	51
3.2 REAGENTES E PADRÕES .....	54
3.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....	54
3.4 PREPARO DAS FASES EXTRATORAS.....	57
3.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO PARA DPX .....	57
3.6 DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE MULTICANAL PARA EXTRAÇÃO SIMULTÂNEA COM DPX.....	58

3.7 PROCEDIMENTO OTIMIZADO PARA EXTRAÇÃO COM DPX .....	59
3.8 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE Yb POR HR-CS GF AAS .....	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
4.1 ESTUDO DAS JANELAS ESPECTRAIS E LINHA ATÔMICAS .....	61
4.2 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO PARA O PADRÃO AQUOSO E ESCOLHA DO MODIFICADOR PERMANENTE .....	64
4.3 SELEÇÃO DA FASE EXTRATORA PARA DPX .....	67
4.4 AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE LIMPEZA E DESSORÇÃO POR DPX .....	69
4.5 CARATERIZAÇÃO DA FASE EXTRATORA PARA DPX .....	71
<b>4.5.1 Caraterização da fase extratora para DPX por FTIR .....</b>	<b>71</b>
<b>4.5.2 Caraterização da fase extratora para DPX por MEV-EDS .....</b>	<b>72</b>
4.6 ESTUDO DAS ESPÉCIES DE Yb EM MEIO TAMPONADO COM FOSFATO .....	76
4.7 AVALIAÇÃO UNIVARIADA DE TEMPO DE EXTRAÇÃO .....	78
4.8 AVALIAÇÃO MULTIVARIADA .....	80
4.9 OTIMIZAÇÃO DAS CURVAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO COM EXTRAÇÃO POR DPX .....	85
4.10 AVALIAÇÃO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES DA MATRIZ NA DETERMINAÇÃO DE Yb POR DPX HR-CS GF AAS .....	86
4.11 CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO .....	88
4.12 APLICAÇÃO DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE Yb POR HR-CS GF AAS EM CRM E AMOSTRAS AMBIENTAIS .....	92
<b>4.12.1 Avaliação da exatidão .....</b>	<b>92</b>
<b>4.12.2 Avaliação de exatidão e análises de amostras ambientais .....</b>	<b>94</b>
<b>PARTE II - DETERMINAÇÃO DE NO<sub>3</sub><sup>-</sup> E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM RESÍDUO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR EM FORNO DE GRAFITE COM FONTE CONTÍNUA E ALTA RESOLUÇÃO. ...</b>	
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>97</b>

5.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	97
5.2 REAGENTES E PADRÕES .....	99
5.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> POR HR-CS GF MAS .....	100
5.4 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....	100
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>101</b>
6.1 ESCOLHA DA LINHA ANALÍTICA .....	101
6.2 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO	103
6.3 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO PARA DIFERENTES SAIS DE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	108
6.4 AVALIAÇÃO DO PERFIL 2D FORMADO PARA A MOLÉCULA DE NO COM DIFERENTES SAIS DE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	112
<b>7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>116</b>
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>118</b>
<b>9 TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO DE DOUTORADO .....</b>	<b>120</b>
<b>10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>134</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Nas últimas décadas, a demanda mundial por produtos derivados do petróleo cresceu rapidamente e dominou o mercado global de produtos químicos. Como resultado, a indústria petroquímica continuou a crescer e a ser um fator chave às economias de cada nação. No mundo, apenas no ano de 2021, foram produzidos cerca de 88,3 milhões de barris/dia de petróleo [1]. Estima-se que para cada 500 toneladas desse petróleo processado é gerada cerca de 1 tonelada de resíduos, sendo produzidas 60 milhões de toneladas por ano [2].

O resíduo petroquímico é proveniente de diversas fontes de beneficiamento do petróleo e seus derivados. É composto por uma mistura de diferentes quantidades de águas residuais (30 a 50%), óleos processados (30 a 50%), areia e material mineral (10 a 12%). Sua fase sólida é composta por óleos, resinas e areia, com possibilidade de contribuição de matéria biológica advinda de folhas e galhos, dependendo de seu local de acondicionamento. Na fase líquida orgânica, sua composição é integrada por óleos processados e compostos orgânicos voláteis, e sua fase líquida aquosa é composta por água e materiais dissolvidos em geral [3-6].

Considerando a complexidade do resíduo oleoso e sua periculosidade, o tratamento é de grande importância e, geralmente, consiste em incineração e aterramento [7]. Outros tipos de tratamentos alternativos foram desenvolvidos, como a recuperação ou remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. No entanto, esses métodos possuem baixo ou nenhum efeito na remoção de metais e outros compostos [2, 8].

A presença de metais e compostos nitrogenados no resíduo oleoso é um dos problemas que impedem o uso desse material como combustível. Metais como Fe, V, Ni, Cr, Na, Pb, Hg, Zn e Cd podem estar em elevadas concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no resíduo oleoso e nas cinzas após etapa de pirólise. Esses metais, juntamente com compostos nitrogenados, acabam envenenando os catalisadores que são utilizados para o craqueamento térmico na produção de derivados do petróleo de alto interesse econômico. Alguns desses catalisadores são formados por elementos terras raras

(REE), que ocorrem naturalmente no petróleo ou são adicionados especificamente nesta etapa [2, 8].

### **1.1.1 Elementos terras raras em resíduos da indústria petroquímica**

Os REE são um conjunto de elementos químicos com alto valor no mercado mundial. Fazem parte deste conjunto os elementos: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, formando a série de lantanídeos; e Sc e Y, por apresentarem características similares. As propriedades químicas e físicas desses elementos são resultantes de sua configuração eletrônica, que leva a um estado de oxidação 3+ particularmente estável. Essas características conferem propriedades interessantes que aumentam sua aplicação nas mais diversas áreas [9].

Os REE têm sido utilizados em diversas aplicações industriais. Seu uso é focado na fabricação de componentes eletrônicos, produção de supercondutores, ímãs supercondutores, catalisadores, lasers, baterias recarregáveis, fertilizantes, pigmentos em vidro, diamantes artificiais, plásticos, cerâmica, aditivos, remédios e cosméticos. Em diagnósticos clínicos, os complexos de REE são usados como marcadores luminescentes na análise de imunofluorescência [9, 10]. Além dessas aplicações, são elementos de interesse também como catalisadores na indústria petroquímica.

Geralmente, amostras de petróleo e derivados apresentam baixa concentração de REE ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ ), dependendo do elemento. As concentrações desses elementos nos resíduos estão condicionadas a presença dos mesmos na matriz de petróleo e do seu uso como catalisadores nos processos de beneficiamento. Assim, suas concentrações podem variar ao longo do tempo conforme a origem do petróleo e dos processos empregados [11, 12].

Frequentemente, os elementos de menor número atômico (La-Sm) são encontrados em maior quantidade do que os de maior número atômico (Eu-Lu) [13-15]. Os elementos La, Ce, Pr, Nd e Eu estão presentes em maior concentração nos óleos crus e posteriormente no resíduo gerado. Isto se deve, em partes, ao fato de que La e Ce são, normalmente, utilizados como catalisadores de reações nos sistemas de destilação das indústrias petroquímicas [11, 16].

Adquirir informações sobre a presença de REE no petróleo pode fornecer suporte para a compreensão das diversas reações ocorridas em fluídos geológicos e processos de mineralização de materiais orgânicos. A concentração desses elementos pode ser associada a transformações geológicas, grau de maturidade, migração, tipo de petróleo e relação óleo-rocha geradora, podendo ser utilizada em futuras explorações [15, 17]. Recentemente, estudos foram realizados a fim de caracterizar os óleos provenientes de diferentes regiões conforme os REE presentes, o que possibilita a identificação das famílias de óleo e a predição de acúmulo de petróleo, bem como a descoberta de novas fontes minerais [13, 15, 16, 18, 19].

Por outro lado, os resíduos da extração e processamento do petróleo, que são geralmente enviados para tanques de rejeitos, têm sido apontados como fontes potenciais de elementos valiosos, como Ti e Zr. Em adição, esses resíduos apresentam potencial para serem fontes de obtenção não convencionais de REE. Diferentes organizações têm realizado pesquisas nesse sentido [20, 21]. Nakada et al., [13] observaram que a concentração de REE no óleo cru é duas vezes maior do que sua concentração na fase aquosa, devido a formação de complexos com grupos fenólicos e carboxílicos. Porém, essa proporção tende a diminuir por causa das reações de descarboxilação durante a maturação do óleo e pelas características iônicas dos REE [22], o que sugere que sua presença deva ser mais provável na fase aquosa do que na fase oleosa dos resíduos.

Apesar dos esforços em avaliar a presença dos REE em óleos, trabalhos voltados especificamente para a análise dos resíduos gerados na indústria petroquímica são escassos na literatura. Dentre os fatores que limitam o estudo mais aprofundado estão as restrições ao acesso a esse tipo de material, valor associado, os riscos de contaminação e a complexidade da matriz. Dessa forma, visto a importância dos REE para a indústria e sua vasta gama de aplicações, percebe-se a necessidade de desenvolvimento de métodos de análise para detecção e quantificação desses elementos nas mais diversas amostras.

#### *1.1.1.1 Técnicas de determinação de REE*

A determinação de REE é um desafio seja qual for a técnica empregada. Para técnicas baseadas em plasma, podem ser formados compostos poliatômicos que

acabam dificultando, ou até mesmo impedindo, a determinação desses elementos. Já para técnicas de atomização, a temperatura é, muitas vezes, um fator limitante. Além disso, podem ser formados compostos refratários (óxidos ou carbetos), que impedem a atomização [23, 24].

Em eletrodos de íon seletivos, as dificuldades estão nas substâncias concomitantes em elevadas concentrações, que interferem nas determinações. Compostos orgânicos podem danificar ou mesmo obstruir os eletrodos [10].

Dentre as técnicas de determinação mais empregadas e que atendem as exigências de sensibilidade para tal fim, pode-se citar a análise por ativação neutrônica (NAA) [25], espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) [26] e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) [27]. Em menor proporção, as técnicas de fluorescência de raios X (XRF) [28] e cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta/visível (HPLC-UV/VIS) [29] são as mais utilizadas. Alguns trabalhos desenvolvidos com diferentes técnicas são apresentados na Tabela 1 para exemplificação.

A técnica de análise por ativação neutrônica é considerada uma técnica absoluta e não necessita de preparo de amostras anteriormente às determinações, permitindo a análise direta de amostras sólidas, como rochas [25]. Entretanto, o custo relacionado a essa técnica é elevado, exige um reator nuclear e longo tempo de execução. Além disso, produz resíduos radioativos decorrentes das análises, limita-se à alguns REE e apresenta limites de detecção superiores aos obtidos por técnicas como ICP-OES e ICP-MS [24, 30-32].

**Tabela 1.** Trabalhos publicados na literatura envolvendo a determinação de REE utilizando diferentes técnicas.

Técnica	Analito	Método de preparo de amostra	Matriz	Condições/reagentes	Ref.
NAA	Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu	Comparação entre uso de padrão externo (CRM) e padrão interno (Fe)	Rochas	Tamanho da partícula: <0,074 mm; densidade de fluxo de nêutrons: 1013 cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	[25]
ETV-ICP-MS	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	Análise direta	Óleo cru	T <sub>pir</sub> : 700 °C; T <sub>ato</sub> : 2200 °C; modificador: gás Freon R-12, 3 mL min <sup>-1</sup> .	[26]
ICP-OES	La, Ce, Eu, Y, Gd, Lu, Yb, Ho, Sc, Dy, Er, Tm, Nd, Pr, Sm, Tb	Fusão em cadinho de Pt	Minérios de Nb	Mufra a 1050 °C por 20 min. Adição de mistura de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , HCl e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	[27]
XRF	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y	Diluição com pérolas de vidro	Rochas ígneas	Pérolas de Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> vitrificado com duplo aquecimento a 1200 °C	[28]
HPLC-UV/VIS	Sc, Lu, Yb, Er, Tm, Ho, Y, Dy, Tb, Gd, Sm, Eu, Nd, Pr, Ce, La	Lixiviação	Lama vermelha produzida no processo de extração de alumina da bauxita	6 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ; coluna de fase reversa C <sub>18</sub>	[29]

T<sub>pir</sub>: Temperatura de pirólise.

T<sub>ato</sub>: Temperatura de atomização.

NAA: Análise por ativação neutrônica.

ETV-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e vaporização eletrotérmica.

ICP-OES: Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.

XRF: Fluorescência de Raio-X.

HPLC-UV/VIS: Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta e visível.

A técnica de ICP-MS é a mais utilizada atualmente para determinação de REE [10, 23]. Ela permite a utilização de sistemas como nebulização ultrassônica ou vaporização eletrotérmica [26], que ajudam a reduzir interferências espectrais e aumentar a quantidade de solução/vapor atômico que chega até o plasma [23, 33, 34]. No entanto, a técnica apresenta algumas desvantagens, como alto custo, necessidade de preparo de amostras e a possível formação de interferentes poliatômicos. Óxidos e hidróxidos de REE com menores números atômicos podem causar interferências poliatômicas em REE com maiores números atômicos que apresentem mesma razão  $m/z$  [12, 24].

Em contrapartida, a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) pode ser muito útil para a determinação de REE, principalmente devido ao seu menor custo de aquisição e operação, rapidez nas análises e possibilidade de obter limites de detecção em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para alguns elementos [35]. Rao e Biju [36] e Ganjali et al., [37] retratam os trabalhos publicados na literatura para determinação de REE desde o início da técnica até os anos 2000. Fisher e Kara [9] e Wysocka [24] discutem e comparam métodos mais recentes para a determinação de REE em diversas matrizes. A Tabela 2 apresenta os trabalhos publicados mais recentemente.

**Tabela 2.** Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de REE utilizando a técnica AAS.

Técnica	Analito	Método de preparo de amostra	Amostra	Condições / reagentes	Ref.
HR-CS F AAS	Tm, Sc, Yb, Er, Y, Ho, Tb, Eu, Sm e Nd	-	Águas naturais	KCl 0,5% m/v; N <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[35]
F AAS	Nd, Eu e Lu	SPE	Água do mar	Naftaleno modificado com 5,7-dicloroquinolina-8-ol; dimetilformamida	[38]
F AAS	Gd	Dissolução	Cristais de Li <sub>6</sub> Gd(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1% HCl; N <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[39]

**Tabela 2. (Continuação).**

GF AAS	Dy e Eu	Análise direta	Matriz sintética de U e U+Pu	$T_{\text{pir}}: 700\text{ }^{\circ}\text{C}; T_{\text{ato}}: 2850\text{ }^{\circ}\text{C}.$	[40]
GF AAS / TC AAS	Dy e Eu	Digestão	Fezes de ovelha	5% $\text{HNO}_3$ e 3% $\text{HClO}_4$ (v/v); $T_{\text{pir}}: 1770\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{ato}}: 2700\text{ }^{\circ}\text{C};$ modificador químico: ácido ascórbico	[41]
$T_{\text{pir}}$ : Temperatura de pirólise.		$T_{\text{ato}}$ : Temperatura de atomização.			
TC: Filamento de tungstênio.		F: Chama			
GF: Forno de grafite		HR-CS: Alta resolução com fonte contínua			

Diferentes atomizadores foram empregados para determinação de REE via AAS. A aplicação de sistemas com atomizadores como filamento de tungstênio [41], forno de grafite [40, 41] e chama [35, 38, 39] podem apresentar diferentes vantagens e desvantagens frente aos REE, dependendo da matriz estudada. Embora apresente interessantes características, AAS também apresenta algumas dificuldades frente aos REE, como a baixa atomização devido à elevada temperatura necessária para atomizar [36]. Com frequência ocorre o efeito de memória devido a liberação lenta dos REE no forno de grafite [42]. Além disso, a técnica de AAS não permite a determinação simultânea de REE. Porém, a sua sucessora HR-CS AAS, pode ser usada para a determinação simultânea em alguns casos. Seu sistema de alta resolução e fonte contínua combinado com um detector eficiente torna isso possível para elementos que apresentam linhas de absorção próximas. Outra característica interessante da alta resolução e fonte contínua é a possibilidade de monitoramento de moléculas (HR-CS MAS), como a molécula NO para determinação de nitrato e nitrito [43].

### 1.1.2 Nitrato e nitrito em resíduos da indústria petroquímica

Nitrato e nitrito apresentam características interessantes e são muito utilizados pela indústria. Como resultado da atividade antropogênica, altas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  são liberadas aos ecossistemas aquáticos, causando, também, eutrofização acelerada. Por outro lado, dentro do corpo humano,  $\text{NO}_3^-$  pode ser rapidamente

reduzido a  $\text{NO}_2^-$ , que apresenta alta toxicidade. Nitrito se liga a hemoglobina para formar a metemoglobina, que não transporta oxigênio, causando hipóxia, ou também pode produzir compostos carcinogênicos, quando reage com aminas secundárias e terciárias [44, 45].

No meio ambiente, os níveis de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  podem indicar a presença de fontes de poluição. Assim, o monitoramento dos seus níveis é frequentemente analisado como parâmetro para avaliar o nível, proximidade das fontes de emissão e quão recente ou não é a poluição de um ambiente. Alguns compostos contendo nitrogênio, como  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , são emitidos na atmosfera principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Esses compostos são considerados dois dos principais poluentes atmosféricos e responsáveis pela formação de chuva ácida [45, 46].

A presença de compostos de nitrogênio no petróleo e nos seus derivados é uma questão importante também para a indústria petroquímica. Estudos apontam que o conteúdo de nitrogênio é a principal razão da formação de sedimentos e gomas insolúveis, bem como de envenenamento catalítico e corrosão durante o refino do petróleo. Sua presença é relevante também nos resíduos do processamento, pois pode ser liberado para o meio ambiente conforme o tipo de tratamento recebido [47].

A concentração de nitrogênio nos resíduos da indústria petroquímica varia de acordo com o tipo de óleo bruto processado e com as unidades de processamento de onde são derivados. Ela é distribuída nas frações destiladas e aumenta com sua faixa de ebulição [48]. Segundo Hu et al., [8] a maior parte do nitrogênio em lodo oleoso (cerca de 3%) está contida no resíduo como parte da fração asfáltica e resinosa.

A remediação do resíduo petroquímico é um grande desafio e compreende diferentes abordagens. No caso da fração aquosa, as águas residuais oleosas podem ser pré-tratadas com o uso de diferentes métodos. Um deles é a aplicação de oxidação em baixa pressão, que faz com que ocorra a conversão de aminas e nitrilos para nitrogênio molecular, uma espécie não prejudicial ao meio-ambiente [48].

Em casos onde há grande quantidade de  $\text{NH}_3$ , se faz presente a necessidade de atendimento à legislação vigente para N de  $\text{NH}_3$  (Resolução CONAMA Nº 430 de 13/05/2011) [49]. Assim, em algumas plantas específicas das refinarias, faz-se necessária a aplicação de nitrificação (utilizando bactérias nitrificantes) ou combinação nitrificação/desnitrificação para controlar a quantidade de  $\text{NH}_3$ . As bactérias nitrificantes convertem  $\text{NH}_3$  em  $\text{NO}_2^-$  através das nitrosomonas e de  $\text{NO}_2^-$

em  $\text{NO}_3^-$  através das nitrobacter [48, 50, 51]. Já a desnitrificação é um processo anóxico, no qual o  $\text{NO}_3^-$  é convertido a  $\text{NO}_2^-$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ , por bactérias pseudomonas [48, 50, 51].

Segundo Jafarinejad (2017), mesmo aplicando processos de nitrificação/desnitrificação e o uso de sistemas adicionais, permanece um percentual de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  não-processados no resíduo da indústria petroquímica. Esse percentual pode ser de 10 a 90 % dependendo dos processos empregados. Isso pode ser altamente prejudicial ao meio-ambiente, pois um dos tipos de tratamento do resíduo petroquímico é a incineração, que emite concentrações elevadas de compostos nitrogenados na forma de  $\text{NO}_x$  [8, 51].

Considerando-se a importância da presença, emissão e toxicidade de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , algumas agências reguladoras internacionais indicam a necessidade de seu controle e monitoramento. A Organização Mundial da Saúde [52, 53], por exemplo, estabelece limites para sua concentração no ar ( $40 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_2$ ) e na água potável (50 e  $3 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , respectivamente). Para tanto, o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação desse composto é de grande interesse e um desafio analítico quando associado a matrizes complexas.

#### *1.1.2.1 Técnicas de determinação de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$*

As técnicas de determinação de ânions compreendem diferentes abordagens químicas e instrumentais. Para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  em especial, as determinações são, geralmente, realizadas empregando cromatografia iônica (IC) com detector ultravioleta/visível (IC UV/VIS) [54] e detector de condutividade (IC DC) [55]; eletroforese capilar (CZE) [56]; eletrodo de íon seletivo (ISE) [57] ou, ainda, métodos colorimétricos por UV/VIS [58]. Outras técnicas cromatográficas também são aplicadas, como cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodo (HPLC-DAD), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) [59] ou com detecção por quimioluminescência (GC-NCD) [60]. Em geral, os métodos desenvolvidos com essas técnicas são bem consolidados na literatura para matrizes relativamente simples e aquosas [45, 61].

Como exemplos do emprego de técnicas analíticas para a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , a Tabela 3 apresenta trabalhos relatados na literatura que utilizam diferentes abordagens.

**Tabela 3.** Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  utilizando diferentes técnicas e métodos.

Técnica	Analito	Método de preparo de amostra	Matriz	Condições / reagentes	Ref.
IC-UV/VIS	$\text{NO}_3^-$	Extração	Solo	1 mol L <sup>-1</sup> KCl.	[54]
IC-DC	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Extração	Carne suína, bovina e de frango	Adição de 50 mL de água fervente a 3g de amostra, agitação a 40°C por 30 min, temperatura ambiente por 90 min e filtração.	[55]
CZE	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Extração	Carne fresca e processada	Adição de tiocianato de potássio, tetraborato de sódio, extração por 20 min, centrifugação, filtração diluição com acetonitrila e centrifugação por 10 min.	[56]
ISE	$\text{NO}_3^-$	Eletrodo baseado em membrana de PVC e líquido iônico	Água	Eletrodo Ag/AgCl coberto por membrana de 2-nitrofenil-octil éter, policloreto de vinila e cloreto de trihexiltetradecilfosfônio.	[57]
UV/VIS	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Redução de $\text{NO}_3^-$ para $\text{NO}_2^-$	Água marinha e de rio	60°C, 25 min / $\text{VCl}_3$ 2%, HCl 6 mol L <sup>-1</sup> e Reagentes de Greiss.	[58]
GC-MS / HPLC-DAD	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Redução, ultrafiltração e derivatização	Plasma sanguíneo	Forno: 1 min a 70°C com um aumento para 280°C a uma taxa de 30°C min <sup>-1</sup> .	[59]
2D-GC-NCD	N total	Combustão	Frações pesadas de petróleo	975°C em atmosfera de $\text{O}_2$ .	[60]

IC-UV/VIS: Cromatografia iônica com detector ultravioleta e visível.

CZE: Eletroforese de zona capilar.

GC-MS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

HPLC-DAD: Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos.

2D-GC-NCD: Cromatografia gasosa acoplada a detecção por quimioluminescência.

IC-DC: Cromatografia iônica com detector de condutividade.

ISE: Eletrodo de íon seletivo.

UV/VIS: ultravioleta e visível.

A cromatografia iônica é uma técnica analítica sensível e de grande valor para a determinação de espécies iônicas. Pode ser aplicada para diversos tipos de matrizes e para uma ampla série de analitos, dependendo da forma em que se encontram. Conta ainda com diferentes formas de detecção dos analitos (DC e UV/VIS). Entretanto, são necessários procedimentos para a adequação da matriz quando esta não pode ser inserida diretamente na coluna [62]. A extração é, muitas vezes, indispensável para disponibilizar os analitos em solução [61].

O emprego de eletrodo de íon seletivo na determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  é relativamente antigo quando comparado com outras técnicas. Apesar de muito ter sido feito para melhorar e aprimorar essa técnica, há ainda algumas limitações. As determinações são realizadas em soluções aquosas, dentro de uma faixa ideal de pH e para uma determinada faixa de trabalho. A amostra, portanto, deve ser solúvel ou, pelo menos, os analitos devem ser extraídos da matriz a fim de possibilitar a obtenção do sinal analítico [63].

Além das técnicas citadas para determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , alguns métodos padrões para análise de nitrogênio total em petróleo e seus derivados também foram desenvolvidos pelo American Society for Testing and Materials (ASTM), órgão internacional de normalização. Os principais são ASTM D: 3228, 4629, 5291 e 5762, cada um com seu escopo e limitações específicas. O método Kjeldahl (ASTM D 3228) é bem conhecido como método primário para determinação do nitrogênio total em óleos lubrificantes e combustíveis. Esse procedimento consiste em digestão da amostra, a fim de converter compostos nitrogenados orgânicos em sua forma inorgânica, principalmente  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Já os métodos ASTM D 4629 e 5762 indicam a utilização da detecção por quimioluminescência, que é altamente sensível e seletiva, permitindo detectar quantidades muito pequenas do analito em algumas matrizes complexas [64, 65].

Embora tenham sua importância em termos de aplicação, tanto as técnicas citadas anteriormente, quanto os métodos padrões para determinação de nitrogênio total em petróleo apresentam metodologias laboriosas, requerendo diferentes reagentes, etapas e condições para sua utilização. Por outro lado, uma técnica de funcionamento mais simples é a AAS, que também já foi usada para a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , compostos contendo grupo nitro. Alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizam essa técnica são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Trabalhos publicados na literatura reportando a determinação indireta de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  utilizando AAS.

Técnica	Analito	Método de preparo de amostra	Matriz	Condições / reagentes	Ref.
F AAS	$\text{NO}_3^-$	Complexação e LLE	Água	Neocuproína de cobre (I) e extração com MIBK	[66]
F AAS	$\text{NO}_3^-$	Complexação e LLE	Água	Bis-(neocuproína) cobre (I) e extração com MIBK	[67]
F AAS	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ e grupo nitro	Oxidação, complexação e LLE	Nitratos orgânicos e inorgânicos	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ou $\text{KMnO}_4$ , neocuproína de cobre (I) e extração com MIBK	[68]
F AAS	$\text{NO}_3^-$	Redução	Nitratos orgânicos e inorgânicos	Cd metálico e $\text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	[69]
F AAS	$\text{NO}_3^-$	Complexação	Fertilizantes	$[\text{Ag}(1,10\text{-fenantrolina})_2]$	[70]
FIA-AAS	$\text{NO}_2^-$	Oxidação	Alimentos e águas residuais	Coluna preenchida com $\text{PbO}_2$	[71]
FIA-AAS	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Complexação e LLE	Água	Neocuproína de cobre (I) e extração com MIBK	[72]
ET AAS	$\text{NO}_3^-$	Redução	Água	Micro-coluna de Cd on-line	[73]

F: Chama.

FIA: Análise por injeção em fluxo.

ET: Atomização eletrotérmica

LLE: Extração líquido-líquido.

MIBK: Metil isobutil cetona.

A utilização de AAS para determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  é possível de maneira indireta, através de reações de precipitação ou formação de complexo metálico insolúvel, com posterior determinação desse metal [66-73]. Porém, apesar de terem grande importância científica, os trabalhos que aplicaram essa abordagem apresentam sérias desvantagens. Entre elas, a necessidade de uma reação de precipitação ou complexação como etapa indispensável a análise e também a sua baixa tolerância a presença de interferentes, sendo geralmente empregada para amostras de menor complexidade. Uma alternativa interessante é a técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução e fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF MAS), que permite a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  através do monitoramento do espectro da molécula NO. A técnica permite ainda a análise direta de amostras complexas, o que é uma característica desejável e que difere esta técnica das outras citadas anteriormente.

## 1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE

A técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) teve seu desenvolvimento motivado pelas limitações encontradas na AAS convencional. A técnica de AAS com fonte de linhas não proporcionava uma avaliação do ambiente espectral em torno da linha analítica e era insuficiente em relação aos modos de correção de fundo, entre outros problemas associados a ela que inviabilizavam correções e leituras mais precisas [74-76]. Isso motivou a busca por melhorias instrumentais.

O equipamento desenvolvido e utilizado para HR-CS AAS apresenta uma configuração aperfeiçoada que permite sua utilização para determinar não-metals através do monitoramento da absorção de moléculas diatômicas (HR-CS MAS) formadas entre o analito e um reagente formador da molécula. Para servirem a esse propósito, é imprescindível que essas moléculas apresentem estrutura rotacional fina, com suas bandas formadas por linhas rotacionais discretas. Essas linhas apresentam meia-largura comparável às de linhas atômicas e podem ser resolvidas pelo monocromador duplo e pelo detector de dispositivo de carga acoplada. Essa técnica

tem sido muito estudada para a determinação de enxofre, fósforo, halogênios e, mais recentemente, nitrogênio [77, 78].

Seja para HR-CS AAS ou HR-CS MAS, o atomizador mais utilizado pode ser o tubo de grafite (GF), que faz uso de um programa de temperaturas para eliminar possíveis interferentes e disponibilizar os analitos [43, 79]. Com seu sistema baseado em programa de temperatura otimizado e a possibilidade de aplicação do conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), o atomizador GF tem como consequência alta sensibilidade e tolerância a matrizes complexas, pois permite reduzir significativamente as interferências [76]. É um sistema que tem sido muito aplicado na determinação tanto de metais, como os REE, quanto de não-metals, como o nitrogênio.

### 1.2.1 Determinação de REE via HR-CS GF AAS

As determinações dos REE utilizando GF são desafiadoras, pois exigem atomizações com temperaturas elevadas. Esses elementos apresentam altos pontos de fusão e ebulição quando na sua forma metálica e, a combinação com o carbono do grafite do tubo e/ou oxigênio do meio reacional associada às altas temperaturas, promove a formação de carbetos e óxidos refratários, respectivamente [42]. Assim, a energia necessária para liberar e elevar o analito para o estado gasoso e atômico é relativamente alta [37]. Como consequência desses processos, com frequência observa-se efeito de memória na análise desses elementos através da sua atomização em GF [80].

Por outro lado, a utilização de altas temperaturas de atomização afeta a vida útil do tubo de grafite. Algumas abordagens têm sido propostas no sentido de contornar essas dificuldades, uma delas está relacionada ao uso de ácidos. O  $\text{HNO}_3$  favorece a formação de óxidos na atomização, já a utilização de HF ou HCl favorece a formação de haletos com menor ponto de fusão e ebulição [81]. A Tabela 5 apresenta os valores para as temperaturas de fusão e ebulição dos metais, óxidos e haletos formados por REE.

**Tabela 5.** Temperaturas de fusão e ebulição para os REE na forma de metal, óxido, fluoreto e cloreto em °C.

Elemento	Metal, Ln		Óxido, Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fluoreto, LnF <sub>3</sub>		Cloreto, LnCl <sub>3</sub>	
	P. F.	P. E.	P. F.	P. E.	P. F.	P. E.	P. F.	P. E.
Sc	1539	2828	2489	-	1552	1879	957	967
Y	1526	3334	-	-	1162	2635	709	1501
La	920	3453	2256	3620	1500	2359	862	1729
Ce	798	3422	2210	3730	1436	2161	817	1674
Pr	931	3507	2183	3760	1401	2222	786	1645
Nd	1016	3064	2233	3760	1378	2283	759	1648
Pm	-	-	2320	-	1344	2330	737	1628
Sm	1072	1788	2269	3780	1309	2397	681	-
Eu	817	1525	2291	3790	1258	2682	624	-
Gd	1312	3262	2339	3900	1235	2427	602	1576
Tb	1357	3219	2303	-	1182	2546	582	1554
Dy	1409	2558	2228	3900	1160	2571	648	1536
Ho	1470	2691	2330	3900	1147	2255	708	1514
Er	1522	2859	2344	3920	1147	2532	774	1508
Tm	1545	1944	2341	3945	1158	2294	824	1486
Yb	824	1192	2355	4070	1172	2427	860	-
Lu	1663	3391	2427	3980	1180	2309	904	1456

Fonte: Adaptado de Takeda et al., [81].

P.F.: Ponto de fusão

P.E.: Ponto de ebulição

Como esperado, é possível observar que óxidos de REE apresentam elevados pontos de fusão e ebulição. Já quando na forma de metal e haleto, as temperaturas exigidas para mudança de fase são um pouco mais brandas, especialmente na forma de cloreto. Por exemplo, no caso do La, sua temperatura de ebulição na forma de óxido é duas vezes maior que na forma de cloreto. Essas observações são interessantes para a sua aplicação como analito ou modificador químico.

Utilizar os próprios REE como modificador é outra abordagem para reduzir a temperatura de atomização. Normalmente utiliza-se modificadores como Pd, V, Ru, Ir, Zr, W, Nb, Ta ou também os próprios REE: Ce, La, Nd, Gd, Pr e Lu, dependendo do analito. A maior parte desses elementos apresentam elevado ponto de fusão e ebulição e, quando adicionados como modificadores acabam formando compostos refratários no lugar do analito [82, 83]. Porém, em outras situações pode não haver

melhoras significativas como, por exemplo, na determinação de Er com o uso de Ta [82]. Por isso é tão importante a otimização cuidadosa dos modificadores e dos programas de temperatura utilizados.

Aghabalazadeh et al., [42] investigaram o uso de diferentes modificadores (Pd, Ru, Ir, Zr, Nb, Ta, W, Ce, La, Nd, Gd, Pr e Lu) para a determinação de Er por HR-CS GF AAS em sedimentos e amostras de rochas a fim de reduzir a temperatura de atomização, melhorar a intensidade do sinal analítico e reduzir o efeito memória associado a esse elemento. Segundo os autores, o uso de La proporcionou os melhores resultados para a determinação de Er na matriz estudada com temperaturas de pirólise e atomização de 1600 °C e 2500 °C, respectivamente. A formação de carbeto e óxido de La reduz a formação desses compostos a partir do Er, liberando o analito para a atomização em temperaturas relativamente menores. Os autores obtiveram um LOD e LOQ de 0,71 µg L<sup>-1</sup> e 2,4 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Recentemente, Oliveira et.al., [84] realizou a determinação de Yb em poeira de estrada empregando a técnica de HR-CS GF AAS. Para isso, os autores utilizaram-se de método de preparo de amostras por ultrassom, a fim de melhorar a homogeneidade da amostra. A comparação do método de preparo foi feita com digestão ácida. Para a determinação do Yb, foi necessário o uso de HNO<sub>3</sub> 0,24 mol L<sup>-1</sup> e um tempo de preparo de amostras de 34 minutos em banho de ultrassom. Além disso, W e Pd foram avaliados como modificadores químicos permanentes, sendo o W o qual obteve melhores resultados. As temperaturas de pirólise e atomização foram de 1200 °C e 2700 °C, respectivamente. A temperatura de atomização utilizada é considerada elevada e tende a decompor o tubo de grafite mais rapidamente. As concentrações de Yb nas amostras variaram de 172 a 2065 ng g<sup>-1</sup>, sendo essas concentrações relativamente altas quando comparadas à outras matrizes, mesmo assim, a atomização do analito observada no estudo foi baixa. Os limites de detecção e quantificação foram 22 ng g<sup>-1</sup> e 72 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente [84].

Além da determinação de metais como os REE, a HR-CS AAS passou a ser usada também para a determinação de elementos não metálicos através do monitoramento de suas moléculas diatômicas (HR-CS MAS). Utilizando HR-CS MAS são encontrados na literatura trabalhos para determinação de F [85, 86], Cl [87-90], Br [91-93], e I [94, 95]. Além dos halogênios também são encontrados trabalhos para a determinação de S, P [96, 97] e mais recentemente N [98].

### 1.2.2 Determinação de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$ via HR-CS GF MAS

A determinação direta de nitrogênio usando suas linhas atômicas é desafiadora, pois essas linhas estão localizadas na região de UV, abaixo de 250 nm, que não é acessível para os equipamentos de AAS convencionais. Com o desenvolvimento da técnica HR-CS MAS, métodos para a determinação de não-metais têm sido possíveis através do monitoramento do espectro de absorção de suas moléculas diatômicas. Por exemplo, o nitrogênio tende a formar moléculas estáveis como  $\text{N}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NH}$  e  $\text{NO}$ , que é a mais estudada [46].

A formação da molécula de  $\text{NO}$  tem início a partir da decomposição de compostos contendo o grupo nitro ( $\text{NO}_x$ ), como  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$ . Os sais formados por esses ânions apresentam baixas temperaturas de decomposição, logo, a molécula de  $\text{NO}$  é formada em temperaturas relativamente menores quando comparada com outras espécies moleculares [99].

O espectro de absorção da molécula de  $\text{NO}$  é composto por diversas bandas com estrutura fina na região entre 200 e 250 nm. Esse espectro pode ser facilmente detectado em uma chama ar-acetileno, mas a influência do ar ambiente prejudica a avaliação analítica. Por outro lado, o espectro também pode ser detectado em GF, o que permite, através de reações químicas, a especiação de  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  [100]. A Tabela 6 apresenta os trabalhos desenvolvidos com esse objetivo.

**Tabela 6.** Trabalhos publicados na literatura envolvendo a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  via molécula NO utilizando a técnica HR-CS MAS.

Técnica	Analito	Matriz	Comprimento de onda (nm)	Modificador químico	$T_{\text{pir}}$ (°C)	$T_{\text{vap}}$ (°C)	LOD	Ref.
HR-CS GF MAS	N	CRM de água subterrânea artificial e fertilizante	215,360	$\text{CaCO}_3$	300	700	5 ng	[46]
HR-CS GF MAS	$\text{NO}_3^-$	Soluções de Si da indústria fotovoltaica	214,803	$\text{LaCl}_3$	200	950	22 ng	[101]
CVG/HR-CS MAS	$\text{NO}_2^-$	Água potável, de poço e de rio	215,360	-	-	-	0,045 $\mu\text{g mL}^{-1}$	[102]
HR-CS GF MAS	$\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Água subterrânea	215,360	$\text{CaCl}_2$	150	1300	0,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$	[103]
PVG/HR-CS MAS	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ e <i>p</i> -nitrofenol	Alimentos enlatados	214,803	-	-	-	47 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[44]
HR-CS GF MAS	N	Infusões herbáceas	215,360	$\text{CaCl}_2$	200	700	0,3 $\text{mg L}^{-1\text{s}}$	[104]

$T_{\text{pir}}$ : Temperatura de pirólise.

$T_{\text{ato}}$ : Temperatura de atomização.

CVG: Geração química de vapor em célula de quartzo.

PVG: Geração fotoquímica de vapor em célula de quartzo.

Huang et al., [46] estudaram inicialmente a formação da molécula de NO a partir de uma chama ar-acetileno produzida por uma solução de HNO<sub>3</sub> 5%v/v e comprimento de onda de 215,360 nm. Os autores avaliaram, também, a formação da molécula utilizando HR-CS GF MAS no mesmo comprimento de onda, sendo que nenhuma interferência espectral foi observada devido as baixas temperaturas de vaporização aplicadas, entre 700 e 900°C. Entretanto, o estudo para a formação da molécula de NO apresentou redução no sinal devido a interferências causadas pela presença de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Além destes ácidos, a presença de sais inorgânicos com capacidade de formar ácidos em solução por hidrólise, causaram fortes reduções no sinal de absorvância.

Bücker e Acker [101] também avaliaram o uso da HR-CS GF MAS na determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> via NO, no comprimento de onda de 214,803 nm, em amostras de solução de Si da indústria fotovoltaica. De acordo com os autores, o uso de 5 µg de La a partir de solução de LaCl<sub>3</sub> como modificador químico em solução resultou em um aumento significativo no sinal analítico. Uma possível explicação para o aumento do sinal, segundo os autores, está na formação de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> resultante da presença de HNO<sub>3</sub> proveniente da solução de Si. Além disso, os autores avaliaram interferências a partir de soluções de diferentes sais, não observando influência dessas quando adicionadas concomitantemente a amostra.

Brandão et al., [102] determinaram NO<sub>2</sub><sup>-</sup> via NO utilizando a técnica de HR-CS MAS empregando uma célula de quartzo para geração química de vapor (CVG/HR-CS MAS), em amostras de água de poço, potável e de rio. A molécula de NO foi formada a partir da reação de redução do NO<sub>2</sub><sup>-</sup> em meio ácido. Os autores avaliaram interferências por diferentes cátions e ânions, todos na concentração de 100 µg mL<sup>-1</sup> e solução de 5,0 µg mL<sup>-1</sup> de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Para Fe<sup>2+</sup>, I<sup>-</sup> e SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> houve redução do sinal analítico da molécula de NO devido a reação de redução do NO<sub>2</sub><sup>-</sup> anterior a análise, através da formação de HNO<sub>2</sub>, seguida pela liberação de H<sub>2</sub>O e NO. Em um segundo estudo, o mesmo grupo de pesquisa desenvolveu uma metodologia empregando a mesma técnica para a especiação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> com base em reações ácido-base. Segundo os autores, o uso de 5 µL solução de HCl 0,3% (v/v) reduz totalmente o sinal formado pelo NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, proporcionando a leitura apenas para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Para a quantificação de todas as espécies de N na forma de N total em NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), os autores utilizaram

uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,75% (v/v), fazendo com que o  $\text{NO}_2^-$  oxide a  $\text{NO}_3^-$ . Desta forma, foi possível determinar por diferença as espécies presentes [103].

Espinelli Júnior et al., [104] utilizaram a HR-CS GF MAS para a determinação de NOT (Nitrogênio Oxidado Total) em infusões herbáceas orgânicas e convencionais. Para avaliar a formação da molécula de NO e o uso de modificadores em solução, os autores injetaram 50  $\mu\text{g}$  de sais de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  na forma de cloreto e compararam com o espectro obtido com uma solução de  $\text{NaNO}_3$  10  $\text{mg L}^{-1}$ . De acordo com os autores, há uma pequena diferença entre espectros formados com e sem o uso dos modificadores de  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ . Porém, ao adicionar 50  $\mu\text{g}$  de Ca juntamente ao padrão de  $\text{NO}_3^-$  10  $\text{mg L}^{-1}$ , o resultado obtido apresentou um sinal analítico muito superior aos demais. Foram observadas interferências não-espectrais causadas pela matriz orgânica e pelo uso de temperaturas relativamente baixas na etapa de pirólise. Para contornar essa interferência não-espectral, os autores propuseram o uso de calibração com adição de padrão. Assim, os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 0,3 e 1,0  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Gouvêa et al., [44] empregaram a técnica de geração de vapor fotoquímico associada a HR-CS MAS (PVG/HR-CS MAS) para a especiação de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e *p*-nitrofenol. Inicialmente, foram determinadas as concentrações de  $\text{NO}_2^-$  nas amostras a partir da molécula de NO formada pela redução do  $\text{NO}_2^-$  com o uso de solução tampão de  $\text{NH}_4^+$  e EDTA. Posteriormente, foi realizado a redução do  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ . Em contato com luz UV somente o  $\text{NO}_2^-$  formará a molécula de NO, sendo que  $\text{NO}_3^-$  permanecerá em solução. Para a especiação, os autores relataram o uso de luz UV em amostras contendo *p*-nitrofenol e solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando  $\text{NO}_2^-$ . A quantificação de cada espécie foi feita pela soma ou subtração de suas concentrações através do uso das soluções e luz UV.

Observa-se que poucos trabalhos foram realizados até o momento para a determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  utilizando HR-CS MAS. A maior parte deles foi desenvolvido para amostras relativamente mais simples e nenhuma de alta complexidade como petróleo, seus derivados ou resíduos. Embora a utilização de GF seja interessante, pois possibilita a análise direta de amostras complexas, algumas vezes métodos de preparo de amostras são requeridos, seja para diminuir a complexidade da matriz ou pré-concentrar os analitos.

### 1.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Métodos que utilizam a extração e pré-concentração são muitas vezes empregados para melhorar, de forma geral, a determinação de um analito ou uma série de analitos. Em geral, um método de pré-concentração deve ser eficiente, rápido, usar um volume baixo ou, idealmente, não usar solventes orgânicos prejudiciais à saúde e não requerer volumes elevados de amostras. Deve, ainda, ser prontamente transferível para técnicas de detecção e ser aplicável para o maior número de analitos quanto possíveis [9].

O uso de métodos de extração e pré-concentração é extensamente aplicado para compostos orgânicos como discutido em revisões encontradas na literatura [105-107]. Com o desenvolvimento de metodologias voltadas para a extração de compostos orgânicos, logo foram feitas adaptações para a aplicação da extração de espécies metálicas [9, 107-109].

#### 1.3.1 Preparo de amostras para determinação de REE

Técnicas de microextração visam melhorar a extração dos analitos em solução, a separação da matriz e a redução do uso de reagentes e resíduos potencialmente tóxicos como princípios básicos. Diferentes métodos de extração como a extração líquido-líquido (LLE) [110], extração em fase sólida (SPE) [111], extração em ponto nuvem (CPE) [112], extração em fase sólida dispersiva e microextração líquido-líquido dispersiva (D-SPE e DLLME) [113], extração em fase sólida dispersiva (D-SPE) [114] e microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) [34], foram desenvolvidos e aplicados para a determinação de REE em diferentes amostras. A Tabela 7 apresenta alguns métodos utilizados para a pré-concentração e extração de REE em amostras diversas empregando diferentes fases extratoras.

**Tabela 7.** Métodos de extração e pré-concentração para REE reportados na literatura.

Analito(s)	Matriz	Método de preparo de amostra	Fase(s) extratora(s)	Ref.
Ce, Nd, La e Dy	Rejeitos de minas	LLE	Cyanex 923, TODGA, DEHPA e Cyanex 572	[110]
Gd, La, Tb, Tm, Yb e Y	Geológicas e catalisadores	DLLME	CHCl <sub>3</sub> e 8-hidroxiquinolina	[34]
Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu e Ce	Água	SPE	Amberlite XAD-4 funcionalizada	[111]
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu	Água mineral, de rio e de referência	CPE	Triton X-114 e TTA	[112]
Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu	Carvão e cinzas	D-SPE e DLLME	Chelex 100, PMBP e CCl <sub>4</sub>	[113]
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb	Água salinas	D-SPE	nanopartículas	[114]

LLE: Extração líquido-líquido.

CPE: Extração em ponto nuvem.

DEHPA: Ácido Di-(2-etilhexil)fosfórico.

D-SPE: Extração em fase sólida dispersiva. SPE:

Extração em fase sólida.

Triton X-114: Octilfenoxipolietoxietanol.

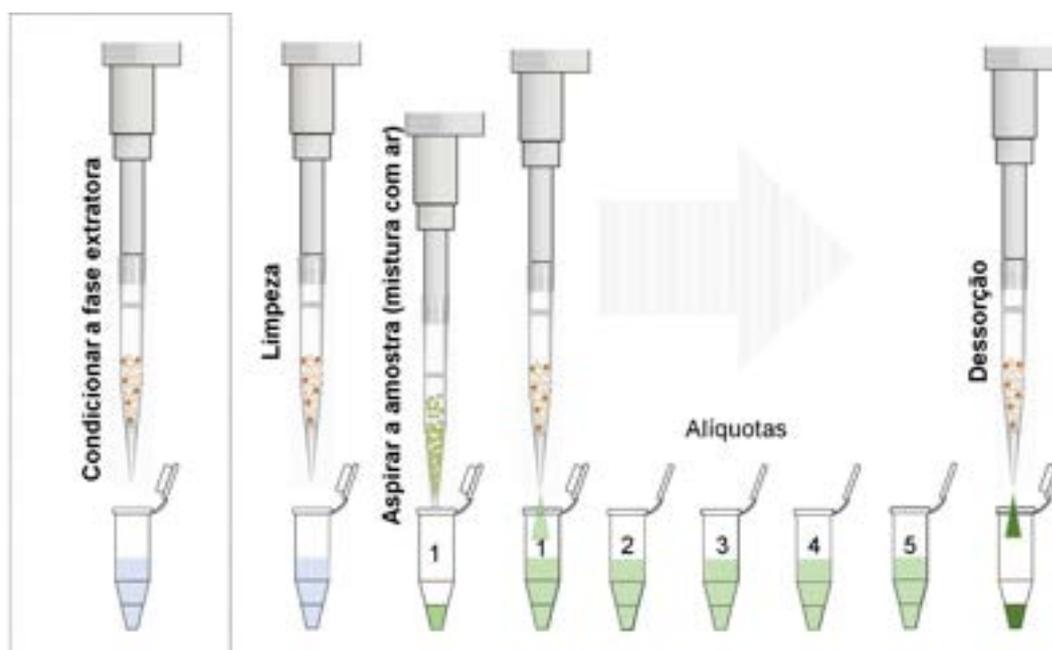
TTA: 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona.

PMBP: 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolona.

TODGA: N,N,N',N'-Tetraoctil dilicolamida.

DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva.

Dentre os métodos de microextração, um desenvolvido mais recentemente como derivada de SPE, a extração em ponteiros descartáveis (DPX), é um método que emprega uma fase extratora disposta entre dois filtros em ponteira descartável de micropipeta [115]. Na Figura 1, é apresentado uma representação das etapas básicas aplicadas na DPX.



**Figura 1.** Esquema das etapas básicas da DPX: condicionamento da fase extratora, limpeza, aspiração da amostra e dessorção.

Fonte: autoria própria.

O processo de extração com DPX deve ser iniciado pela ativação dos sítios de ligação da fase extratora com um solvente adequado. Em seguida, é efetuada a limpeza, geralmente com água para retirar o excesso de solvente. Então, a amostra é aspirada juntamente com ar, que tem a função de realizar uma mistura dinâmica entre a fase extratora e o analito na matriz aquosa. Esse procedimento pode ser repetido com diferentes alíquotas de amostras, o que aumenta a concentração de analitos na fase extratora. Por fim, o uso de solvente apropriado realiza a dessorção do analito [115, 116]. A vantagem da DPX em relação a outras técnicas de microextração está no uso de ponteiros descartáveis, simplicidade e baixo custo.

A DPX tem sido empregada para extração e pré-concentração de diversos compostos. Usualmente, a DPX permite que sejam retirados materiais sólidos diversos além de substâncias oleosas através da retenção desses no filtro anterior a fase extratora [33]. A água residual pode conter componentes sólidos e oleosos. A aplicação da DPX nesse tipo de amostra pode ser vantajosa para extração e pré-concentração seletiva de analitos dependendo da fase extratora utilizada.

A DPX tem sido muito estudada para extração e pré-concentração de compostos orgânicos, especialmente quando combinada com técnicas de cromatografia. No entanto, na literatura existem poucos trabalhos reportando sua aplicação para metais. Isso se deve, em partes, pelo recente desenvolvimento da técnica [107, 117-119].

Jaison et al., [116] utilizaram análise por espectrometria de massa com ionização por eletropulverização (ESI-MS) na determinação de Pd em matrizes simuladas de resíduos líquidos de alto nível. Para o estudo, os autores avaliaram a utilização da DPX na pré-concentração de um complexo (páldio-benzoiltiourea – Pd- BTU) e posterior determinação de Pd por ESI-MS. De acordo com o estudo, o uso do complexante foi necessário para as determinações por formar o complexo  $[Pd(BTU)_2S]^+$ . Assim, as determinações foram baseadas na massa do complexo formado e selecionado.

Cadorim et al., [120] empregaram a DPX associada a HR-CS GF AAS para a extração, pré-concentração e determinação de Pb e Cd em amostras de água do mar usando cortiça como fase extratora. Os autores avaliaram diferentes fatores que influenciam a extração e pré-concentração dos analitos como: pH da amostra, número de ciclos de extração, massa de biosorvente e porcentagem de ácido na etapa de dessorção (eluição) dos analitos. Além disso, os autores avaliaram dez potenciais íons interferentes da técnica, como:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  em concentrações que variaram de 5 a 10.000 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram a eficiência da aplicação da DPX na extração e pré-concentração dos analitos bem como a redução de interferentes da matriz na análise [120].

Silva et al., [121] usaram a DPX com fase extratora de pele de café para a extração e pré-concentração de Cr em águas residuais e posterior determinação por F AAS. De acordo com os autores, o LOD, LOQ e R<sup>2</sup> foram de 6,0 µg L<sup>-1</sup>, 20,0 µg L<sup>-1</sup> e 0,9951, respectivamente. Os autores avaliaram a influência de espécies iônicas como interferentes, sendo:  $Ca^{2+}$ ,  $Fe_{total}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  na relação de concentração íon Cr/íon interferente de 1:1 e 1:0,5. Para Fe e Mg ocorreu interferência nas duas condições avaliadas e Ca e Ba na condição 1:1. A eluição foi realizada com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH das amostras igual a 2 [121].

Tomasin et al., [122] utilizaram a DPX com fase extratora de pó de moringa para a extração e pré-concentração de Cu(II) em água de hemodiálise

com posterior determinação por F AAS. Os autores relataram o uso de seis alíquotas na extração em pH 6 e uso de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na etapa de dessorção. A linearidade observada foi de 10 a 100 µg L<sup>-1</sup>, com fator de enriquecimento de 50 vezes e limite de detecção de 0,64 µg L<sup>-1</sup>. Entretanto, os autores não avaliaram possíveis íons interferentes na matriz empregando a DPX [122].

Apesar do pequeno número de trabalhos publicados, a DPX é considerada uma das técnicas miniaturizadas mais promissoras em decorrência das vantagens que apresenta, como baixo consumo de solvente orgânico e amostra, redução do tempo de extração, alta recuperação e pré-concentração. No entanto, a técnica mais amplamente utilizada para analitos orgânicos, apresenta limitações como o número reduzido de ponteiras com diferentes fases extratoras disponíveis comercialmente. Nesse contexto, observa-se para aplicação na determinação de metais, a busca por novos materiais sorventes, em especial os biosorventes.

A vantagem de se utilizar biosorventes está no fato de serem matéria-prima natural, renovável e biodegradável. Como exemplos de aplicação de biosorventes tem-se a cortiça [120], carvão ativado [123, 124], a quitosana natural e modificada [125-127], entre outros.

Diferentes biosorventes têm sido estudados para pré-concentração e recuperação de REE de diferentes amostras aquosas, inclusive resíduos industriais. Um recente artigo de revisão de Gupta et al., [128] fornece um estudo detalhado sobre a termodinâmica e a cinética, juntamente com os mecanismos de adsorção-dessorção encontrados na literatura. Enquanto a utilização de cortiça para biosorção de REE não foi estudada, a quitosana e suas formas modificadas é um dos biosorventes mais aplicados [128, 129].

Por ser uma técnica de desenvolvimento recente, há um amplo campo de aplicações para a DPX. Seja quanto aos diferentes analitos ainda não estudados, ou para as diferentes fases extratoras disponíveis. Especialmente na utilização da cortiça para extração e pré-concentração de metais. Com relação ao uso da DPX para a determinação de REE, nenhum trabalho foi descrito até o momento [107, 121, 122].

### 1.3.2 Preparo de amostras para determinação de $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$

O preparo de amostra para determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  depende de cada tipo de matriz a ser avaliada. Muitas vezes esse preparo é simples e feito através de processamento mecânico, agitação, centrifugação e filtração, seguido ou não por extração em fase aquosa. A extração é usualmente aplicada quando os analitos permanecem na matriz, sendo necessário a migração dos mesmos para uma solução ou fase extratora mais adequada para posterior determinação [45].

A extração por métodos como a LLE, LLME, SPE e SPME são consolidados na literatura e muito empregados para amostras mais complexas [45, 130]. A Tabela 8 apresenta alguns trabalhos reportados na literatura para métodos de preparo de amostra para a extração de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e nitrocompostos.

**Tabela 8.** Métodos de extração e pré-concentração para  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e nitrocompostos reportados na literatura.

Analito(s)	Matriz	Método de preparo de amostra	Fase(s) extratora(s)	Determinação	Referência
$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{NO}_2^-$	Água potável e de rio	SPME	Polipirrol	IC	[131]
$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{PO}_4^{3-}$	Solução aquosa e água potável	SPME	Nanopartículas de látex AS16 funcionalizadas	IC	[132]
$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ e $\text{Br}^-$	Águas ambientais	SPME	Adsorvente monolítico de troca aniônica	IC/CD	[133]
$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ e $\text{Br}^-$	Água mineral, de reservatório, purificada e três vinhos	SPME	Adsorvente monolítico de troca aniônica	IC/CD	[134]
$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	Água de rio e potável	SPME	<i>Cladophora sp.</i> e polipirrol	VC e CA	[135]

**Tabela 8.** (Continuação)

Substâncias nitrogenadas (explosivos)	Água de rio	DPX	Estireno divinil benzeno	HPLC	[136]
---------------------------------------	-------------	-----	-----------------------------	------	-------

VC: voltametria cíclica.

CA: cronoamperometria.

Para o método por SPME, a fase extratora geralmente é empacotada. Já para a DPX isso não ocorre. O material sorvente, quando solto dentro de uma ponteira, apresenta maior área superficial de contato, reduzindo o tempo necessário para o equilíbrio químico. A recente microextração por DPX e a possibilidade de utilização de biossorventes como material sorvente aumenta o interesse em sua aplicação para quantificação de analitos, sendo uma aplicação ainda pouco explorada.

Guan e Stewart, 2014 [136] aplicaram o método da DPX para extração de substâncias nitrogenadas em água de rio. De acordo com os autores, sete explosivos de alta potência foram extraídos, 2,4,6-trinitrofenil-metilnitramina, 2,4,6-trinitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, nitroglicerina e tetranitrato de pentaeritritol, ciclotrimetil-enetrinitramina e ciclotetrametil-enetetranitramina, utilizando como fase extratora estireno divinil benzeno. O enriquecimento obtido com o uso da DPX foi relativamente baixo, 2. As recuperações obtidas foram entre 69% a cerca de 100%. O RSD% ficou abaixo de 9% e LOD em  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ . É importante mencionar que, segundo os autores, a interação entre analito e fase extratora ocorre através de forças de Van der Waals e ligações *p-p* entre as ligações duplas na matriz e nos analitos. Essa combinação de interações pode proporcionar o enriquecimento seletivo e a remoção de interferentes da matriz [136].

Os compostos nitrogenados presentes nos resíduos petroquímicos são provenientes de diferentes fontes. Após os processos de tratamentos, as principais espécies são constituídas por  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{N}_2$  [47, 50]. Desta forma, a aplicação de método de extração direcionado a essas espécies podem ser interessantes. A DPX não está descrita na literatura para a extração e pré-concentração de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , tampouco para amostras de resíduos

petroquímicos. A utilização da DPX para amostra de água residual pode possibilitar a retirada de matéria orgânica, principalmente óleos e resinas, o que poderiam prejudicar a análise via molecular de NO através da formação de fumaça. Nesse sentido, um dos objetivos deste trabalho foi propor um método baseado em DPX para a extração e pré-concentração dessas espécies com posterior determinação via molécula de NO, através da combinação de um procedimento simples de preparo de amostras e a técnica de HR-CS GF MAS.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho compreende o desenvolvimento de metodologias apropriadas para a determinação de Yb,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  em resíduos da indústria petroquímica, utilizando espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. As metodologias desenvolvidas visam a determinação eficiente dos analitos utilizando preparo de amostras com extração em ponteiras descartáveis e fase extratora adequada para cada analito.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos no desenvolvimento das metodologias para a determinação de Yb,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  incluem:

- Avaliar os espectros atômico e molecular utilizando soluções padrão;
- Investigar o efeito das temperaturas de pirólise e atomização/vaporização na estabilidade dos analitos formados em GF;
- Investigar o emprego de modificadores químicos permanentes bem como o uso de modificadores em solução adicionados sobre a amostra;
- Otimizar os parâmetros dos programas de temperatura com e sem o uso de DPX;
- Otimizar os parâmetros associados a metodologia de extração por DPX tais como: tipo de sorvente, pH, massa, tempo, número de ciclos, concentração de sais em solução e solvente de dessorção.
- Determinar os parâmetros de mérito, tais como limite de detecção e quantificação, massa característica, faixa linear de trabalho e exatidão para cada metodologia proposta;
- Aplicar as metodologias propostas em diferentes amostras de resíduos petroquímicos e ambientais,
- Comparar os resultados obtidos pelos métodos propostos com métodos descritos na literatura.

# PARTE I - APLICAÇÃO DE EXTRAÇÃO COM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE YB POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE COM FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO USANDO LANTÂNIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

No presente trabalho, as determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua de alta resolução (modelo ContrAA 700, Analytik Jena AG, Jena, Alemanha).

Para as determinações, a linha principal do Yb em 398,799 nm foi usada como pixel central, usando a soma da absorvância integrada de três pixels (absorvância selecionada do volume de pico, PVSA, A3, int, CP±1)[137]. A faixa espectral medida compreende um intervalo de 0,507 nm (399,051 a 398,544 nm), relacionada aos 200 pixels observáveis para fins analíticos da técnica. Os parâmetros operacionais são descritos na Tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros operacionais usados para a determinação de Yb por HR-CS GF AAS.

Parâmetros	
Comprimento de onda da linha principal (nm)	398,799
Background modo de correção	IBC
Faixa espectral escaneada (comprimento de onda, nm)	398,544 – 399,051
Pixels avaliados	3
Tempo de leitura (s)	5
Modo de integração	Área
Volume de amostra (µL)	20

As determinações foram feitas utilizando tubos de grafite com revestimento pirolítico, aquecimento transversal e sem plataforma (Analytik Jena, peça número 407-A81.011). Um amostrador automático MPE 60 foi utilizado para a otimização de modificadores químicos e curvas de pirólise e atomização com padrão aquoso. Para as amostras e padrões aquosos, um

volume de 20  $\mu\text{L}$  foi injetado manualmente no tubo de grafite com o auxílio de uma micropipeta.

Ponteiras de micropipetas descartáveis de 1 mL usadas no estudo como um dispositivo de extração e pré-concentração foram adquiridas comercialmente (DPX Labs, Columbia, EUA). As ponteiras utilizadas não contêm fase extratora, apenas dois filtros nas extremidades para reter o material utilizado como sorvente. Este dispositivo permite a introdução de diferentes materiais sorventes como fase extratora. Micropipetas (HTL, Warszawa, Polônia) com volume variável (100-1000  $\mu\text{L}$  e 1-10 mL) foram usadas nos experimentos com DPX.

Alíquotas da solução de modificador (La 1 g L<sup>-1</sup>, W 1 g L<sup>-1</sup> ou Zr 1 g L<sup>-1</sup>) foram injetadas com o auxílio de um amostrador automático durante 20 ciclos de injeção de 50  $\mu\text{L}$ , totalizando 1000  $\mu\text{g}$  do modificador permanente. O programa de aquecimento utilizado para a deposição térmica dos modificadores dentro do tubo de grafite é apresentado na Tabela 10. O programa de aquecimento do forno de grafite otimizado para metodologia proposta é apresentado na Tabela 11. Argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga e proteção.

**Tabela 10.** Programa de aquecimento do forno de grafite usado para o recobrimento do tubo de grafite com modificadores (La, W ou Zr). Uma taxa de 2,0 L min<sup>-1</sup> de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização.

Etapa	Temp. [°C]	Rampa [°C s <sup>-1</sup> ]	Permanência [s]	Vazão
Secagem	90	6	40	Máxima
Secagem	110	5	40	Máxima
Secagem	130	5	40	Máxima
Pirólise	1200	300	26	Máxima
Atomização	2100	3000	13	Interrompida

**Tabela 11.** Programa de aquecimento do forno de grafite usado para as otimizações das curvas de pirólise e atomização de Yb por HR-CS GF AAS. Uma

taxa de 2,0 L min<sup>-1</sup> de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização.

<b>Etapa</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>Rampa [°C s<sup>-1</sup>]</b>	<b>Permanência [s]</b>	<b>Vazão</b>
Secagem	90	6	20	Máxima
Secagem	110	5	10	Máxima
Pirólise	1000 – 1900	300	10	Máxima
Adaptação do gás	1400	0	5	Interrompida
Atomização	2000 - 2500	3000	5	Interrompida
Limpeza	2600	500	4	Máxima

Para a determinação de Yb por ICP-MS foi utilizado um equipamento modelo ELAN 6000 (Perkin-Elmer SCIEX, Shelton, EUA). Uma balança de precisão (Metler Toledo, Suíça) foi utilizada nas medidas das massas de todas as amostras. Centrífuga (Tecnal) foi utilizada para separar as fases do resíduo petroquímico. Micro-ondas Ethos Plus (Milestone, Sorisole, Itália), tubos de politetrafluoretileno e tubos de polietileno foram utilizados para as digestões e diluições de amostras. Para o estudo de espécies em solução foi utilizado o software Spana (KTH, Suécia) [145].

Para a caracterização por infravermelho foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, gerenciado pelo software Mentor, sendo as amostras condicionadas em pastilhas de KBr (cedido pela Central de Análises, Departamento de Química – UFSC). Para a caracterização da estrutura e componentes químicos presentes na cortiça, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Marca Tescan, Modelo Vega3, Abingdon, Reino Unido) com Metalizador (Marca Quorum, Modelo SC7620), acoplado ao sistema MEV um detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva, EDS (Oxford, x-Act) para microanálises químicas com identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes (cedido pelo Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais – UTFPR Campus Ponta Grossa).

### 3.2 REAGENTES E PADRÕES

Todos os reagentes usados neste estudo eram de grau analítico. Água ultrapura, com resistividade de 18,3 M $\Omega$  cm, foi obtida do sistema de purificação modelo Mega ROUP (Equisul, Pelotas, Brasil).

Ácido nítrico 65% bi destilado (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), HCl 24,5-26% bi destilado (Sigma-Aldrich) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (Synth, São Paulo, Brasil) foram usados quando necessário para preparar as soluções padrão, limpeza e dessorção do analito.

Solução de NaOH (Vetec), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (Merk, Nova Jersey, EUA), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) foram usados para preparar a solução tampão. Soluções de 1 g L<sup>-1</sup> de Zr (Fluka, St. Louis, EUA), 1 g L<sup>-1</sup> de W (Sigma-Aldrich) e 1 g L<sup>-1</sup> de La (Neon, Suzano, Brasil) foram avaliados como modificadores permanentes. Solução 1 g L<sup>-1</sup> de Yb (Sigma-Aldrich) foi utilizada para preparar as soluções padrão e curvas de calibração.

Para a avaliação das fases extratoras, foi utilizada celulose microcristalina P.A. (Synth), celulose fosfatada (reproduzida a partir de Kim et al., [138], quitosana (Sigma-Aldrich), cortiça e bráctea adquiridas localmente. A celulose fosfatada foi sintetizada por reação de esterificação da celulose com uma mistura de ácido ortofosfórico-ureia e cedida para o estudo pelo laboratório LaCFI – Departamento de Química da UFSC.

Para a avaliação de interferentes catiônicos e aniônicos foram usados sais de NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>COONa (Synth), NaNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Neon), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Vetec, Duque de Caxias, Brasil), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich). Inicialmente foram preparadas soluções de 500 mg L<sup>-1</sup> para cada interferente, em seguida foram feitas diluições de acordo com a concentração avaliada (100, 1000, 2000, 3000 e 4000 vezes a concentração do analito).

### 3.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

A ausência de materiais de referência certificados (CRM) para amostras petroquímicas impõe o uso de outros CRM que apresentem características similares ou composição adequada para as análises. Desta forma, três materiais de referência certificados (CRM) foram usados para a verificação de exatidão do

método: NCS DC 73349 – Ramos e Folhas de Arbusto (China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China), CTA-VTL-2 – Folhas de Tabaco (Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Varsóvia, Polônia) e IAEA-336 – Líquen (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria). Os CRM foram digeridos em frascos de politetrafluoretileno com volume de 100 mL com o auxílio de 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 1 mL de HCl 24,5-26%. O procedimento foi realizado em forno de micro-ondas. Após a digestão, foram aferidos até 25 mL com água ultrapura. A Tabela 12 apresenta o programa de aquecimento do forno de micro-ondas usado nas digestões.

**Tabela 12.** Programa do forno de micro-ondas para digestão dos CRM em meio reacional de HNO<sub>3</sub> e HCl para determinação de Yb por ICP-MS.

Tempo (min)	Potência (W)
2	250
2	0
6	250
6	400
6	600
30	0

A amostra de água residual utilizada nesse trabalho foi fornecida pela Petrobras (Brasil), água produzida foi fornecida pelo prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva – CCET/UFRN, água potável pela CASAN e água de rio obtida localmente, e são apresentadas na Figura 2. As amostras de água residual, produzida, potável e de rio foram digeridas do mesmo modo que os CRM e posteriormente analisadas por ICP-MS. O volume de amostra utilizado em cada digestão foi de 3 mL, com triplicatas.



**Figura 2.** Amostras ambientais utilizadas na Tese. (A) frasco contendo resíduo oleoso (e água residual) da indústria petroquímica, centrifugada a 3500 rpm; (B) água produzida; (C) água potável e (D) água de rio.

Observa-se que esse tipo de amostra pode conter diferentes fases: oleosa, sólida e água em menor proporção, um comportamento microemulsionado com micelas formadas no interior do resíduo. Sua fase sólida é composta por óleos, resinas, areia, com possibilidade de contribuição de matéria biológica advinda de folhas e galhos que eventualmente podem vir do ambiente onde os tanques ficam, com viscosidade elevada. Na fase líquida orgânica, sua composição é integrada por óleo processado e compostos orgânicos voláteis, e sua fase líquida aquosa é composta por água e materiais dissolvidos em geral.

Neste trabalho foram avaliadas duas amostras provenientes da indústria petroquímica. O resíduo oleoso possui uma fase aquosa denominada aqui de água residual, proveniente da interação do resíduo com o meio ambiente como mencionado anteriormente, a qual foi separada para as análises. Além dessa fase, água produzida, que está presente no petróleo e é retirada na etapa de extração com posterior tratamento químico para seu descarte adequado, também foi selecionada para o estudo. Duas amostras ambientais, água de rio (rio Itajaí-Açu) e água potável (CASAN), foram adquiridas localmente e submetidas ao estudo a fim de ampliar a aplicação do método. Todas as amostras foram armazenadas em geladeira a 4 °C até a análise.

### 3.4 PREPARO DAS FASES EXTRATORAS

As fases extratoras foram pesadas e adicionadas diretamente nos dispositivos de extração. Celulose, celulose fosfatada e quitosana foram utilizadas sem necessidade de preparo. Já a cortiça (*Quercus suber*) e a bráctea (*Araucaria angustifolia*) foram preparadas de acordo com o método descrito por Cadornim et al., [120] e foram deixadas por 2 h em banho ultrassônico com água ultrapura. Em seguida, foram secas em estufa a 110 °C por 12 h, reduzidas a pó e peneiradas em malha de 200 µm.

Todos os dispositivos de extração contendo materiais sorventes passaram por uma etapa de limpeza inicial. Foram aplicados sete ciclos com 700 µL de solução de HNO<sub>3</sub> a 2% (v/v; 0,44 mol L<sup>-1</sup>) seguido de três ciclos com 700 µL de água ultrapura. A condição de limpeza inicial foi avaliada nesse estudo através de análise direta por HR-CS GF AAS com os resultados dos brancos e está de acordo com descrito na literatura [120].

### 3.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO PARA DPX

Para avaliar a influência das variáveis concentração de HCl, pH da amostra, massa da fase extratora, número de ciclos e concentração de NaCl em solução foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>5-1</sup> com triplicata do ponto central. Os valores entre parênteses são os níveis mínimo (-1), central (0) e máximo (+1), respectivamente. O software utilizado para a avaliação dos experimentos foi o STATISTICA 13.5, software licenciado pela Universidade Federal de Santa Catarina. A resposta avaliada foi a absorvância de Yb. A Tabela 13 apresenta os níveis utilizados no planejamento fatorial para os experimentos.

**Tabela 13.** Níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^{5-1}$  com triplicata no ponto central para triagem dos parâmetros.

Fator	Nível mínimo (-1)	Ponto central (0)	Nível máximo (1)
Concentração de HCl, % v/v	1	3	5
pH da amostra	2	5	8
Massa de fase extratora, mg	10	20	30
Número de ciclos	1	3	5
Concentração de NaCl, % m/v	0	5	10

Após a aplicação do planejamento fatorial optou-se num primeiro momento por realizar uma avaliação das variáveis significativas utilizando o modelo Doehlert: pH da amostra em 3 níveis ( 6, 7 e 8) e percentual de HCl em cinco níveis ( 2,0, 3,5, 5,0, 6,5 e 8,0% v/v), no entanto este planejamento foi desconsiderado.

As condições ótimas de trabalho foram então otimizadas considerando a metodologia de superfície de resposta, usando delineamento experimental Box Behnken. Os níveis mínimo (-1), central (0) e máximo (+1) das variáveis concentração de HCl, pH da amostra, massa de fase extratora estão descritos entre parênteses. A resposta considerada foi a absorvância de Yb. A Tabela 14 apresenta os níveis utilizados no delineamento experimental Box Behnken.

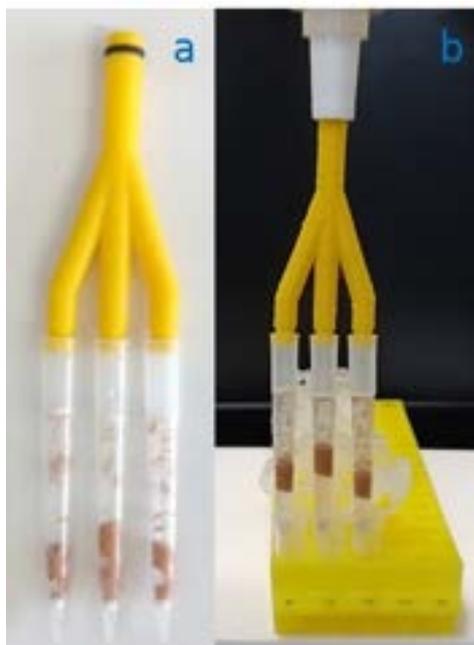
**Tabela 14.** Delineamento experimental Box Behnken.

Fator	Nível mínimo (-1)	Ponto central (0)	Nível máximo (+1)
Concentração de HCl, % v/v	2	4	6
pH da amostra	4	8	12
Massa de fase extratora, mg	10	15	20

### 3.6 DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE MULTICANAL PARA EXTRAÇÃO SIMULTÂNEA COM DPX

Para a otimização do método de extração por DPX foi desenvolvido um suporte multicanal em parceria com o laboratório de prototipagem e novas tecnologias orientadas ao 3D - Pronto3D, do Departamento de Design e Expressão Gráfica - UFSC. Esse suporte possibilita que sejam feitas extrações

simultâneas com três ponteiros descartáveis. O projeto 3D foi desenvolvido através do software livre Tinkercad [139]. Foi utilizada uma impressora 3D, modelo Ender 3, com filamento de ácido polilático (PLA). O suporte é mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Suporte multicanal para DPX. (a) suporte com ponteiros descartáveis preenchidas com cortiça e (b) aplicação em eppendorf para a extração de Yb em amostras.

A utilização do suporte multicanal promove uma melhoria na padronização dos experimentos, uma vez que as amostras são aspiradas, agitadas e liberadas no mesmo período de tempo e de forma mais semelhante. Para o uso deste suporte multicanal é empregado uma micropipeta de 10 mL, a qual distribui o ar entre as três ponteiros de 1 mL. Os RSD também são melhorados com o uso de suporte multicanal devido à redução de variações causadas pelo operador nessa etapa.

### 3.7 PROCEDIMENTO OTIMIZADO PARA EXTRAÇÃO COM DPX

Para o preparo do dispositivo de extração, a massa da fase extratora foi pesada e inserida na ponteira. Em seguida, foi realizada uma etapa de condicionamento com 7 ciclos de 700  $\mu\text{L}$  de HCl 5% v/v. Esta etapa é realizada apenas no preparo inicial do dispositivo de extração.

Todos os procedimentos de extração e pré-concentração do analito nas amostras seguem a mesma ordem e envolvem as seguintes etapas: limpeza, extração e dessorção. A limpeza foi realizada com um ciclo de 700  $\mu\text{L}$  de solução ácida (5% HCl) seguido por um ciclo de 700  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Na etapa de extração, o analito é extraído com 5 ciclos de 700  $\mu\text{L}$  de diferentes alíquotas de amostra. Por fim, a dessorção e pré-concentração do analito é feita com 1 ciclo de 300  $\mu\text{L}$  de solução de HCl 5% v/v. Um fluxograma do procedimento de extração com todas as etapas é mostrado na Figura 1 Seção 1.3.1.

### 3.8 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE YB POR HR-CS GF AAS

As determinações de Yb foram realizadas utilizando a linha mais sensível em 398,799 nm, com três pixels para integração do sinal. O sinal analítico obtido para Yb foi comparado com e sem o uso de modificadores permanentes de La, W e Zr. As curvas de calibração foram estabelecidas com o uso de padrão aquoso, a faixa linear de trabalho foi estabelecida entre o menor ponto (0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) até o maior ponto da curva (5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) com o uso da DPX. Curva aquosa sem DPX foi realizada para estabelecer o fator de enriquecimento e a faixa de concentração utilizada foi: menor ponto (1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e o maior ponto da curva (20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O programa de aquecimento do forno utilizado é mostrado na Tabela 15.

**Tabela 15.** Programa de aquecimento do forno usado para determinação de Yb via absorção atômica em amostras de resíduos petroquímicos e ambientais usando HR GF AAS. Uma taxa de 2,0 L  $\text{min}^{-1}$  de argônio foi utilizada como gás de purga e proteção durante todas as etapas, exceto na atomização.

<b>Etapa</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>Rampa [°C s<sup>-1</sup>]</b>	<b>Permanência [s]</b>	<b>Vazão</b>
Secagem	90	6	20	Máxima
Secagem	110	5	10	Máxima
Pirólise	1400	300	10	Máxima
Adaptação do gás	1400	0	5	Interrompida
Atomização	2400	Máxima	5	Interrompida
Limpeza	2500	500	3	Máxima

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDO DAS JANELAS ESPECTRAIS E LINHA ATÔMICAS

Inicialmente avaliou-se a possibilidade do uso de janela espectral para a determinação simultânea de REE. Com base no número de analitos e intensidade relativa para cada elemento não sendo inferior a 10%, 4300 linhas foram selecionadas manualmente com o auxílio do software Excel® a fim de encontrar linhas espectrais próximas. Essa avaliação foi realizada até se obter um número aceitável de janelas para aplicação experimental e obtenção dos respectivos espectros. A Tabela 16 apresenta um fragmento de janelas espectrais que possuem linhas para mais de um REE. Eventualmente pode ocorrer a presença de outros elementos. Entretanto, a escolha foi restrita aos REE.

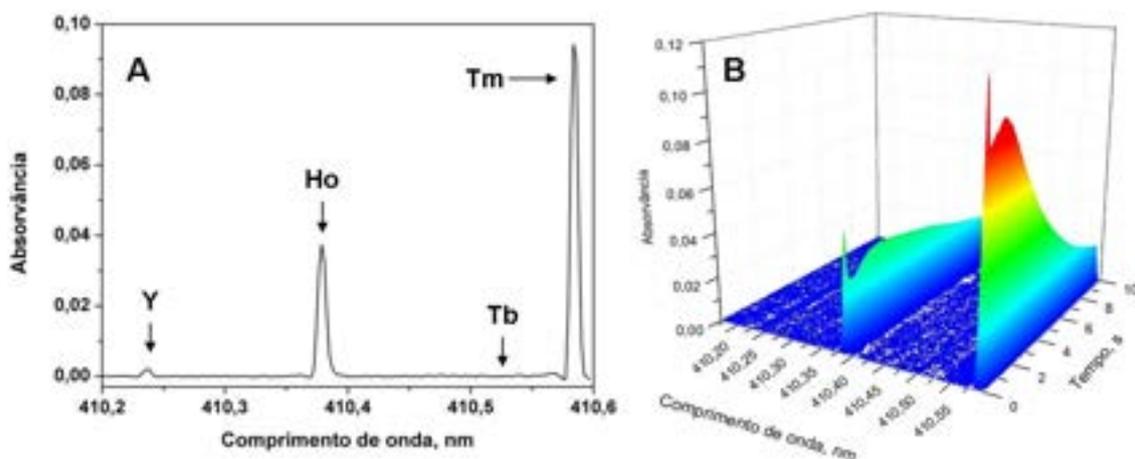
**Tabela 16.** Janelas espectrais para REE avaliadas com a técnica HR-CS GF AAS.

Janela espectral, nm	Analito e comprimento de onda (intensidade relativa em %)
308,058	Tm 308,112 (10); Lu 308,147 (32)
326,838	Gd 326,764 (22); Sc 326,990 (32)
327,113	Sc 326,990 (32); Gd 327,168 (29)
351,481	Gd 351,365 (31); La 351,406 (14)
364,953	Gd 364,848 (12); La 364,953 (22)
371,787	Gd 371,748 (83); Tm 371,792 (100)
374,368	Tm 374,406 (67); Gd 374,483 (19); Tb 374,504 (16); Sm 374,546 (28)
374,598	Gd 374,483 (19); Tb 374,504 (16); Sm 374,546 (28)
375,799	Sm 375,641 (21); Gd 375,794 (40); Tb 375,935 (15)
378,405	Gd 378,305 (100); Tb 378,353 (10)
397,421	Gd 397,271 (13); Er 397,304 (17); Er 397,358 (24); Sm 397,466 (43)
398,916	Yb 398,799 (100); Sm 399,002 (20)
405,570	Ho 405,393 (83); Gd 405,472 (31)
407,731	Y 407,737 (77); Gd 407,870 (71); La 407,918 (11)
408,056	Gd 407,870 (71); La 407,918 (11)
410,384	Y 410,238 (100); Ho 410,384 (100); Tb 410,537 (18); Tm 410,584 (63)

**Tabela 16.** (Continuação).

418,837	Dy 418,682 (63); La 418,732 (63); Tm 418,762 (59)
418,897	La 418,732 (63); Tm 418,762 (59); Gd 419,078 (59)
419,292	Gd 419,163 (16); Dy 419,484 (40)
426,621	Sm 426,631 (30); Tb 426,634 (23); Gd 426,660 (14); Gd 426,700 (10)
428,007	La 428,027 (38); Sm 428,221 (40)
442,385	Gd 442,241 (56); Tb 442,446 (13)
449,914	Gd 449,713 (23); Sm 449,911 (42)
452,035	Lu 451,857 (28); Gd 451,966 (77); Sm 452,254 (11)
452,090	Gd 451,966 (77); Sm 452,254 (11); Sm 452,318 (13)
459,579	Eu 459,402 (100); Sm 459,674 (14)
463,531	Nd 463,424 (53); Pr 463,568 (24)
494,888	La 494,977 (59), Pr 495,136 (100)

Após da seleção manual de janelas espectrais, com auxílio de software, essas foram submetidas a uma avaliação utilizando solução de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  de padrão multielementar de REE. Considerando a compilação das linhas possíveis foi observado que na janela espectral com comprimento de onda central de 410,384 nm, encontra-se de forma promissora a possibilidade de observar as linhas e intensidades relativas de Y 410,238 nm (100%); Ho 410,384 nm (100%); Tb 410,537 nm (18%); Tm 410,584 nm (63%). As demais janelas avaliadas não apresentaram sinal analítico adequado ou o sinal mostrou-se pouco intenso e com elevado efeito de memória. Efetuando a leitura do padrão multielementar de REE os espectros 2D e 3D obtidos para a janela espectral em 410,384 nm são mostrados na Figura 4.



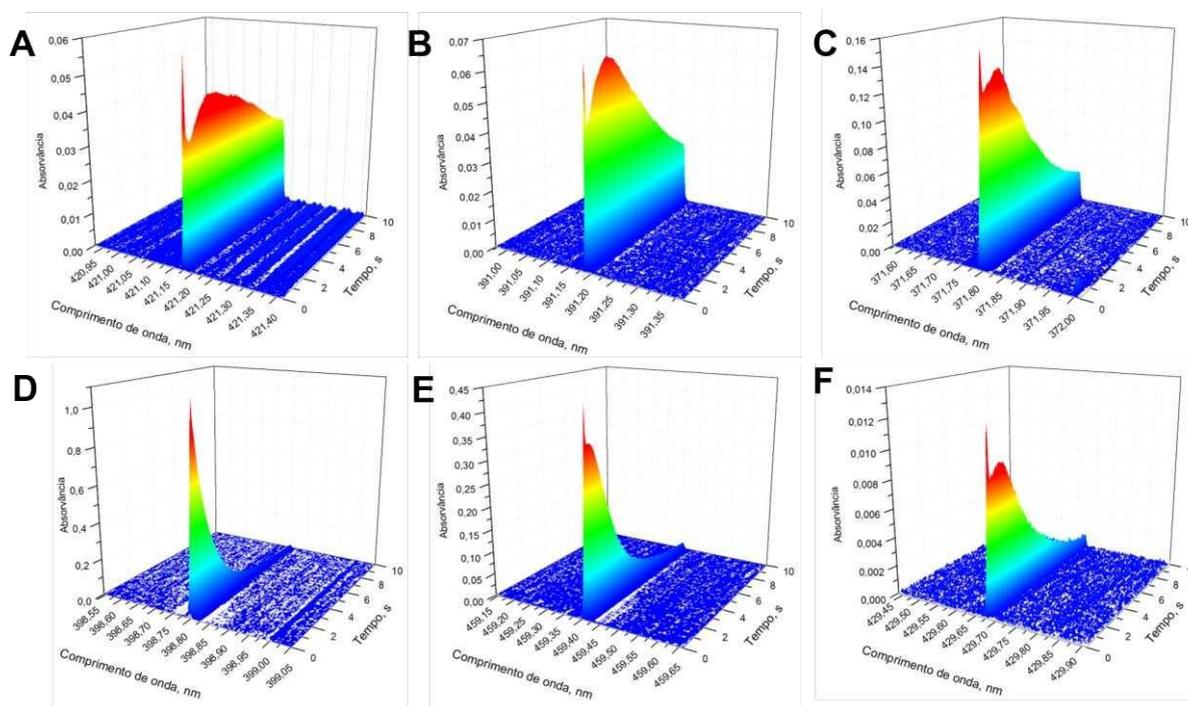
**Figura 4.** Janela espectral (A) 2D e (B) 3D na faixa de comprimentos de onda de 410,169 nm – 410,596 nm. Adição de 20  $\mu\text{L}$  de padrão multielementar de REE 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Elementos analisados Y, Ho, Tb e Tm.  $T_{\text{pir}}$  1400  $^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ato}}$  2500  $^{\circ}\text{C}$ .

Pode-se observar que apesar das linhas para Y e Ho apresentarem 100% de intensidade relativa, a linha do Tm apresentou sinal analítico muito superior. Isso ocorre por causa da diferença na atomização desses elementos, na mesma concentração e programa de aquecimento, sem o uso de modificadores. Essas diferenças são visíveis também no caso do Tb, que possui uma menor intensidade relativa e não aparece nos espectros, pois não apresentou sinal analítico.

A avaliação das janelas espectrais poderia, ainda, revelar a possibilidade de determinação de mais um analito, com a atomização de outro REE. No entanto, os resultados apontaram que isso não seria possível nas condições utilizadas, mesmo existindo linhas espectrais próximas e com intensidades relativas apreciáveis

Considerando que não seria trivial trabalhar com a determinação simultânea de mais de um REE, optou-se por avaliar os demais REE considerando o princípio da análise monoelementar em que se elege o comprimento de onda de maior intensidade (100%) como o comprimento de onda a ser monitorado no center pixel. Dentre todos os elementos estudados apenas Yb, Eu, Tm, Sc, Sm e Dy apresentaram sinais com intensidade adequada para posteriores estudos. Desta forma, os experimentos seguintes foram realizados para a avaliação monoelementar dos REE. A Figura 5 apresenta os espectros 3D para esses elementos obtidos via HR-CS GF AAS na concentração

de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  e com programa de temperatura descrito na Tabela 15 da Seção 3.1.



**Figura 5.** Espectros 3D para (A) Dy 421,172 nm; (B) Sc 391,181 nm; (C) Tm 371,792 nm; (D) Yb 398,799 nm; (E) Eu 459,402 nm; (F) Sm 429,675 nm. Todas as linhas analisadas com 100% de intensidade relativa.  $T_{\text{pir}} 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ato}} 2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os resultados mostraram que Dy e Sc apresentam um elevado efeito de memória. Já os elementos Yb, Tm, Eu e Sm apresentaram sinais adequados para análises por HR-CS GF AAS, incluindo baixo ou nenhum efeito de memória e intensidade de sinal relativamente alta. Dentre as possibilidades estudadas, o sinal analítico obtido para o Yb foi o mais promissor entre todos os elementos avaliados. Dessa forma, optou-se por selecionar o Yb como REE para estudos posteriores de programa de aquecimento e modificadores permanentes.

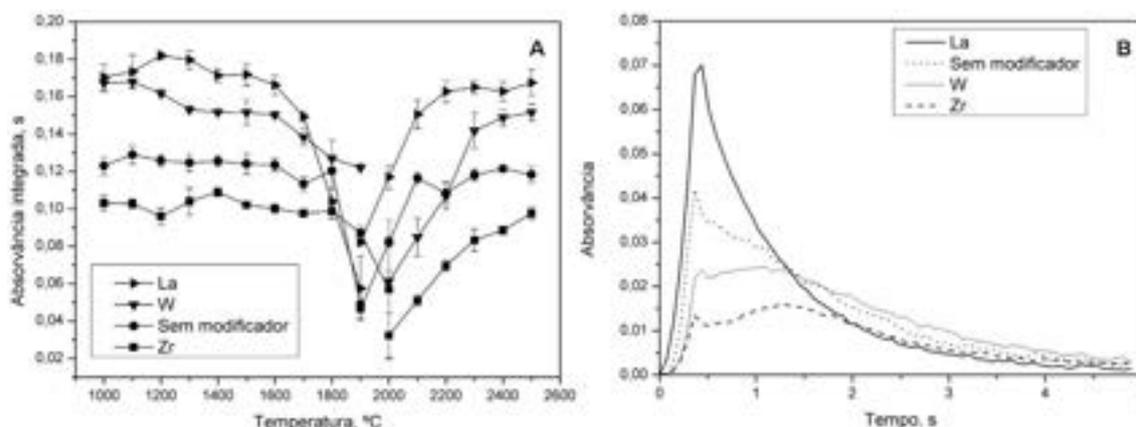
#### 4.2 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO PARA O PADRÃO AQUOSO E ESCOLHA DO MODIFICADOR PERMANENTE

Após a seleção do analito, iniciou-se as otimizações das condições experimentais no forno de grafite. É importante considerar que a análise de amostras em forno de grafite pode ser facilitada dependendo da matriz e do

modificador empregado. Matrizes aquosas são facilmente evaporadas. Entretanto, matrizes que possuem compostos orgânicos com estruturas complexas, óxidos ou metais formadores de compostos refratários, como o caso do resíduo petroquímico, tornam o procedimento mais laborioso. A interação dos metais com carbono pode facilitar a formação de carbetos, responsáveis, em parte, pela redução na atomização. Além disso, é possível que ocorram interferências não-espectrais e redução da vida útil do forno [43].

Para contornar ou mesmo reduzir efeitos na atomização de REE, faz-se uso de modificadores químicos ou permanentes. O modificador tem por objetivo estabilizar o analito e, quando possível, tornar a matriz mais volátil, facilitando sua remoção ainda na etapa de pirólise ou liberar o analito da formação de composto refratário na etapa de atomização [42, 80]. Desta forma, a avaliação dos modificadores e das temperaturas de pirólise e atomização é de fundamental importância. Inclusive outras informações podem ser obtidas e melhoradas através do ajuste de temperatura, como comportamento do analito e redução no tempo de atomização.

No presente trabalho, foram avaliados os modificadores permanentes de La, W e Zr. Esses modificadores já foram utilizados com sucesso em outros trabalhos que estudaram a determinação de REE pela técnica de GF [42, 84]. As otimizações realizadas são apresentadas na Figura 6.



**Figura 6.** Em (A) curvas de pirólise e atomização para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  com modificadores permanentes de La, W e Zr e sem uso de modificador por HR-CS GF AAS (B) perfil 2D gerado para a temperatura de atomização otimizada. As temperaturas de pirólise e atomização foram fixadas para otimização em  $1400^{\circ}\text{C}$  e  $2500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

A partir da comparação entre as curvas de pirólise e atomização pode-se observar o comportamento do analito no padrão aquoso com uso de modificadores em diferentes temperaturas. É possível notar na Figura 6A que a utilização de Zr apresentou a menor intensidade de sinal analítico, ocorrendo uma redução na atomização de Yb quando comparado com o tubo sem modificador. Possivelmente, Zr retém o Yb dificultando sua atomização. Essa observação também foi relatada na literatura para Er [42]. O perfil 2D na Figura 6B para o Yb com modificador de Zr condiz com o observado, pois ocorre um alargamento do sinal analítico devido à baixa atomização do mesmo.

Os resultados obtidos para o tubo de grafite sem modificador mostraram um perfil com intensidade de sinal analítico aceitável. No entanto, os tubos com modificador de W e La apresentaram resultados mais promissores. O emprego de W melhorou a intensidade do sinal obtido nas curvas de pirólise e atomização em comparação aos mencionados anteriormente. Esse modificador já foi utilizado por Oliveira et al., [84] para atomizar uma solução de Yb  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em amostras de poeira rodoviária. No entanto, os autores utilizaram uma temperatura de atomização de  $2700^\circ\text{C}$ , que é demasiadamente elevada e promove um desgaste prematuro do tubo.

No presente trabalho, o uso de W como modificador mostrou um perfil 2D relativamente alongado para o sinal analítico, o que pode indicar que a atomização do Yb com esse modificador não está sendo eficiente. É possível que a utilização de temperaturas mais elevadas melhorasse a eficiência da atomização, como a temperatura utilizada por Oliveira et al., [84]. No entanto, optou-se por não trabalhar com temperaturas tão elevadas uma vez que ocorre desgaste excessivo do tubo de grafite para essas condições..

Para La obteve-se o melhor resultado entre todos os modificadores avaliados. Seu uso proporcionou uma redução na temperatura de atomização ( $2400^\circ\text{C}$ ) bem como um aumento na intensidade do sinal analítico. Já o perfil 2D do sinal mostrou a formação de um pico bem definido, indicando uma atomização mais eficiente. Esse modificador também já foi selecionado para outro REE em trabalho similar [42]. Com base nesses resultados, La foi selecionado como modificador permanente e as temperaturas de pirólise e atomização foram definidas levando-se em consideração a complexidade da matriz da amostra.

A temperatura de pirólise ideal é convencionalmente considerada como a maior temperatura sem perda de sinal analítico, com objetivo de maximizar a eliminação da matriz e evitar possíveis interferências. Já a temperatura ótima de atomização precisa considerar o tempo de aquisição, intensidade do sinal e o desgaste do tubo. Desta forma, as temperaturas de pirólise e atomização selecionadas foram de 1400 e 2400 °C. Após essa otimização, foi realizada a etapa de seleção de fase extratora para aplicação com DPX.

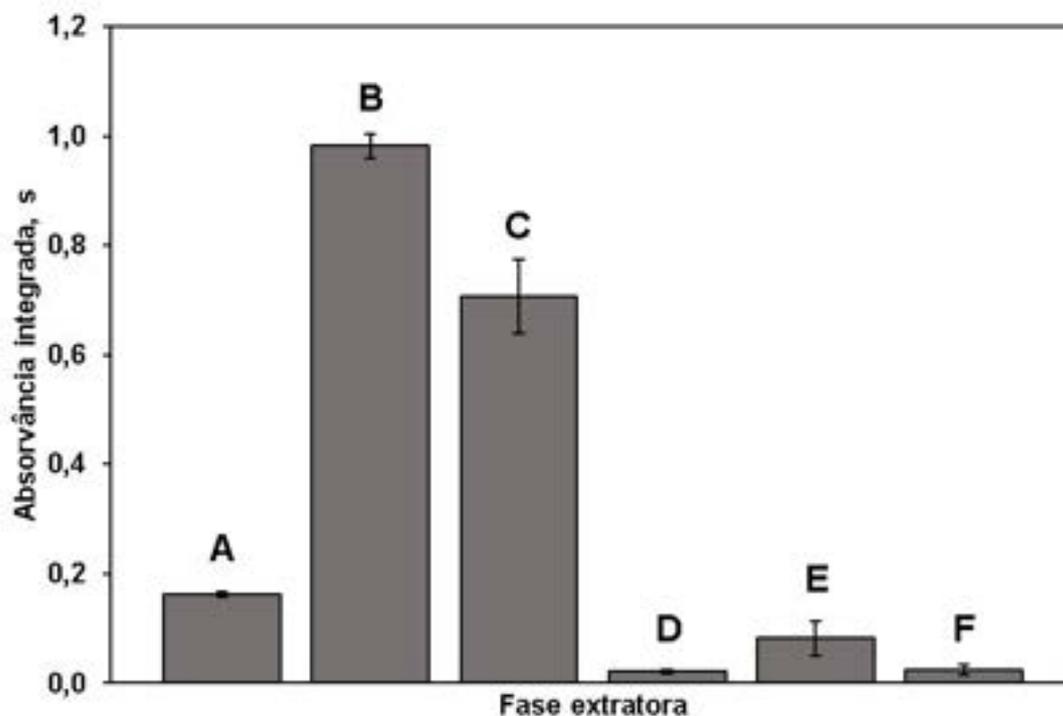
#### 4.3 SELEÇÃO DA FASE EXTRATORA PARA DPX

A escolha de uma fase extratora depende de vários fatores. Entre os mais importantes estão a disponibilidade, degradabilidade, fator de recuperação do analito, facilidade de manuseio e obtenção do material sorvente, entre outros. A utilização de biosorventes como fase extratora é uma forma amigável ao meio ambiente para recuperação de analitos de interesse. Diversos estudos foram aplicados com o uso de materiais biosorventes para as mais variadas matrizes e analitos [123-128].

Para esse estudo foram avaliadas cinco possíveis fases extradoras de Yb, sendo elas: cortiça, bráctea, celulose fosfatada, celulose e quitosana. Foram fixadas as condições de massa da fase extratora, pH da solução, número de ciclos, volumes da solução, concentração do analito e tempo em cada ciclo.

A celulose fosfatada foi sintetizada por reação de esterificação da celulose com uma mistura de ácido ortofosfórico-ureia [138]. Fosfato é considerado um excelente grupo de ligação para os REE, retendo esses elementos de forma efetiva. Além do fosfato, grupos contendo carboxilas, carbonilas e hidroxilas atuam de forma similar para reter elementos metálicos. Celulose e quitosana também apresentam em sua composição esses grupos funcionais. Por sua vez, a cortiça é composta por suberina (40%), lignina (24%) e polissacarídeos (20%), que apresentam diferentes grupos funcionais de interesse. Esses grupos conferem à cortiça uma grande interação com metais em solução através de interações ácido-base de Lewis [120, 128, 140, 141]. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para (A) padrão aquoso sem DPX e (B-F) diferentes fases extradoras com o uso da DPX em condições ainda não otimizadas de pH 7,0,

massa de fase extratora 30 mg, HCl 5% v/v na dessorção, tempo de 15 s, 5 alíquotas de amostra e número de ciclos igual a 3.



**Figura 7.** Comparação da absorvância integrada obtida entre: (A) padrão aquoso de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  sem uso de DPX e com o uso da DPX para as fases (B) cortiça; (C) bráctea; (D) celulose fosfatada; (E) celulose; (F) quitosana.  $T_{\text{pir.}}$ :  $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ato.}}$ :  $2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  em tubo recoberto com La e cinco alíquotas em triplicata utilizando suporte multicanal. Condições não otimizadas, pH 7,0, massa de fase extratora 30 mg, tempo 15 s, alíquotas 5 e número de ciclos igual a 3.

A seleção da fase extratora foi baseada na absorvância integrada obtida com o uso de solução padrão de Yb, determinado por HR-CS GF AAS. Como é possível observar na Figura 7, os resultados mais promissores foram obtidos com a cortiça e a bráctea. Ambas as fases forneceram um sinal analítico elevado quando comparado com o padrão aquoso sem o uso de DPX. Isso pode indicar que as fases extratoras apresentam grupos funcionais capazes de interagirem com o analito. Além disso, esses materiais sorventes possibilitaram a liberação do analito na etapa de dessorção, ou seja, a interação pode ser rompida com o uso de solução ácida.

Para a fase extratora formada por celulose fosfatada a recuperação foi inferior quando comparada às demais. Uma possível explicação está relacionada

a retenção do analito de forma efetiva. Os grupos fosfatados podem atuar de modo a impedir que o analito retorne à solução na etapa de dessorção. Desta forma, o uso de celulose fosfatada como fase extratora não possibilitaria a subsequente determinação do Yb [142].

Já, para a celulose e quitosana, empregadas como material sorvente, não se obtiveram bons resultados na extração. É possível notar que a extração ocorre, porém, em uma escala menor quando comparada a cortiça e bráctea. Para ambas as fases extratoras, os principais grupos funcionais ligantes que atuariam na retenção do analito podem apresentar uma interação muito baixa ou mesmo serem insuficientes [142]. O que explicaria o baixo rendimento de extração. Assim, a escolha da cortiça como biossorvente deve-se à sua capacidade de extrair e pré-concentrar Yb em solução e pela possibilidade de liberar o mesmo quando empregada solução ácida. Após a etapa de seleção da fase extratora foram realizados ensaios com soluções ácidas nas etapas de limpeza e dessorção para obter uma fase extratora sem efeito de memória e a máxima dessorção do analito após a extração.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE LIMPEZA E DESSORÇÃO POR DPX

As etapas de limpeza e dessorção do analito são críticas para evitar efeitos de memória ou saturação da fase extratora pelo analito. Assim, foram feitas avaliações quanto ao uso de soluções ácidas nessas duas etapas utilizadas na DPX com cortiça. Soluções de ácidos HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%, v/v) foram avaliadas em cada etapa. Além dessas avaliações, uma extração sem etapa de limpeza foi feita para verificar a necessidade da mesma. Uma solução de 5 µg L<sup>-1</sup> Yb foi utilizada na etapa de extração. As demais variáveis foram mantidas constantes para reduzir as interações. A Tabela 17 apresenta os valores médios de absorvância integrada obtidos para 3 extrações auxiliadas pelo suporte multicanal com diferentes ácidos nas etapas de limpeza e dessorção e uma alíquota.

**Tabela 17.** Avaliação do uso de ácidos nas etapas de limpeza e dessorção para determinação de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  com DPX por HR-CS GF AAS, auxiliado com suporte multicanal para uma alíquota. (n= 3)

Limpeza	Dessorção	Abs. média	SD	RSD%
HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	0,1645	0,0037	2,28
HNO <sub>3</sub>	HCl	0,2349	0,0153	6,53
HCl	HNO <sub>3</sub>	0,1089	0,0028	2,64
HCl	HCl	0,2211	0,0079	3,60
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0843	0,0024	2,84

A utilização da etapa de limpeza foi essencial para promover uma melhora na extração do analito. Essa observação foi constatada experimentalmente, uma vez que, sem o uso dessa etapa, ocorre redução na extração do Yb. Desse modo, a etapa de limpeza pode atuar também como uma etapa de condicionamento da fase extratora, renovando os sítios ativos.

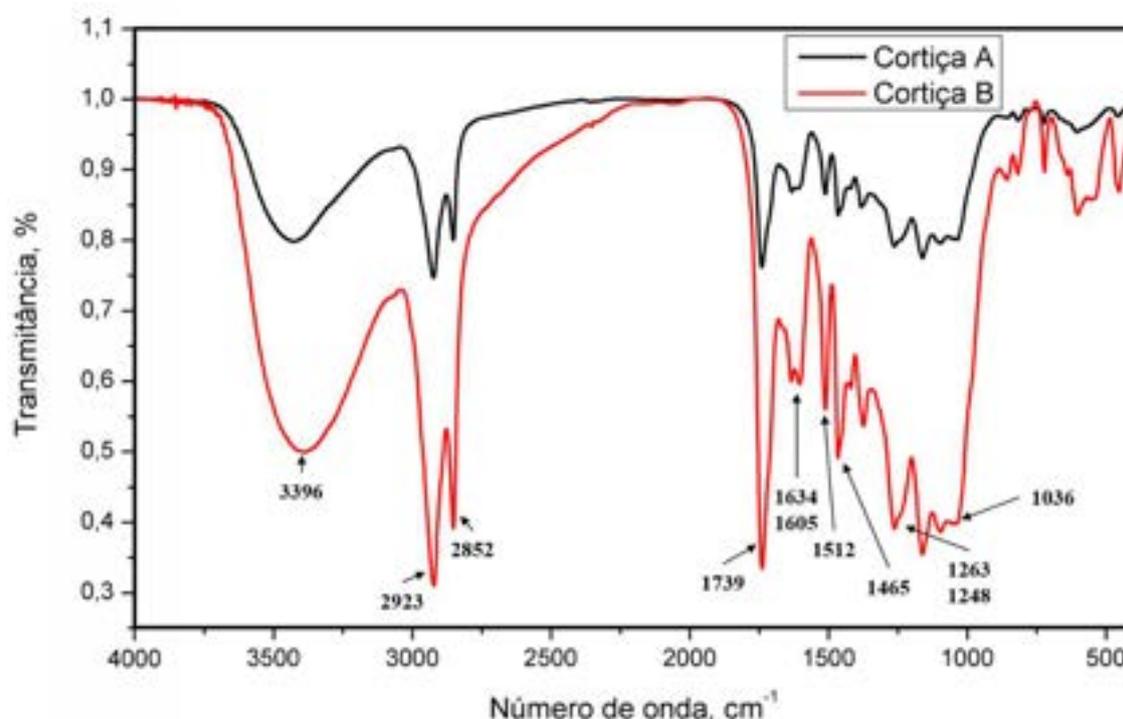
Os resultados obtidos indicam que o uso de HNO<sub>3</sub> na etapa de limpeza e HCl na etapa de dessorção (HNO<sub>3</sub>/HCl) promoveu maior intensidade de sinal analítico na extração de Yb quando comparado a outras condições. No entanto, a condição inversa (HCl/HNO<sub>3</sub>) promoveu uma redução de cerca de 54% na intensidade do sinal. Já, para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o que pode ocorrer a desidratação parcial da cortiça, acarretando na redução de sítios ativos disponíveis. O uso de HCl em ambas as etapas apresenta um sinal de mesma significância para 95% de confiança ( $t_{\text{cal}} = 1,37 < t_{\text{crit}} = 2,78$ ) que o obtido com o uso de HNO<sub>3</sub>/HCl, mas com um RSD% menor. Assim, a combinação de HCl/HCl nas duas etapas é mais adequada para DPX com cortiça, sendo selecionada para os experimentos.

## 4.5 CARATERIZAÇÃO DA FASE EXTRATORA PARA DPX

### 4.5.1 Caraterização da fase extratora para DPX por FTIR

Anteriormente, em estudos realizados no nosso grupo de pesquisa, utilizando a cortiça como fase extratora, os principais grupos químicos foram avaliados através de análises de infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Segundo Mafra et al., [118] os principais grupos químicos observados com ATR-FTIR incluem -C=O, -CO, -OH, -CH<sub>3</sub> e C=C) [141].

A cortiça utilizada no presente trabalho foi submetida à análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) antes e após o uso como fase extratora por DPX na determinação de Yb (sem passar pela etapa de dessorção). O resultado obtido está de acordo com a literatura e é apresentado na Figura 8.



**Figura 8.** FTIR para cortiça (A) antes e (B) após utilização como fase extratora utilizando DPX na extração e pré-concentração de Yb 5 µg L<sup>-1</sup> em solução. Principais estiramentos da cortiça: C=O 1739 cm<sup>-1</sup>, -OH 3396 cm<sup>-1</sup>, -CH 2923/2852 cm<sup>-1</sup>, C-O 1036/1248/1263 cm<sup>-1</sup> e C=C 1465/1605/1634 cm<sup>-1</sup>.

O perfil do espectro gerado por FTIR é característico de compostos lignocelulósicos. Apresenta grande quantidade de bandas relacionadas aos grupos químicos presentes na estrutura, característicos para esse tipo de material. A banda larga em  $3396\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento da ligação O-H, proveniente de ácidos graxos, carboidratos e lignina. Os picos observados em  $2923$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  são característicos dos estiramentos assimétricos e simétricos de ligação C-H no grupo  $\text{CH}_2$ . Esses grupos são observados em cadeias longas de alcanos e relacionados as estruturas de proteínas ou fibras em compostos orgânicos de origem vegetal.

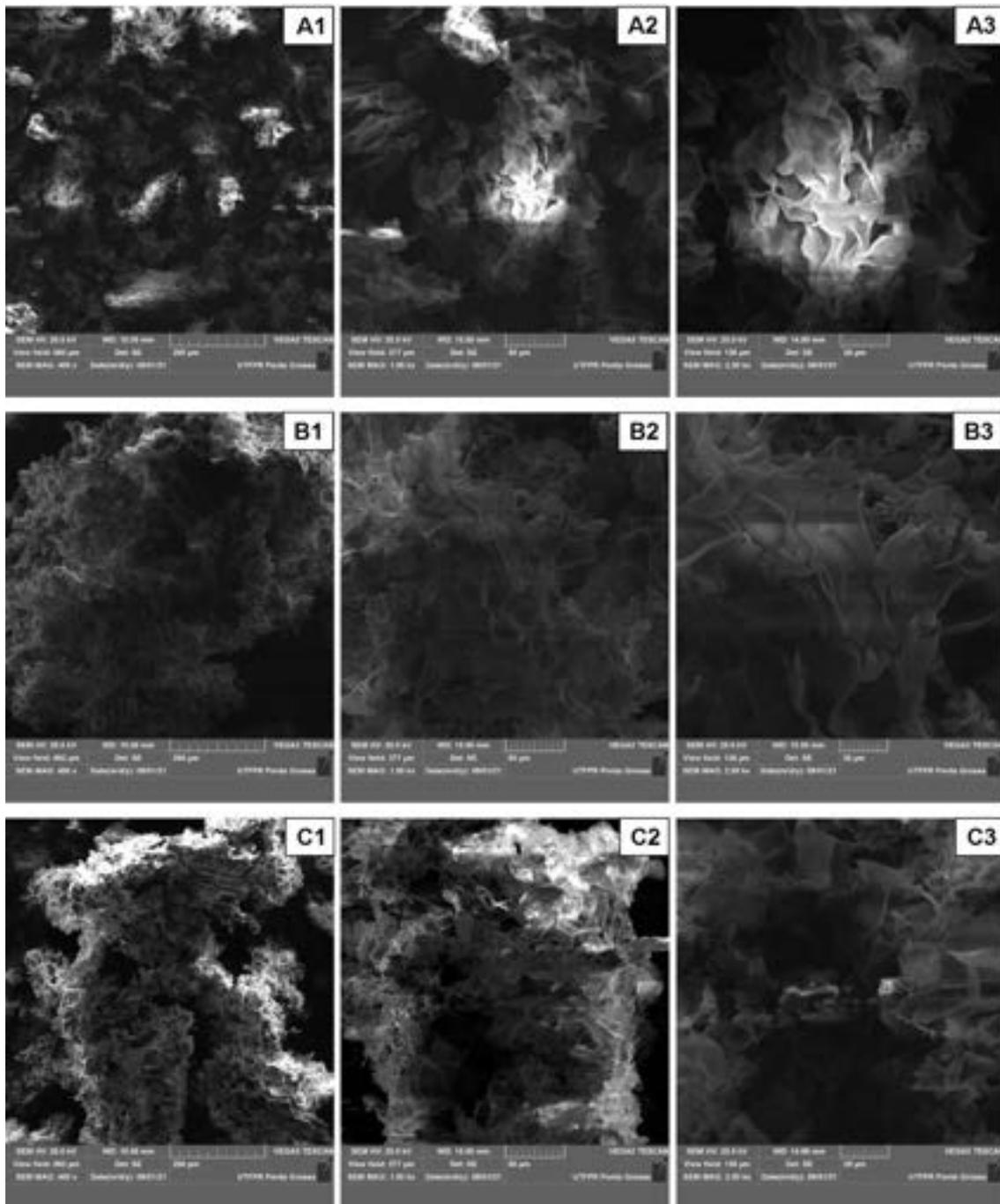
A banda estreita em  $1739\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento de ligação C=O, à qual pode estar relacionada aos ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos ou ésteres. Os picos observados em  $1465$ ,  $1634$  e  $1605\text{ cm}^{-1}$  apresentam estiramentos de ligações do tipo C=C. Em  $1512\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado um pico de dobramento de ligação C-H relacionados a estrutura química da cortiça. Os estiramentos em  $1248$  e  $1263\text{ cm}^{-1}$  são relacionados à grupos fenólicos e éteres em unidades guaicilica e siringilica da lignina correspondendo ao estiramento C-O. Já a banda em  $1036\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento C-O presente em álcool e comum em polissacarídeos [121, 141, 143].

A capacidade de adsorção de metais é influenciada pela composição química da superfície do adsorvente [121]. Os grupos funcionais C=O, -CO, -OH podem atuar como ligantes. Além disso, de acordo com Cadornim et al. [120], o processamento da cortiça para redução a pó pode permitir obter uma estrutura porosa, com aumento da área superficial de contato, e pode promover a adsorção física do analito, influenciando a interação das fases analito/extrator [120]. Sendo assim, na etapa seguinte foi feita a caracterização da cortiça empregando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS).

#### **4.5.2 Caracterização da fase extratora para DPX por MEV-EDS**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) quando associada a espectroscopia de energia dispersiva de raio-X(EDS) pode fornecer informações morfológicas e químicas através da análise da superfície da amostra. A cortiça *in natura*, após extração (sem dessorção) e após dessorção

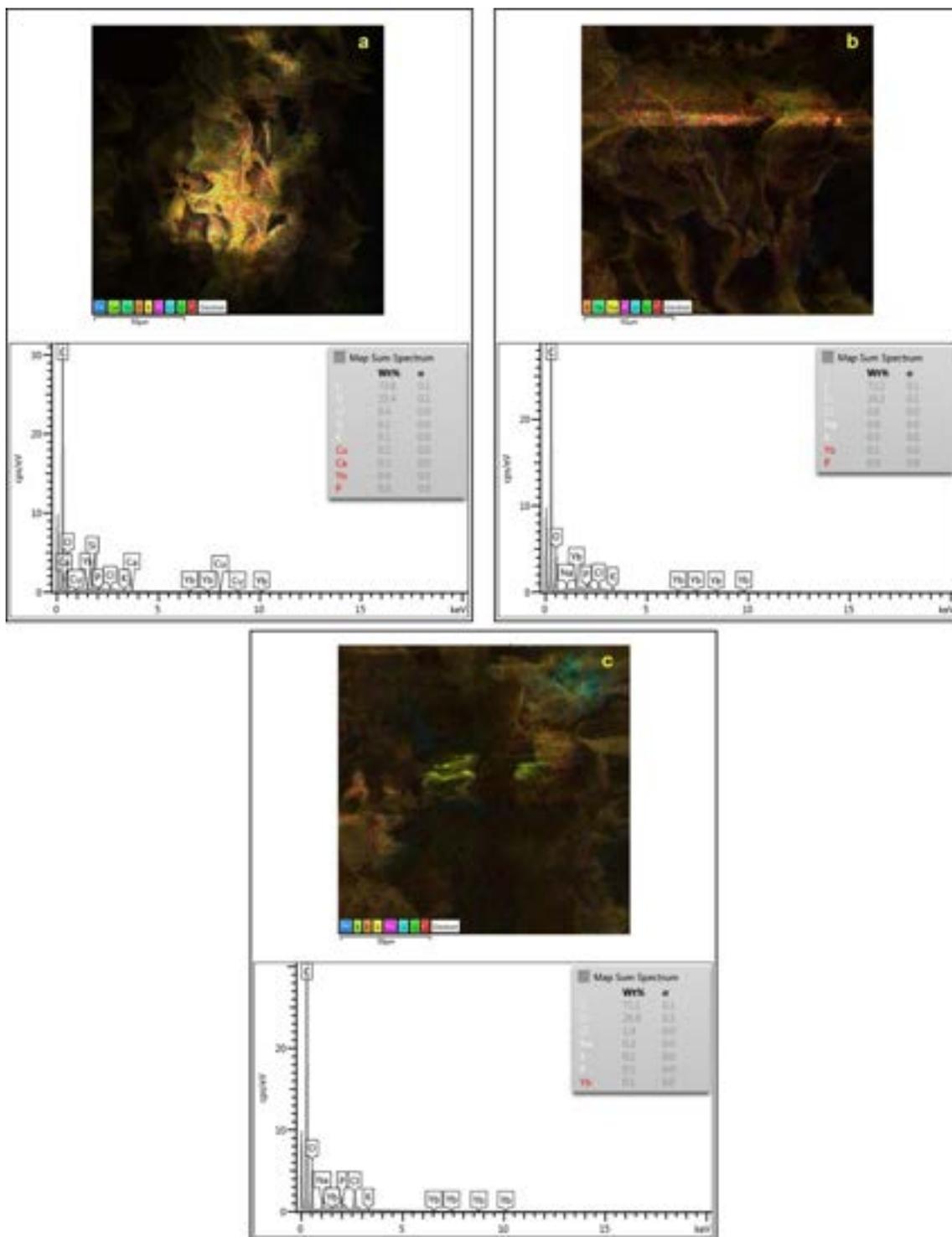
do analito foi submetida a caracterização pela análise por MEV-EDS e os resultados são mostrados na Figura 9.



**Figura 9.** MEV com magnificações de 400x, 1000x e 2000x para (a) cortiça *in natura*, (b) cortiça após extração de Yb e sem etapa de dessorção e (c) após a extração e dessorção do Yb.

As magnificações obtidas por MEV mostram que a cortiça apresenta uma estrutura amorfa, contendo alvéolos decorrentes de fratura dúctil, repleta de sulcos com grande área superficial e poros de tamanhos micrométricos. É possível observar ainda que a morfologia da cortiça se mantém em todas as etapas do processo, seja *in natura*, extração ou dessorção do analito. A estrutura irregular observada na cortiça pode desempenhar um papel importante na difusão de íons em solução e aumentar a capacidade de retenção do analito uma vez que proporciona uma maior interação entre as fases.

A análise por MEV-EDS forneceu um mapeamento elementar com as estimativas dos elementos químicos constituintes em % em massa para as três amostras de cortiça. A Figura 10 mostra a imagem mesclada para o mapeamento elementar e seu respectivo espectro elementar (%/m) para cortiça *in natura*, após extração (sem a etapa de dessorção) e após a etapa de extração e dessorção do Yb.



**Figura 10.** MEV-EDS para (a) corticea *in natura*, (b) corticea após extração de Yb e sem etapa de dessorção e (c) após a extração e dessorção do Yb.

Os espectros obtidos por MEV-EDS para corticea *in natura*, após extração e dessorção mostram que os elementos majoritários são o C com percentual entre 73,8 e 71,1 %/m e O com percentual entre 25,4 e 26,8 %/m. A comparação entre os espectros para a corticea *in natura* e após a extração de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$

apresenta uma diferença de 0,1 %/m para esse elemento e se mantém para a amostra após a dessorção. Apesar do aparente aumento na concentração não é possível inferir a quantidade de Yb presente nas amostras de cortiça. Isso se deve ao fato de que o equipamento possui limitações instrumentais as quais impendem a confirmação para valores muito baixos de Yb (<1,0 %/m). Entretanto, algumas informações adicionais podem ser obtidas.

É possível observar que, inicialmente, a quantidade de Cl na cortiça *in natura* é de 0,4 %/m passando para 0,6 %/m na cortiça após extração e 1,4 %/m para a cortiça após a dessorção do analito. Esses valores mostram que ocorre um aumento significativo na adsorção de Cl na cortiça, sendo que o uso de ácido nas etapas de condicionamento e dessorção são responsáveis por esses aumentos.

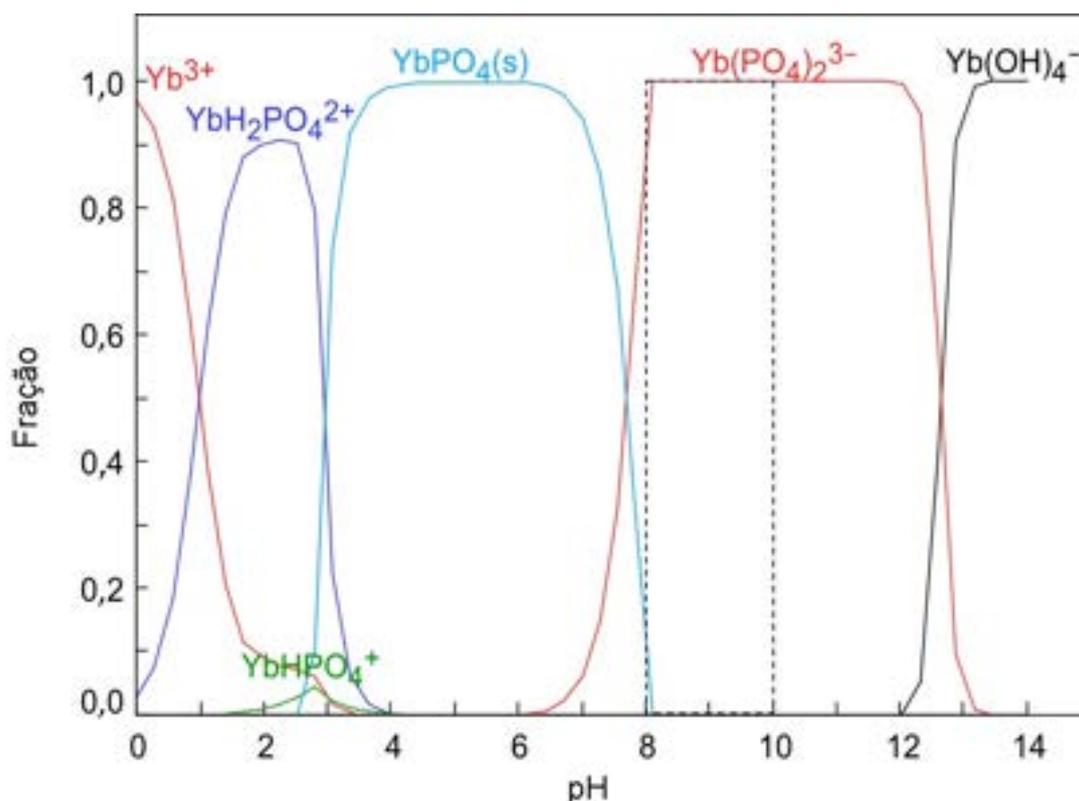
Para Na e K ocorre um aumento na concentração para a cortiça após extração e uma redução da concentração na cortiça após dessorção. Isso já era esperado uma vez que a solução contendo Yb é tamponada com fosfatos desses elementos, os quais são eluidos na etapa de dessorção com HCl 5%. Após as análises de caracterização da cortiça nas principais etapas do método por DPX foi realizado um estudo teórico para melhorar a compreensão da interação das espécies em solução através de simulação por software.

#### 4.6 ESTUDO DAS ESPÉCIES DE YB EM MEIO TAMPONADO COM FOSFATO

O estudo da formação de espécies iônicas de Yb em solução, dependendo do pH do meio, pode contribuir para o entendimento de como o processo de extração e dessorção ocorre. Costa et al., [144] estudaram o uso de bioadsorvente polimérico natural à base de sericina, alginato e poli(álcool vinílico) para recuperação de itérbio de soluções aquosas na presença de cálcio. Os autores observaram que em solução, a espécie de  $\text{Yb}^{3+}$  predomina em pH baixo até cerca de 5,5. Após esse valor de pH, ocorre a formação da espécie  $\text{YbOH}^{2+}$ , sendo essa a espécie predominante em pH acima de 8 para o meio reacional avaliado [145].

Na cortiça, ocorrem interações de sítios ativos com cargas positivas sob certas condições de pH. No entanto, para soluções metálicas tamponadas em

diferentes valores de pH, a interação entre analito, solução e fase extratora pode ser diferente para cada espécie. Isso ocorre devido às cargas das diferentes espécies presentes no meio e dos sítios ativos no material sorvente, que devem apresentar cargas opostas. A especiação metálica de Yb ( $2,9 \cdot 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>) em solução tamponada com PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foi simulada com auxílio do software Spana [145] e o diagrama obtido é ilustrado na Figura 11.



**Figura 11.** Simulação de especiação metálica para Yb ( $2,9 \cdot 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>) e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) com auxílio do software Spana [145]. A faixa pontilhada destacada representa a área de atividade dos sítios ativos da cortiça para Yb em solução tamponada com PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Como o tamponamento da solução, o diagrama mostra que a espécie de Yb predominante no pH entre 3 e 7,3 é formada pelo sólido Yb(PO<sub>4</sub>). Nessa faixa, é possível que ocorra a precipitação, que poderia levar a adsorção física do analito na fase extratora. Entretanto, a concentração avaliada para o Yb em solução é muito pequena e insuficiente para formar, de forma rápida e significativa, o precipitado. Entre o pH 7,3 e 12,6 a espécie predominante é formada por Yb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>. Apesar de ser um fosfato, essa espécie está em solução e pode ser extraída. Nesse caso, a interação entre a fase extratora e o analito

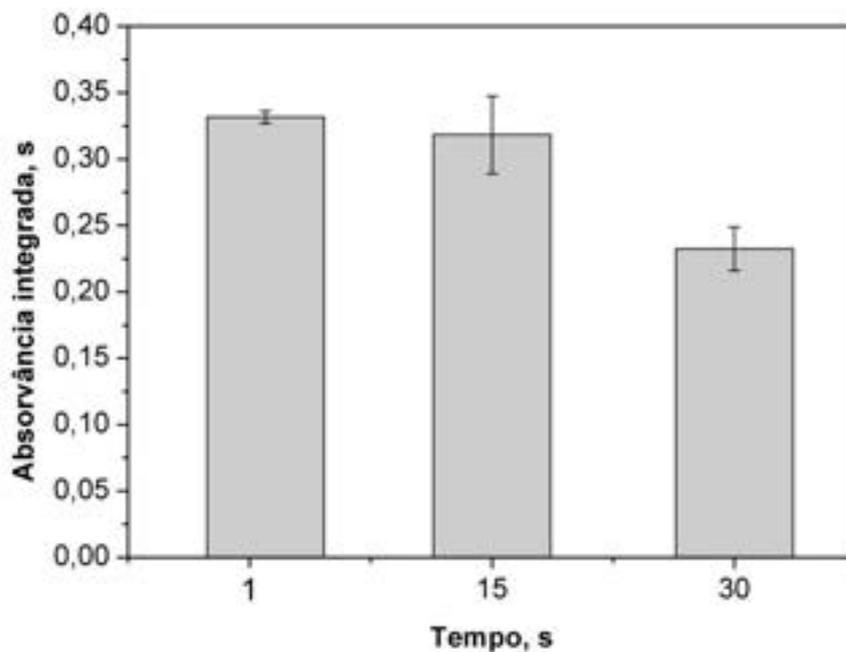
seria majoritariamente por interações do tipo iônica, onde as cargas das espécies de Yb interagem diretamente com as cargas localizadas nos sítios ativos da cortiça.

O estudo da especiação metálica pode contribuir significativamente com o entendimento do processo de extração de metais através de biosorventes. Porém, para a compreensão das interações específicas são necessários experimentos apropriados. O foco do presente trabalho manteve-se na investigação das variáveis que influenciam nessas interações. Uma das principais variáveis é o tempo de contato entre analito/fase extratora. Por isso, após o estudo teórico de especiação, foi realizada a avaliação univariada do tempo na extração de Yb em solução.

#### 4.7 AVALIAÇÃO UNIVARIADA DE TEMPO DE EXTRAÇÃO

A avaliação do tempo de extração ou interação com o material sorvente é muito importante para verificar o equilíbrio, rapidez e obtenção do melhor fator de enriquecimento entre a fase extratora e o analito. O tempo de extração é relacionado com a permanência do analito em solução aquosa e em contato com a fase extratora sólida, o que pode influenciar diretamente na sua pré-concentração e extração. Os tempos de extração usados nesse trabalho foram previamente selecionados com base na literatura [120].

No presente trabalho, definiu-se como tempo de extração o tempo necessário para realizar 1 ciclo de aspiração/descarte da amostra no dispositivo de extração da DPX. Selecionou-se os tempos de 1, 15 e 30 s para cada um dos 5 ciclos de extração realizados, cada um com uma alíquota diferente do padrão aquoso de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . A utilização de 5 ciclos de extração se mostrou mais adequada quando comparada com 1 único ciclo de extração em avaliações prévias. Além disso, a proposta de empregar mais ciclos de extração com diferentes amostras já foi abordada na literatura como forma de melhorar a recuperação do analito [120]. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 12.



**Figura 12.** Avaliação univariada do tempo de cada ciclo de extração: 1, 15 e 30 s. Cada extração utilizou cinco alíquotas diferentes do padrão aquoso de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .  $T_{\text{pir}}$ :  $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ato}}$ :  $2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . As triplicatas foram realizadas com auxílio do suporte multicanal.

Os resultados obtidos foram avaliados utilizando o teste t para médias experimentais (95% de confiança,  $t_{\text{cal}}$  e  $t_{\text{crit}}$ ). Para ciclos de 1 s e 15 s não houve diferença significativa na extração do analito ( $t_{\text{cal}} = 0,79 < t_{\text{crit}} = 4,31$ ), considerando as médias com variâncias diferentes ( $F_{\text{cal}} = 40,29 > F_{\text{crit}} = 19,0$ ) e grau de liberdade igual a 2. Quando comparados os tempos de 1 s e 30 s, para médias com mesma variância ( $F_{\text{cal}} = 12,56 < F_{\text{crit}} = 19,00$ ) e grau de liberdade igual a 4, ocorre diferença significativa ( $t_{\text{cal}} = 10,13 > 2,77$ ). Portanto, para o tempo de 30 s houve perda na extração do analito.

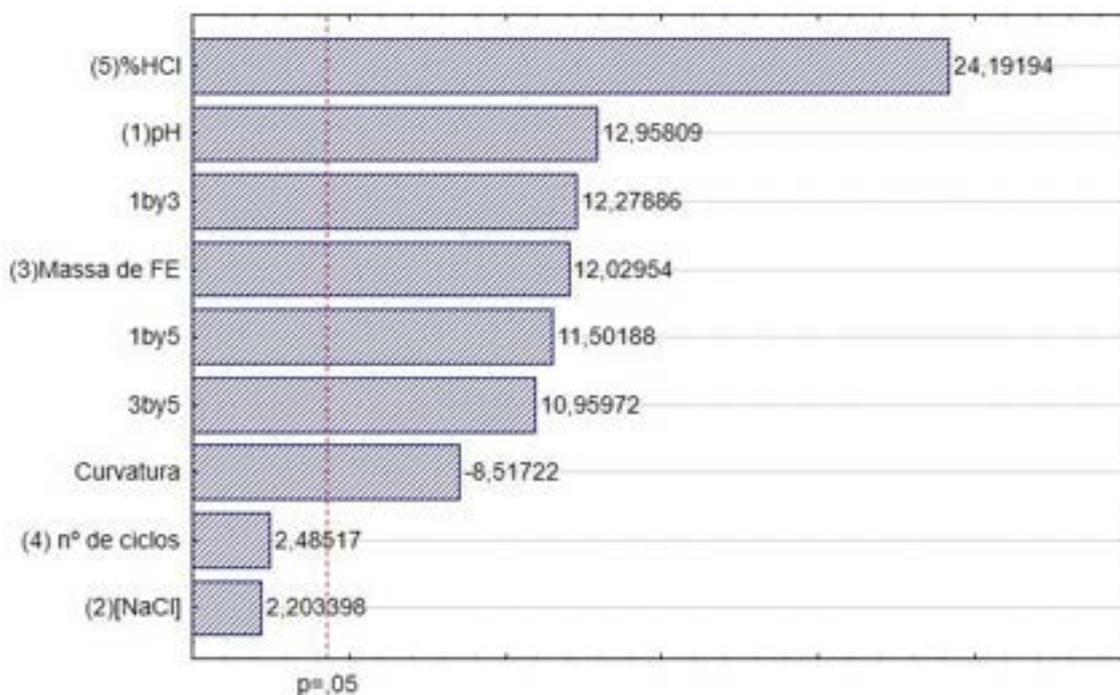
Observou-se, ainda, que o uso de tempos de 15 s e 30 s, médias com mesma variância ( $F_{\text{cal}} = 3,21 < F_{\text{crit}} = 19,00$ ), grau de liberdade igual a 4, também ocorre diferença significativa ( $t_{\text{cal}} = 4,44 > t_{\text{crit}} = 2,77$ ), associados aos 5 ciclos de extração não favoreceu a pré-concentração e extração de Yb. Uma possível causa para isso pode estar relacionada ao equilíbrio formado entre a fase extratora, analito e a solução. É provável que, ao longo do tempo, Yb retorne à solução pela possibilidade de retroextração, pois a solução ficaria mais diluída. Assim, ciclos de extração de 1 s foram selecionados como a condição otimizada para seguimento do trabalho. Após a avaliação dos tempos de extração em cada ciclo, as condições de concentração de HCl, pH da amostra, massa de fase

extratora, número de ciclos, concentração de sal (NaCl) em solução bem como a interação entre esses fatores foram estudadas através de avaliação multivariada (descritas na Tabela 14 da Seção 3.4).

#### 4.8 AVALIAÇÃO MULTIVARIADA

A seleção dos parâmetros significativos foi baseada em estudos de Pareto e avaliações univariadas de experimentos para algumas condições pré-definidas. Considerou-se que cada ciclo envolve as etapas de aspiração da solução com ar, um intervalo de tempo de espera e, posteriormente, o descarte da solução. O conjunto de ciclos de extração, dessorção e limpeza compreende o processo de extração do analito da amostra. Todos os experimentos de otimização foram realizados usando uma solução de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  Yb. O forno de grafite sem plataforma PIN utilizado foi revestido com La. Para a dessorção do analito em todos os experimentos foi utilizado, neste momento, um volume de  $300 \mu\text{L}$  de uma solução de HCl a 5% (v/v).

Para avaliar a possibilidade de maior extração e concentração do analito, cinco variáveis foram avaliadas quanto a sua significância por um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ . As variáveis avaliadas foram: concentração de HCl, solvente, pH da amostra, número de ciclos, massa de fase extratora e concentração de NaCl e estão descritas na Tabela 14 da Seção 3.4 . O gráfico de Pareto obtido com os parâmetros predominantes são mostrados na Figura 13.

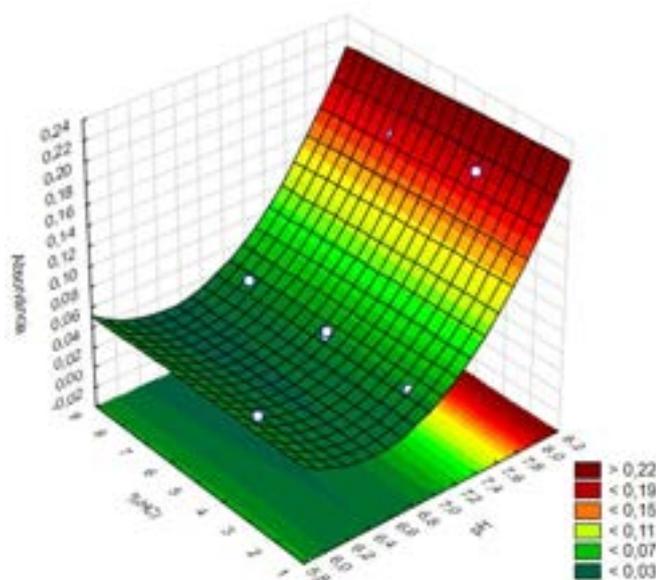


**Figura 13.** Gráfico de Pareto obtido por planejamento fatorial  $2^{5-1}$ , avaliação dos parâmetros de: (1) pH; (2) concentração de NaCl em solução; (3) massa da fase extratora; (4) número de ciclos e; (5) % de HCl.

Os resultados obtidos mostraram que o número de ciclos e o % de NaCl não são significativos nas condições avaliadas, assim como não houve interações significativas com estes fatores. Assim, decidiu-se fixar o número de ciclos em 3, condição de ponto central, e desconsiderar a concentração de NaCl em solução para os experimentos seguintes.

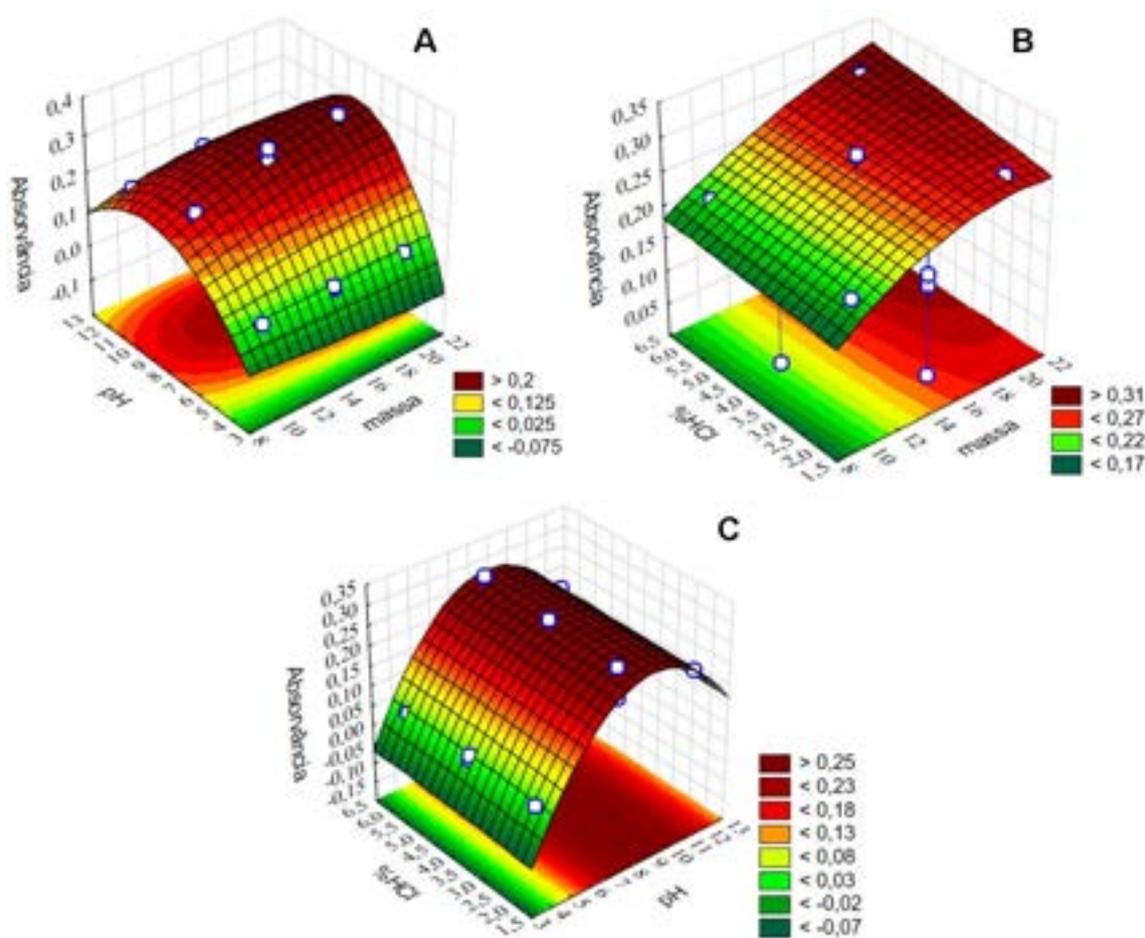
O gráfico de Pareto mostrou ainda que existe uma influência significativa da concentração de HCl, variável mais significativa, com valor de efeito positivo, assim como a variável pH, indicando que concentrações de %HCl e pH da amostra maiores favorecem a extração de Yb. A massa da fase extratora, também com efeito positivo, indica que com massas maiores de cortiça a extração é favorecida. Num primeiro momento optou-se por otimizar os parâmetros de pH da amostra e % de HCl para dessorção através de metodologia superfície de resposta através de uma matriz Doehlert. Considerando que experimentalmente o uso de massa de 30 mg para a fase extratora era difícil de se trabalhar devido à baixa mobilidade da fase extratora com a solução/ar, optou-se por trabalhar com a massa de 20 mg.

Com base nesta primeira análise do planejamento de triagem de significância, utilizou-se uma matriz experimental Doehlert e considerou-se avaliar os parâmetros pH da amostra, em 3 níveis, e o percentual de HCl foi avaliado em cinco níveis, conforme descrito na Seção 3.4. As superfícies de resposta obtidas para a matriz experimental de Doehlert não forneceram um máximo bem definido, mas sim uma superfície de mínimo. A superfície gerada indicou apenas um maior rendimento para um pH acima de 7. Os resultados para matriz experimental de Doehlert são mostrados na Figura 14.



**Figura 14.** Matriz experimental de Doehlert obtido por correlação entre % de HCl e pH da amostra.

Após a aplicação da matriz experimental Doehlert foi realizado um novo planejamento de metodologia de superfície de resposta envolvendo os três fatores observados como significantes no Pareto. Assim, foi realizado um planejamento Box Behnken para as três variáveis: pH da amostra, concentração de HCl na dessorção e massa de fase extratora. Os valores associados as variáveis estão descritos na Seção 3.4. Os resultados obtidos nas superfícies de resposta do delineamento Box Behnken são mostrados na Figura 15.



**Figura 15.** Delineamento experimental Box Benhken obtido por correlação (A) pH e massa; (B) % de HCl e massa; (C) % de HCl e pH.

As superfícies indicam uma região máxima bem definida, principalmente nas superfícies pH x % HCl e pH x massa. O teste estatístico por análise de variância indica que não houve falta de ajuste e com 96,5% dos dados explicados pelo modelo. A massa de fase extratora apresentou um perfil esperado, com aumento de extração conforme o aumento de massa. Para o % de HCl observa-se uma relação entre a massa de fase extratora e o ácido, sendo que para uma massa de 20 mg de cortiça a melhor extração ocorre com 5% de HCl, região central, vermelha nas superfícies obtidas.

Pode-se observar ainda que existe uma ampla faixa de valores de pH (especialmente entre 8 e 10) que favorecem a extração do analito. Uma possível explicação para isso está relacionada aos sítios de interação da fase extratora com as espécies em solução. Apesar de poderem estar presentes outras espécies de Yb, o que se espera é que nessa faixa de pH o  $\text{Yb}(\text{PO}_4)_2^{3-}$  predomine, como foi mostrado na Seção 4.7. Isso indica que a bioadsorção de

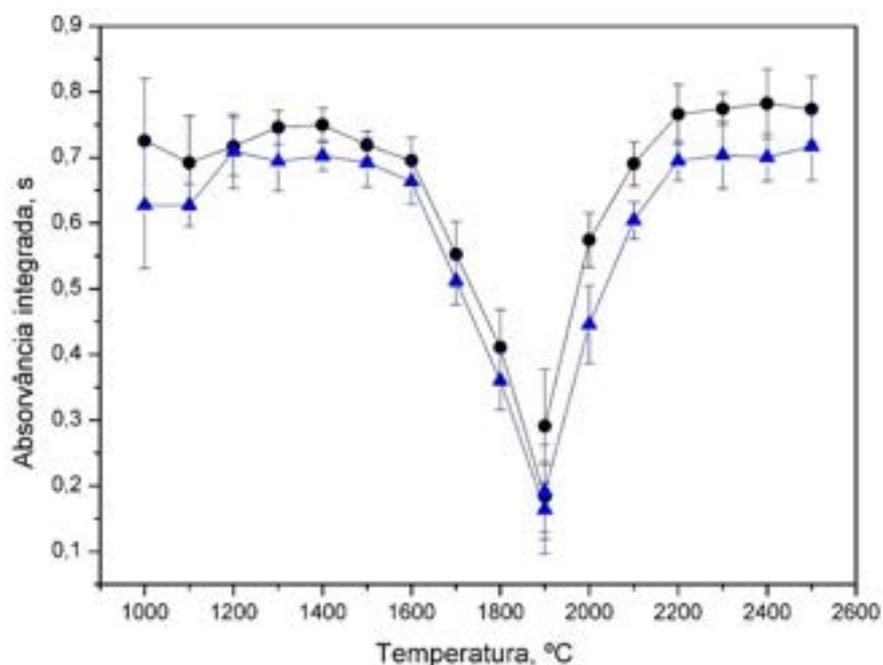
Yb pela cortiça pode ocorrer em sítios ativos carregados positivamente. Reforçando essa possibilidade, a cortiça é inicialmente condicionada com HCl 5% v/v, o que pode levar a formação de grupos protonados na sua estrutura e que interagem com o  $\text{Yb}(\text{PO}_4)_2^{3-}$  em solução, retendo o analito. Isso está de acordo com o observado na Seção 4.5, que discute o uso da etapa de limpeza. Portanto, a adsorção física do analito pode ser muito inferior àquela obtida pela interação iônica entre analito e fase extratora nessa faixa de pH, sendo mais plausível para pH entre 3 e 7.

É importante mencionar a relação entre os dados de pH obtidos experimentalmente através do planejamento Box Benhken e os dados teóricos obtidos por simulação com software. A junção dessas informações ajuda na compreensão da ação dos sítios ativos presentes na cortiça para a extração do Yb em solução (destacado em linha pontilhada na Figura 11). É provável que essa ação ocorra de forma diferente para cada elemento, variando de acordo com as espécies de interesse. Cadornim et al., [120] avaliaram a extração de Pb e Cd utilizando cortiça como biosorvente e obtiveram faixa de pH inferior a 7. Os autores sugeriram que, para esses metais, a interação se dava entre os sítios ativos da cortiça carregados negativamente e as espécies metálicas positivas. Esses resultados indicam que o processo de interação não é único para todos os íons e que depende do analito, sítio ativo e condicionamento aplicado. Segundo Weida et al., [121] estudos demonstram que interações entre íons metálicos e adsorventes lignocelulósicos não podem ser descritos por um único mecanismo, sendo necessário levar em consideração, simultaneamente, os processos físicos e químicos de adsorção, e também as limitações relacionadas às interações químicas.

Para o presente trabalho, considerando a inspeção visual das superfícies obtidas, as condições ótimas selecionadas foram pH 8,0, HCl 5% para dessorção e massa de fase extratora de 20 mg. Os dados obtidos para a confecção dos gráficos e superfícies de respostas do planejamento fatorial, matriz experimental Doehlert e delineamento Box Benhken estão disponíveis no Apêndice 2. Após o estudo com delineamento experimental Box Benhken e otimização das condições, foi realizada uma avaliação das curvas de pirólise e atomização após a extração de Yb por DPX em padrão aquoso e em uma amostra de água residual enriquecida.

#### 4.9 OTIMIZAÇÃO DAS CURVAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO COM EXTRAÇÃO POR DPX

A avaliação das curvas de pirólise e atomização para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  com uso da DPX foram realizadas no padrão aquoso e numa amostra de água residual. A escolha da amostra de água residual como objeto de estudo foi estabelecida inicialmente para a aplicação do método proposto de DPX em resíduo da indústria petroquímica. A análise em padrão aquoso e amostra de água residual, pelo método de DPX, tem por objetivo verificar possíveis efeitos e interferentes de matriz na atomização do analito. Além disso, verificar se o analito apresenta comportamento similar em relação à matriz da amostra para saber se é possível utilizar uma calibração com padrão externo. As curvas de pirólise e atomização obtidas para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  são mostradas na Figura 16.



**Figura 16.** Curvas de pirólise e atomização para DPX (●) padrão aquoso  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb e (▲) água residual enriquecida com  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb.  $T_{\text{pir}}$ :  $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ato}}$ :  $2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Modificador La.

É possível observar, na Figura 16, que o comportamento do Yb nas etapas de pirólise e atomização em padrão aquoso e água residual são semelhantes. Nota-se ainda que a aplicação da DPX no padrão aquoso obteve uma melhora na extração do analito, enquanto para a amostra de água residual as intensidades de sinal foram pouco menores. Uma possível explicação para esse

comportamento pode estar relacionada às espécies que interagem de forma similar ao Yb presentes na matriz, competindo pelos sítios ativos. Para uma melhor compreensão dessa interação, foi realizado um estudo para avaliação de possíveis interferentes presentes nas amostras.

#### 4.10 AVALIAÇÃO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES DA MATRIZ NA DETERMINAÇÃO DE YB POR DPX HR-CS GF AAS

Cátions e ânions encontrados em águas residuais e águas naturais geralmente estão relacionados aos seus respectivos tratamentos ou locais de origem. No entanto, alguns são abundantes na natureza e, frequentemente, estão presentes nos mais diversos segmentos industriais, como é o caso do  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  [146-148]. A presença dessas espécies em alta concentração pode levar a competição com Yb pelos sítios ativos do biosorvente e influenciar nos processos de extração via DPX. Por isso, foi realizada uma avaliação dessas espécies como possíveis interferentes, em diferentes concentrações, e a máxima razão  $[\text{ion}]/[\text{Yb}]$  que apresentou recuperação dentro da faixa aceitável é apresentada na Tabela 18.

**Tabela 18.** Influência de íons na matriz de água residual para a recuperação de Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizando DPX como método de extração e HR-CS GF AAS para determinação.

Adicionado como	Máxima concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Yb	
		Razão $[\text{ion}]/[\text{Yb}]$	Recuperação (%)
NaCl	10	2000	99,8
KCl	10	2000	94,2
$\text{CaCl}_2$	10	2000	105,1
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	10	2000	105,2
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,5	100	86,6
$\text{NaNO}_3$	5	1000	80,7
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	15	3000	88,1
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,5	100	<80
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,5	100	95,3

A competição pelos sítios ativos pode reduzir a eficiência do método e causar perda de precisão, se não for feita a otimização cuidadosa. Uma relação para a faixa de recuperação foi estabelecida, sendo aceitos valores de recuperação entre 80 e 120% [120].

Os resultados obtidos mostraram uma boa tolerância do método, com recuperações aceitáveis para uma razão de  $[\text{íon}]/[\text{Yb}]$  mínima de 100 vezes. Os sais de nitrato e cloreto contendo os cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  apresentaram comportamento semelhante, com razão máxima de 2000 vezes. No entanto, para o sal de nitrato de sódio observa-se uma menor recuperação de Yb (1000 vezes  $[\text{íon}]/[\text{Yb}]$ ). Isso pode estar relacionado a uma interação maior desse contra-íon com relação à solução tamponada com fosfato de sódio. O que poderia explicar em parte a recuperação inferior quando comparada ao nitrato de manganês, através do efeito do íon comum. Além disso, para o sal de nitrato contendo  $\text{Al}^{3+}$ , a razão máxima com recuperação aceitável foi de 100 vezes. Isso indica uma maior interação do  $\text{Al}^{3+}$  quando comparado aos demais cátions. Essa interação pode estar relacionada à sua carga iônica e uma competição direta com o  $\text{Yb}^{3+}$ . Porém, alguns cátions podem ser precipitados dependendo da concentração em que se encontram na solução e pelo uso de solução tamponada em pH mais elevado. A formação de precipitado de cátions interferentes pode favorecer a DPX, uma vez que dependendo da extensão atingida, esses cátions seriam retidos no filtro e expulsos no processo de extração.

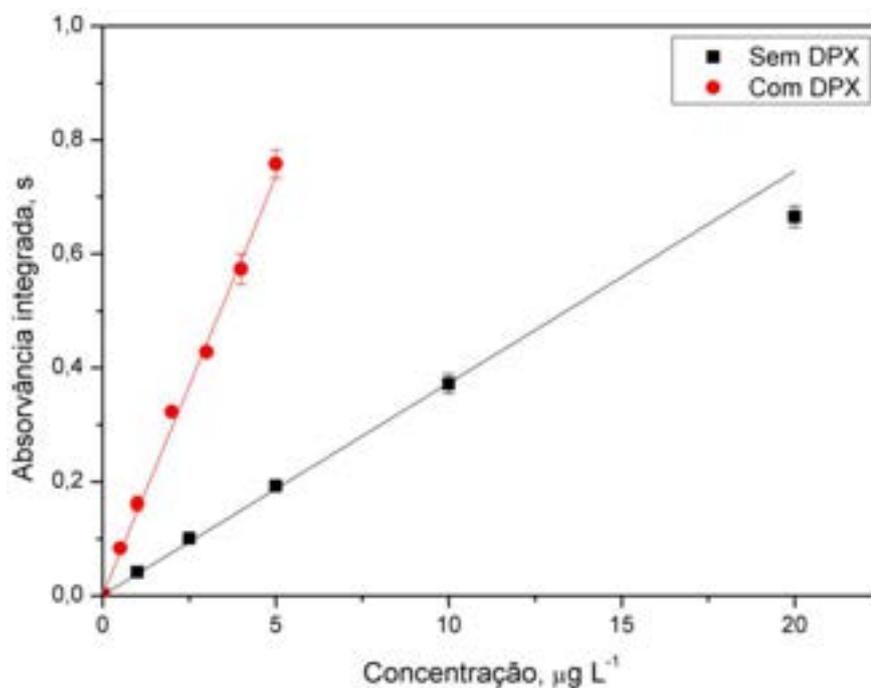
Com relação aos ânions, cloretos e nitratos não tiveram influência significativa na recuperação de Yb em solução. Por outro lado, o sal de sulfato apresentou a menor recuperação de todos os sais testados, com razão máxima de 100 vezes em relação à concentração de Yb. Isso pode estar relacionado com a formação de espécies mais estáveis de sulfato, o que reduziria a extração do analito. Também se observou uma interação quando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi testado como ácido de dessorção na Seção 4.5. Da mesma forma, a extração do analito foi reduzida. Porém, nesse caso o emprego do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diretamente pode acarretar em danos a estrutura da fase extratora além da formação de compostos refratários no atomizador.

O ânion acetato, que compõe um sal orgânico, apresentou comportamento semelhante aos sais de cloreto e nitrato. Sua razão máxima de recuperação aceitável foi de 3000 vezes. Já para o oxalato, o aumento da concentração interferiu de forma mais acentuada na recuperação do Yb quando comparado ao acetato. Sua razão máxima para recuperação foi 100 vezes a concentração de Yb. Oxalatos frequentemente são usados como agentes complexantes para REE e outros metais, o que indica sua capacidade de reter e interferir na adsorção do analito na fase extratora [147].

A avaliação dos possíveis interferentes apresentou bons resultados, indicando que o método é robusto, eficiente e que pode ser empregado mesmo na presença de elevadas concentrações de outras espécies iônicas. Após o estudo de interferentes, foi feita a verificação dos parâmetros de mérito e calibração utilizando a DPX.

#### 4.11 CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO

As curvas de calibração para determinação de Yb em amostras ambientais por HR-CS GF AAS foram preparadas a partir de uma solução estoque  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ . Uma comparação foi realizada entre as curvas obtidas com e sem DPX e seu perfil é mostrado na Figura 17. Os parâmetros de mérito foram obtidos para o método de determinação de Yb por DPX HR-CS GF AAS e são apresentados na Tabela 19.



**Figura 17.** Curvas de calibração com e sem aplicação de DPX para a determinação de Yb por HR-CS GF AAS.

**Tabela 19.** Figuras de mérito para o método de DPX na determinação de Yb em amostras ambientais por HR-CS GF AAS.

Parâmetros	Valor
LOD relativo, µg L <sup>-1</sup>	0,01
LOQ relativo, µg L <sup>-1</sup>	0,03
LOD absoluto, pg	0,021
LOQ absoluto, pg	0,072
Massa característica, pg	0,6
R <sup>2</sup>	0,9963
Equação da curva	$y=0,1467x+0,0014$
Faixa linear, µg L <sup>-1</sup>	0,5 - 5
Fator de enriquecimento	4

Ambas as curvas foram realizadas com o uso de programa de temperatura otimizado, modificador permanente de La para recobrimento do tubo e suporte multicanal. A equação de regressão linear ( $y = a + b.x$ ) obtida para a curva com

DPX foi  $A_{\text{int}} = 0,1467x + 0,0014 \mu\text{g L}^{-1} \text{Yb}$ , com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9963 e, sem DPX foi  $A_{\text{int}} = 0,0372x + 0,00099 \mu\text{g L}^{-1} \text{Yb}$ , com  $R^2$  igual a 0,9938. É possível observar, a partir da equação de regressão linear utilizando o método com DPX, um aumento de 4 vezes na sensibilidade quando comparado a curva com padrão aquoso. Devido à sensibilidade ser mais elevada, foi necessário o uso de uma faixa linear de trabalho menor para o método por DPX. A faixa linear de trabalho para o método com DPX foi de 0,5 a 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para padrão aquoso sem DPX foi de 1 a 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O intervalo de faixa linear está de acordo com o reportado na literatura. Segundo Wiethan et al., [35], a faixa linear para Yb determinado por HR-CS FAAS foi de 0,25 a 7,00  $\text{mg L}^{-1}$ ; Chen et al., [149] reportou uma faixa de 0,01 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  com o uso de microextração em fase sólida e determinação por ICP-MS; Leme et al., [150] usando microextração dispersiva em fase líquida (DLPME) associada ao ETV-ICP-MS obteve uma faixa linear entre 1 e 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados como sendo 3 e 10  $\sigma/S$  ( $n = 10$ ), respectivamente, onde  $n$  é o desvio padrão do branco e  $S$  é a inclinação da curva de calibração. Para as medidas de branco, todas as etapas de extração foram realizadas com matriz aquosa sem utilização de padrão. A solução ácida após a dessorção foi utilizada como o branco do método. A massa característica ( $m_0$ ) foi definida como a massa necessária para obter um sinal analítico de 0,0044 s.

Os parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração com uso da DPX foram LOQ 0,03  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LOD 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  e sem uso da DPX foram LOQ 0,16  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e LOD 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores relacionados aos desvios padrões relativos (RSD%) ficaram no intervalo de 0,6 a 8,2 % para o método por DPX e 1,9 a 6,3 % sem o uso de DPX. A sensibilidade obtida com o método por DPX bem como LOQ e LOD melhores permitem a determinação de Yb em concentrações mais baixas.

Os parâmetros obtidos no presente trabalho para o método com DPX também foram comparados com os reportados na literatura e são mostrados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Comparação de métodos relatados na literatura para a determinação de Yb ou REE usando métodos de preparo de amostra.

Analito	Matriz	Técnica	Método de preparo de amostra	Extração	Modificador	Reagentes	LOQ, LOD e m <sub>0</sub>	Ref.
Yb	Poeira de rodovia	HR-CS GF AAS	Sonicação	HNO <sub>3</sub>	W	HNO <sub>3</sub> 0,24 mol L <sup>-1</sup>	LOD: 0,11 µg L <sup>-1</sup>	[84]
Gd, La, Tb, Tm, Yb e Y	Geológica e catalisador	ETV-ICP-MS	DLLME	CHCl <sub>3</sub> e 8-hidroxiquinolina	Pd	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	LOD: 0,1 ng g <sup>-1</sup>	[147]
Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu	Água e sedimentos ambientais	ETV-ICP-MS	D-SPE-DLLME	Chelex 100, CCl <sub>4</sub>	PMBP	HNO <sub>3</sub> / 125 mmol L <sup>-1</sup> Tris	LOD: 0,008 ng L <sup>-1</sup>	[148]
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu	Água mineral, de rio e de referência	ICP-OES	CPE	Triton X-114 e TTA			LOD: 0,002 µg L <sup>-1</sup>	[34]
Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu e Ce	Água	ICP-OES	SPE	XAD-4		HNO <sub>3</sub> 0,24 mol L <sup>-1</sup>	LOD: 0,006 µg L <sup>-1</sup>	[113]
Yb	Água de rio, potável, produzida, e de residuo oleoso	HR-CS GF AAS	DPX	Cortiça	La	HCl 5% v/v	LOQ: 0,03 µg L <sup>-1</sup> LOD: 0,01 µg L <sup>-1</sup> m <sub>0</sub> : 0,6 pg	Esse trabalho

PMBP: 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolona

LOQ: Limite de quantificação.

m<sub>0</sub>: massa característica.

Triton-X114: Octilfenoxipolietoxietanol.

LOD: Limite de detecção.

XAD-4: Resina Amberlite 2,6-piridina dicarboxaldeído

TTA: 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona.

A comparação mostra que o método proposto atende aos requisitos de viabilidade. O valor relatado por Oliveira et al., [84] é uma ordem de grandeza superior utilizando a mesma técnica de determinação. Além disso, o tempo necessário para o preparo de amostras por ultrassom foi cerca de 10 vezes maior quando comparado a DPX. Já os métodos que empregaram ICP obtiveram resultados menores de LOQ e LOD. No entanto, esses métodos exigem preparo da amostra e modificadores químicos mais complexos. Consequentemente, os custos associados a cada método são comparativamente mais altos.

#### 4.12 APLICAÇÃO DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE YB POR HR-CS GF AAS EM CRM E AMOSTRAS AMBIENTAIS

##### 4.12.1 Avaliação da exatidão

A avaliação da exatidão do método foi realizada por meio da aplicação de três CRM e comparação com a técnica de ICP-MS. Optou-se também por avaliar a eficiência da extração e pré-concentração de Yb utilizando DPX em uma ampla variedade de amostras ambientais, de complexidade distintas. As amostras de água potável, água de rio, água produzida e água residual foram submetidas às análises. Os CRM e as amostras foram digeridos em forno micro-ondas com solução ácida e as soluções resultantes foram analisadas pela técnica de ICP-MS, conforme descrito na Seção 3.2. Em seguida, as soluções de CRM digeridas foram submetidas ao ajuste de pH e aplicadas no método desenvolvido com DPX por HR-CS GF AAS. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Determinação de Yb em amostras e CRM por ICP-MS e DPX HR-CS GF AAS. Os valores representam a média de três valores  $\pm$  desvio padrão.

Matriz	Yb				
	Valores obtidos		Valores reportados		
	ICP-MS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	HR-CS GF AAS DPX-cortiça ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$t_e$	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$t_f$
NCS-DC 73349	0,065 $\pm$ 0,010	0,060 $\pm$ 0,004	0,804	0,063 $\pm$ 0,009 <sup>a</sup>	1,299
CTA-VTL-2	0,083 $\pm$ 0,005	0,075 $\pm$ 0,005	1,960	0,080 <sup>b</sup>	1,732
IAEA-336	0,041 $\pm$ 0,002	0,034 $\pm$ 0,003	3,363	0,037 <sup>b</sup>	1,732
Água residual	<LOQ <sup>c</sup>	<LOQ <sup>d</sup>			
Água produzida	<LOQ <sup>c</sup>	<LOQ <sup>d</sup>			
Água potável	<LOQ <sup>c</sup>	<LOQ <sup>d</sup>			
Água de rio	<LOQ <sup>c</sup>	<LOQ <sup>d</sup>			

a: Certificado.

b: Valor informado.

c: ICP-MS LOQ: 0,015  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD: 0,009  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

d: HR-CS GF AAS LOQ: 0,03  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD: 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

e: Medida de comparação do método.

f: Medida de comparação com um método de valor conhecido.

Os resultados obtidos via ICP-MS e via método proposto foram tratados com teste t para comparação de médias. Os valores obtidos a partir do t calculado para o CRM NCS DC 73349 e CTA-VTL-2 foram inferiores ao t crítico com 95% de confiança (2,776). A diferença foi significativa apenas para o CRM IAEA-336. O resultado obtido via ICP-MS foi superior ao esperado, podendo indicar a ocorrência de uma interferência. Já para a comparação dos resultados obtidos pela metodologia proposta e os reportados como referência para os CRM, os valores de t calculado foram inferiores ao t crítico (4,313) para um nível de confiança de 95%, indicando que não houve diferença significativa e confirmando a viabilidade do método proposto.

Para as análises das amostras, os resultados foram inferiores ao LOQ em ambas as técnicas e empregando a DPX. A ausência do analito na matriz não interferiu no desenvolvimento do método uma vez que para os CRM os resultados foram satisfatórios. Posteriormente à avaliação da exatidão, foi realizada uma avaliação da precisão do método através do enriquecimento das amostras com Yb.

#### 4.12.2 Avaliação de exatidão e análises de amostras ambientais

Para avaliar a exatidão do método, as amostras de água potável, água de rio, água produzida e água residual foram enriquecidas com três concentrações diferentes de Yb (1, 3 e 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Os resultados de recuperação obtidos são mostrados na Tabela 22.

**Tabela 22.** Aplicação de DPX com cortiça na recuperação de Yb em amostras ambientais e determinação por HR-CS GF AAS.

Matriz	Yb $\mu\text{g L}^{-1}$	A <sub>int</sub> , média	SD	RSD%	Valor obtido	REC%
Água residual	1	0,17890	0,01042	5,8	1,2	123,2
	1	0,15701	0,00485	3,1	1,1	108,2
	3	0,48261	0,03033	6,3	3,3	110,2
	3	0,46863	0,02217	4,7	3,2	107,1
	5	0,71591	0,01404	2,0	4,9	98,0
	5	0,68118	0,03442	5,1	4,7	93,3
Água produzida	1	0,08827	0,00961	10,9	0,6	61,2
	1	0,11118	0,01538	13,8	0,8	76,9
	3	0,14958	0,00516	3,4	1,0	34,4
	3	0,16922	0,01525	9,0	1,2	38,8
	5	0,24182	0,01059	4,4	1,7	33,2
	5	0,21641	0,01034	4,8	1,5	29,8
Água potável	1	0,17009	0,01672	9,8	1,2	117,1
	1	0,16060	0,00855	5,3	1,1	110,6
	3	0,42628	0,04328	10,2	2,9	97,4
	3	0,42956	0,00223	0,5	2,9	98,2
	5	0,60776	0,05046	8,3	4,2	83,3
	5	0,61845	0,02104	3,4	4,2	84,7
Água de rio	1	0,13511	0,00596	4,4	0,9	93,2
	1	0,11790	0,00549	4,7	0,8	81,5
	3	0,31304	0,00750	2,4	2,1	71,6
	3	0,31587	0,00341	1,1	2,2	72,3
	5	0,47148	0,02715	5,8	3,2	64,6
	5	0,45194	0,05823	12,9	3,1	62,0

A<sub>int</sub>.: Absorvância integrada.

SD: Desvio padrão.

RSD%: Desvio padrão relativo.

REC%: Percentual de recuperação.

De acordo com a literatura, o método de extração por DPX pode apresentar uma ampla variação para as recuperações dependendo do analito e

fase extratora utilizados [107]. Como é possível observar na Tabela 22, as recuperações para Yb foram mais efetivas para as amostras de água residual e água potável, com valores de recuperação próximos a 100%. Nota-se ainda que, para os enriquecimentos com concentrações de Yb  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  a recuperação foi maior e, à medida que a concentração aumenta para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  a recuperação diminui para as amostras.

Segundo Cadorim et al., [120], o percentual de recuperação dos analitos (Cd e Pb) usando o método de extração por DPX variaram de acordo com a diluição da amostra. Para uma amostra de água do mar sem diluição as recuperações de Cd e Pb foram 40 e 45%, respectivamente. A mesma amostra apresentou 50 e 62% quando diluída na razão 1:2 e 90% para ambos os analitos quando diluída na razão 1:5. As amostras avaliadas no presente estudo não foram diluídas.

A presença Al, As, Sr e Zn, na água residual e Cl livre em água potável pode ser um dos fatores que afetam as recuperações de Yb. Os principais metais encontrados na água residual estudada são listados no Apêndice 1. Para o Al, em especial, foi observada uma redução da recuperação de Yb quando na presença do sal na forma de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  na concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já, para o  $\text{Cl}^-$ , a concentração máxima estimada pelo método de DPX foi  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (Seção 4.10). Ainda assim, o método da DPX apresentou excelentes resultados para água residual e água potável. Em ambas as amostras, as recuperações foram satisfatórias, ficando dentro dos limites de 80 a 120% [120].

Com relação a amostra de água de rio, observou-se uma recuperação pouco inferior. O enriquecimento com Yb  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  resultou em uma recuperação próxima a 93%, enquanto para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  foi cerca de 64%. Como mencionado anteriormente, o efeito da matriz em amostras não diluídas pode afetar as recuperações. Esses resultados podem estar associados às quantidades de rejeitos contendo agentes químicos complexantes e tensoativos provenientes do descarte de estações de tratamento de esgoto e descartes irregulares adjacentes, os quais podem vir a interferir diretamente na recuperação do analito com a fase extratora. O mesmo efeito interferente, causado pela matriz, pode ser observado para a água produzida, que possui matriz de alta complexidade.

A água produzida é proveniente de formações subterrâneas, presente no petróleo e gás e, ainda, gerada como subproduto da produção petroquímica

durante os processos de separação [151]. A composição química da água produzida pode variar muito com a origem do petróleo. Entretanto, alguns componentes podem ser destacados como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, hidrocarbonetos poliaromáticos e fenóis [152], Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Zn, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Fe,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  todos em elevadas concentrações [151, 153, 154]. Assim, a amostra de água produzida apresentou recuperações próximas de 70% para Yb  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  e 30% para Yb  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  na condição sem diluição. Apesar do baixo rendimento na recuperação de Yb para água produzida, o método mostrou-se capaz de reter, em menor proporção, o analito. Para água produzida e de rio, acredita-se que o método por DPX pode ser aplicado em amostras mais diluídas.

## PARTE II - DETERMINAÇÃO DE NO<sub>3</sub><sup>-</sup> E NO<sub>2</sub><sup>-</sup> EM RESÍDUO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR EM FORNO DE GRAFITE COM FONTE CONTÍNUA E ALTA RESOLUÇÃO.

### 5 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 5.1 INSTRUMENTAÇÃO

Todas as determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua ContrAA700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com forno de grafite como atomizador.

Para as determinações, a linha principal do NO em 215,360 nm foi usada como pixel central, usando a soma da absorvância integrada de três pixels (absorvância selecionada do volume de pico, PVSA, A3, int, CP±1) [134]. A faixa espectral medida compreende um intervalo de 0,241 nm (215,238 a 215,480), equivalente a 200 pixels observáveis para fins analíticos. Os parâmetros operacionais são descritos na Tabela 23.

**Tabela 23.** Parâmetros operacionais usados para a determinação molecular de NO por HR-CS GF MAS.

Parâmetros	
Comprimento de onda da linha principal (nm)	215,360
Modo de correção de fundo	IBC
Faixa espectral escaneada (comprimento de onda, nm)	215,238 – 215,480
Pixels avaliados	3
Tempo de leitura (s)	7
Modo de integração	Área
Volume de amostra (µL)	20

As determinações foram feitas utilizando tubos de grafite com revestimento pirolítico, aquecimento transversal e plataforma integrada PIN (Analytik Jena, peça número 407-A81.011). Um amostrador de líquidos automático MPE 60 foi utilizado para a otimização das curvas de pirólise e atomização. Para as amostras aquosas e os padrões submetidos a DPX usa-se injeção manual no tubo de grafite com o auxílio de uma micropipeta (HTL,

Warszawa, Polônia) devido ao volume insuficiente para injeção pelo amostrador de líquidos. Para análise, um volume de 20  $\mu\text{L}$  de amostra foi injetado no forno de grafite. Tubos de polietileno foram utilizados para o preparo de soluções. Uma balança de precisão (Metler Toledo, Suíça) foi utilizada para as medidas das massas quando necessário.

Alíquotas da solução do modificador químico permanente foram injetadas com o auxílio do amostrador de líquido automático durante 20 ciclos de injeção de 50  $\mu\text{L}$ . Ao final de cada injeção, a pré-secagem é realizada com rampa de aquecimento e em seguida por uma etapa de pirólise e atomização. A Tabela 24 apresenta o programa de aquecimento do forno de grafite para o recobrimento.

**Tabela 24.** Programa de aquecimento do forno de grafite usado para o recobrimento do forno de grafite com modificadores (La, W ou Zr). Uma taxa de 2,0 L  $\text{min}^{-1}$  de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de atomização.

Etapa	Temp. [°C]	Rampa [°C s <sup>-1</sup> ]	Permanência [s]	Vazão
Secagem	90	6	40	Máxima
Secagem	110	5	40	Máxima
Secagem	130	5	40	Máxima
Pirólise	1200	300	26	Máxima
Atomização	2100	3000	13	Interrompida

O programa de aquecimento utilizado para as curvas de pirólise e vaporização da molécula de NO via HR-CS GF MAS é mostrado na Tabela 25. Argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga e proteção.

**Tabela 25.** Programa de aquecimento do forno de grafite otimizado para as curvas de pirólise e vaporização de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  por HR-CS GF AAS. Uma taxa de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  de gás argônio foi usada em todas as etapas e desligada durante a etapa de vaporização.

Etapa	Temp. [°C]	Rampa [°C s <sup>-1</sup> ]	Permanência [s]	Vazão
Secagem	90	3	40	Máxima
Secagem	110	5	15	Máxima
Pirólise	300	50	10	Máxima
Adaptação do gás	300	0	4	Interrompida
Vaporização	1100	1500	7	Interrompida
Limpeza	2300	500	5	Máxima

## 5.2 REAGENTES E PADRÕES

Todos os reagentes usados neste estudo eram de grau analítico. Água ultrapura, com resistividade de  $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , foi utilizada para limpeza e preparo das soluções padrão e obtida do sistema de purificação modelo Mega ROUP (Equisul, Pelotas, Brasil).

Ácido nítrico 65% Suprapur (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), ácido clorídrico 24,5-26% (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico 98% (Synth, Labsynth Laboratory Products, São Paulo, Brasil) foram usados para preparar todas as soluções padrão, limpeza e dessorção do analito. Os ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  foram submetidos a destilação dupla abaixo do ponto de ebulição. Solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% foi usada como oxidante (Neon, São Paulo, Brasil).

Sais de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Synth, Labsynth, São Paulo, Brasil),  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (Vetec),  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$  (Dinâmica, São Paulo, Brasil) foram avaliados na formação da molécula de NO. Sais de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Synth), foram utilizadas como modificadores em solução  $1 \text{ g L}^{-1}$  para a formação da molécula de NO. Soluções de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de Zr (Fluka, St. Louis, MO, EUA),  $1 \text{ g L}^{-1}$  de W (Sigma-Aldrich) e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de La (Neon) foi utilizada como modificadores permanentes para recobrimento do tubo.

### 5.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE $\text{NO}_3^-$ E $\text{NO}_2^-$ POR HR-CS GF MAS

O sinal analítico para a molécula de NO foi obtido e comparado entre diferentes sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  com objetivo de avaliar a diferença no comportamento térmico, através do deslocamento temporal e intensidades relativas. Todos os sais utilizados nesse trabalho foram empregados como padrão aquoso de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N a partir de  $\text{NO}_3^-$  e/ou  $\text{NO}_2^-$  e injeção de  $20 \mu\text{L}$  de solução ( $n = 3$ ), exceto quando mencionado outro valor. Nas curvas de pirólise e vaporização foram empregadas soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N.

### 5.4 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Neste trabalho foram avaliadas duas amostras provenientes da indústria petroquímica. O resíduo oleoso possui uma fase aquosa denominada aqui de água residual, proveniente da interação do resíduo com o meio ambiente como mencionado anteriormente, a qual foi separada para as análises. Além dessa fase, água produzida, que está presente no petróleo e é retirada na etapa de extração com posterior tratamento químico para seu descarte adequado, também foi selecionada para o estudo. Duas amostras ambientais, água de rio (rio Itajaí-Açu) e água potável (CASAN), foram adquiridas localmente e submetidas ao estudo a fim de ampliar a aplicação do método. Todas as amostras foram armazenadas em geladeira a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  até a análise.

Materiais de referência certificados (CRM) foram usados para a verificação de exatidão do método: para  $\text{NO}_3^-$  ERM – CA408 Simulated Rainwater, BCR – 479 Simulated Fresh Water, BCR – 480 Simulated Fresh Water (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Bélgica) e para  $\text{NO}_2^-$  SRM 125042, 119899 (Merck, São Paulo, Brasil) e QC1153 (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil). Os CRM foram diluídos em frascos de polipropileno com volume de  $50 \text{ mL}$ , aferidos com água ultrapura e armazenados em geladeira.

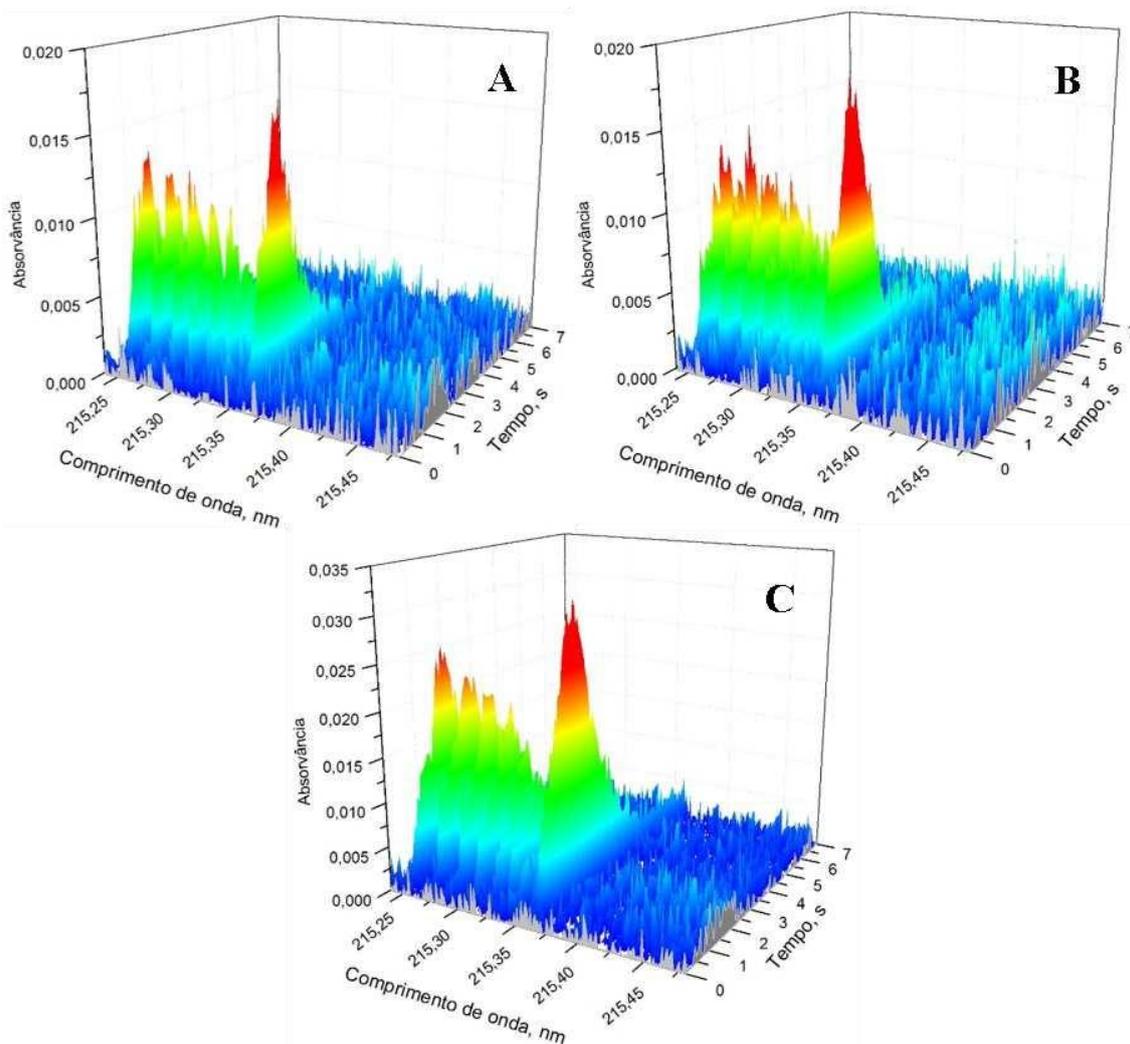
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ESCOLHA DA LINHA ANALÍTICA

A molécula NO foi proposta pela primeira vez por Huang et al., [46] para determinação de  $\text{NO}_3^-$  via HR-CS GF MAS. Ela possui cinco bandas de forte absorção molecular vibracional entre 200 e 250 nm. Uma das bandas próximas a 215,4 nm apresenta mais de 100 linhas rotacionais finas com meia-largura de poucos picômetros, o que possibilita sua utilização para avaliação analítica com os espectrômetros comerciais.

A linha mais reportada na literatura para monitoramento da absorção de NO é a linha 215,360 nm e por isso escolhida para esse trabalho. Algumas linhas atômicas estão situadas próximas a linha selecionada para o estudo, como Pt a 215,355 nm. No entanto, interferências espectrais desse tipo são negligenciáveis, pois elementos metálicos geralmente não atomizam nas temperaturas usadas para geração da molécula de NO (900 – 1200°C). Brandão et al., [102] reportou a observação de interferência espectral resultante da presença da molécula de SO a partir de  $\text{SO}_3^{2-}$  e, para a sua correção, foi utilizado algoritmo de mínimos quadrados.

Considerando a complexidade da amostra de resíduo petroquímico, que pode conter diferentes interferentes em potencial, grande atenção deve ser dada para a presença de interferências espectrais e não-espectrais. A Figura 18 mostra a vizinhança espectral em torno da linha analítica para os analitos separadamente (A e B) e também para uma solução mista contendo os dois analitos (C).



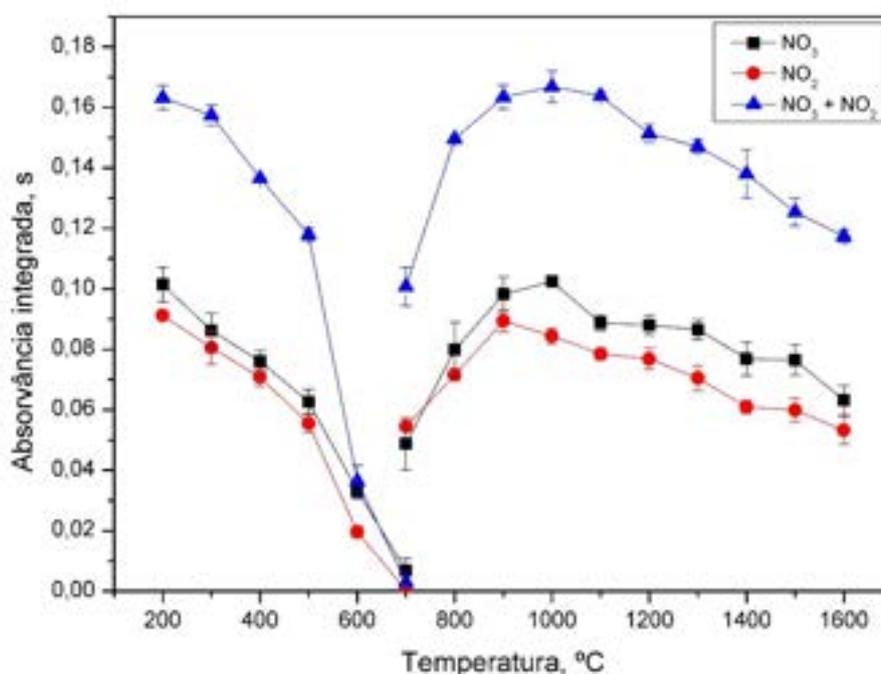
**Figura 18.** Espectro de absorção temporalmente resolvido para a molécula de NO na vizinhança de 215,360 nm para (A)  $\text{NO}_2^-$  10 mg  $\text{L}^{-1}$  de N; (B)  $\text{NO}_3^-$  10 mg  $\text{L}^{-1}$  de N; (C) solução de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  (20 mg  $\text{L}^{-1}$  de N).  $T_{\text{pir}}$  300 °C.  $T_{\text{vap}}$  1100 °C. Sem utilização de modificador químico.

Na Figura 18, pode-se observar o perfil formado pelas bandas de absorvância da molécula de NO. É possível notar, Figura 18, que o perfil formado é muito semelhante para os dois sais de sódio. Entretanto, como a concentração para as três condições é relativamente baixa, os perfis obtidos estão muito próximos do ruído espectral. Já, para a solução mista, de maior concentração, esse ruído espectral tende a diminuir. Além disso, o ruído espectral tende a aumentar quando a atomização do analito é reduzida devido à baixa temperatura de atomização empregada ou quando a concentração é baixa. Após a avaliação da formação da molécula de NO a partir dos sais de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$  e de uma

solução mista dessas espécies, seguiu-se para a avaliação e otimização das temperaturas de pirólise e vaporização.

## 6.2 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO

A molécula de NO é conhecida por sua instabilidade térmica. Em temperaturas baixas de pirólise como 400 °C e acima disso, ela começa a se decompor [44, 102]. Esse comportamento também foi observado no presente trabalho, tanto para  $\text{NO}_3^-$  quanto para  $\text{NO}_2^-$ , durante a otimização dos programas de temperaturas, como mostra a Figura 19.

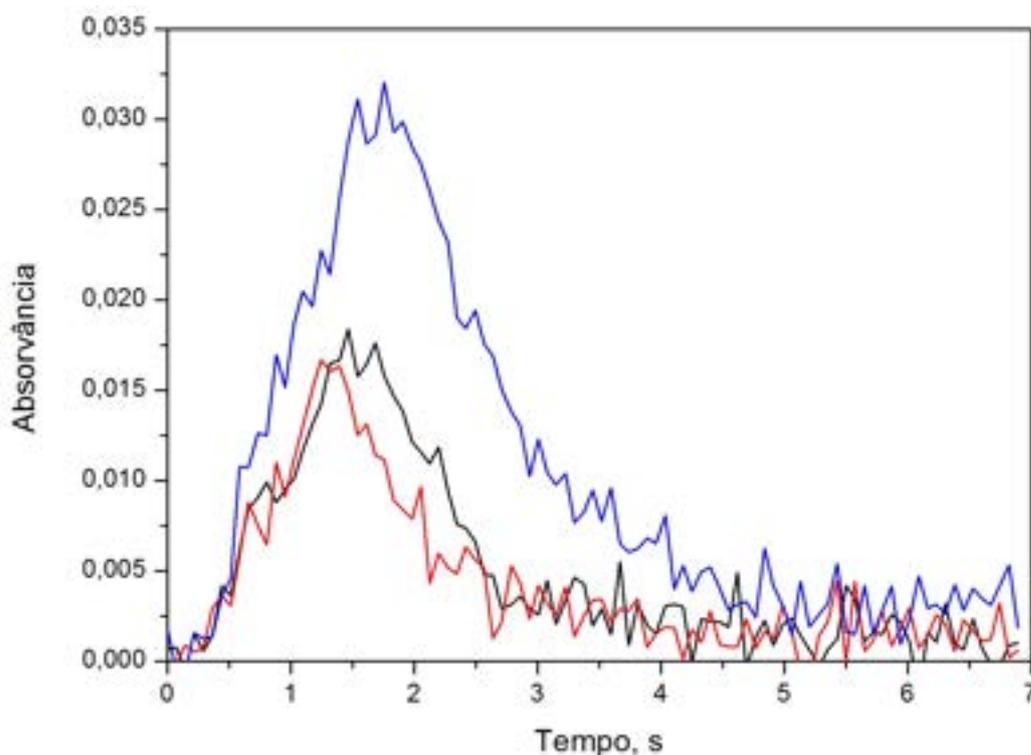


**Figura 19.** Curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N para (■)  $\text{NaNO}_3$ , (●)  $\text{NaNO}_2$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para a solução mista (▲) por HR-CS GF MAS para a molécula de NO no comprimento de onda de 215,360 nm. Para a otimização da  $T_{\text{pir}}$ , a  $T_{\text{vap}}$  foi fixada em 1100 °C, enquanto para a otimização da  $T_{\text{vap}}$ , a  $T_{\text{pir}}$  foi fixada em 300 °C.

Como esperado, na curva de pirólise nota-se uma queda acentuada na intensidade do sinal com o aumento da temperatura, demonstrando a ausência de estabilidade térmica considerando estes sais e a ausência de modificadores. Brandão et al., [103] utilizou uma temperatura de pirólise de 150 °C para a determinação da molécula de NO a partir de sais de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . A escolha

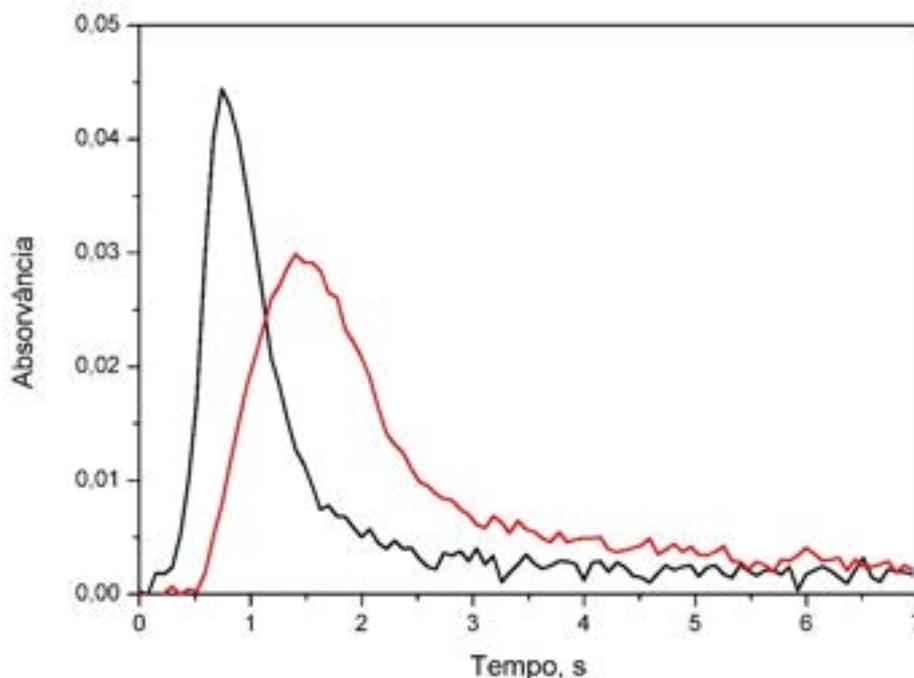
dessa temperatura foi motivada pela decomposição térmica dos sais e pela intensidade de sinal obtido pela técnica de HR-CS GF MAS com soluções de 10 mg L<sup>-1</sup> [103]. Bucker et al., [101] utilizou uma temperatura de pirólise de 200 °C para a molécula de NO na determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a partir de HNO<sub>3</sub> em soluções de gravação de processos da indústria fotovoltaica pela mesma técnica. Nesse estudo, os autores relataram que a formação da molécula de NO a partir do HNO<sub>3</sub> é muito reduzida em temperaturas acima de 150 °C. Para contornar essa perda na etapa de pirólise, os autores propuseram o uso de modificador químico de La (na forma de LaCl<sub>3</sub>). De acordo com os autores, o uso de La proporcionou a obtenção do sinal analítico necessário. Além disso, esse efeito de retenção do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi associado a formação de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> na etapa de secagem da matriz no tubo de grafite [101].

Para a temperatura de vaporização da molécula de NO em forno de grafite, a combinação de dois fatores é levada em consideração: ser baixa o suficiente para evitar a decomposição da molécula de NO e alta o suficiente para promover a decomposição dos compostos de nitrogênio da amostra, liberando o analito para formação da molécula de NO na fase vapor [46]. Na Figura 19, pode ser observado que uma intensidade máxima de sinal analítico é obtida para a vaporização que ocorre em temperaturas acima de 900 °C (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e solução mista). Para as três condições estudadas observa-se que a intensidade do sinal permanece essencialmente constante entre as temperaturas de 900 e 1100°C. Acima dessas temperaturas, a intensidade do sinal vai diminuindo progressivamente. Na temperatura de 1600 °C, a intensidade do sinal é cerca de 30% menor que a observada na temperatura de 1000 °C, por exemplo. Esse comportamento também foi mencionado na literatura [46]. Bucker et al., [101] utilizou uma temperatura de vaporização de 950 °C, enquanto que para Brandão et al., [103] a temperatura de vaporização de 1300 °C foi melhor por proporcionar um pico mais estreito e menor ruído de fundo quando comparado as temperaturas menores. Dessa forma, escolheu-se utilizar a temperatura de 1100 °C de vaporização para os estudos posteriores. O perfil 2D do sinal analítico obtido para a molécula de NO com solução 10 mg L<sup>-1</sup> de N de NaNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>2</sub> e uma solução mista com 20 mg L<sup>-1</sup> de N contendo ambas as espécies é mostrado na Figura 20.



**Figura 20.** Sinais analíticos da molécula NO na vizinhança de 215,360 nm para (—)  $\text{NO}_2^-$ ; (—)  $\text{NO}_3^-$ ; (—) solução de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Introdução de 20  $\mu\text{L}$  contendo 10  $\text{mg L}^{-1}$  de N para cada analito e solução mista  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  com 20  $\text{mg L}^{-1}$  de N.  $T_{\text{pir}}$  300 °C.  $T_{\text{vap}}$  1100 °C. Sem utilização de modificador químico.

O perfil do sinal analítico da molécula NO se mostra bastante semelhante nas temperaturas de pirólise e vaporização otimizadas, 300 °C e 1100 °C, respectivamente, mesmo sem a utilização de modificador químico. O tempo de vaporização é razoavelmente baixo, com o sinal retornando para a linha base em até 5 s. Porém, a intensidade de sinal para 10  $\text{mg L}^{-1}$  de N está relativamente baixa e é possível notar o ruído instrumental. Por isso, soluções em concentrações mais elevadas foram utilizadas para melhorar a observação nas mesmas condições. A Figura 21 apresenta o perfil 2D gerado para a molécula de NO a partir das soluções com 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N na forma de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$ .



**Figura 21.** Perfil 2D para os sinais analíticos da molécula de NO no comprimento de onda 215,360 nm com injeção de 20  $\mu\text{L}$  de solução 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N a partir de (—)  $\text{NaNO}_3$ , (—)  $\text{NaNO}_2$ .  $T_{\text{pir}}$ : 300°C e  $T_{\text{vap}}$ : 1100°C. Sem uso de modificadores químicos. Área da absorvância integrada para  $\text{NO}_2^-$  0,1386  $\pm$  0,0012 e para  $\text{NO}_3^-$  0,1742  $\pm$  0,0005.

Esperava-se que a saída do NO a partir de ambas as espécies ocorresse concomitantemente, como observado para soluções mais diluídas. Porém, os resultados mostraram que ocorre uma ligeira separação entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  na vaporização. Os perfis diferem um ao outro em relação à altura de pico e também no tempo de saída da molécula de NO. Esses resultados mostram que pode existir uma influência do contra-íon ligado às duas espécies de N. Um efeito semelhante foi relatado na literatura para a molécula de SrCl [155]. De acordo com Pereira et al., [155] a interação do contra-íon na formação da molécula para SrCl e AlCl está relacionada a energia de dissociação, podendo nesse caso modificar as temperaturas de pirólise e vaporização, bem como a sensibilidade e comprimento de onda associados a cada molécula.

Geralmente, a formação de uma molécula no tubo de grafite é feita através do uso de um modificador ou utilizando uma solução de reagente formador de moléculas, podendo ocorrer sem necessidade de reagentes no caso da molécula de CS. O reagente formador de moléculas atua de forma mais direta, proporcionando que o analito seja formado em maior quantidade através de mecanismos envolvendo reações químicas. Já, o modificador, por sua vez, atua

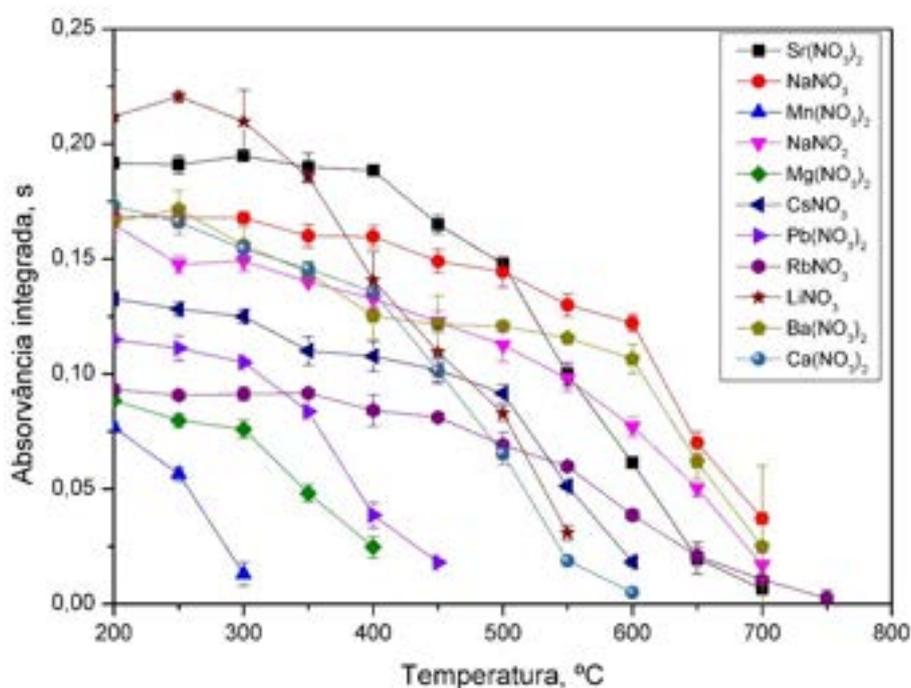
de maneira a impedir outras interações, como a do carbono presente no tubo com o analito, auxiliando na formação da molécula. Além disso, o que os diferencia é a quantidade de cada um, sendo que o reagente formador de moléculas é, na maioria das vezes, adicionado em excesso [98]. Para a molécula de NO não é mandatório de adição de modificador ou reagente formador. No entanto, ao não se utilizar esses mecanismos a formação da molécula estará sujeita a variações conforme o meio reacional, podendo resultar em desvios significativos. Assim, para a formação da molécula de NO têm sido empregadas soluções de modificadores de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{LaCl}_3$  [46, 101]. A utilização dessas soluções em excesso favorece a formação da molécula de NO e mostra que esse equilíbrio de formação pode ser alterado dependendo dos reagentes utilizados, além de minimizar eventuais desvios causados por outras espécies presentes.

Para a formação de moléculas diatômicas existe ainda a necessidade de a molécula formada apresentar estabilidade e possuir transições que possam fornecer sensibilidade suficiente. De acordo com Welz et al., [156] o uso de moléculas diatômicas em determinações deve apresentar uma força de ligação superior a  $500 \text{ kJ mol}^{-1}$ , somente em casos específicos são empregadas outras moléculas.

Resano et al., [98] afirma que a formação da molécula de NO a partir de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  é muito diferente, potencialmente permitindo a determinação de forma separada de ambas as espécies e que, as abordagens utilizadas na especiação por HR-CS MAS necessitam de diferentes estratégias de preparo e separação das amostras. Desta forma, é possível que a utilização de fase extratora adequada possa permitir a extração e pré-concentração seletiva de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  ou ainda, permitir a separação/retirada de interferentes presentes na matriz para que os analitos permaneçam em solução e possam ser quantificados de forma satisfatória. Para avaliar melhor o comportamento relacionado aos íons metálicos ligantes nas espécies de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , escolheu-se estudar as temperaturas de pirólise e vaporização da molécula de NO formada a partir de diferentes sais de metais dessas espécies.

### 6.3 OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO PARA DIFERENTES SAIS DE $\text{NO}_3^-$ E $\text{NO}_2^-$

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência causada pelo contra-íon do sal usado na formação da molécula de NO em cada composto. A investigação iniciou-se a partir das curvas de pirólise e vaporização, que foram realizadas comparando o uso dos sais de nitrato de Al, Cr,  $\text{NH}_4^+$ , Na, K, Rb, Ba, Sr, Ca, Pb, Mn, Mg, Li e Cs e nitrito de sódio. Para essa avaliação, 20  $\mu\text{L}$  de soluções com concentração de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N foram injetadas no tubo de grafite. Os sais de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  não apresentaram sinais analíticos. As curvas de pirólise obtidas são apresentadas na Figura 22.

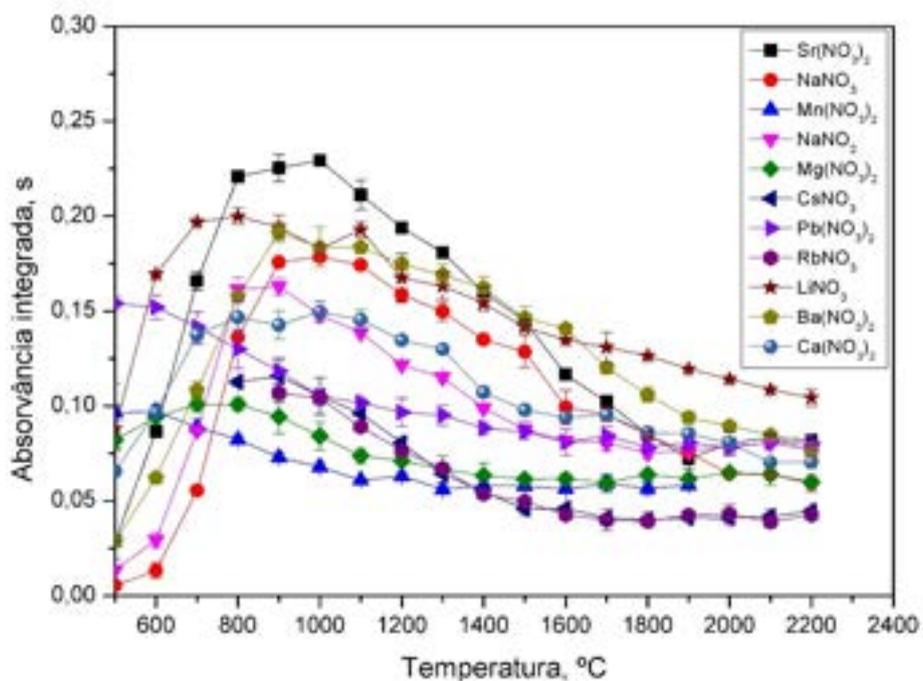


**Figura 22.** Curvas de pirólise para soluções de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N na forma de sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Comprimento de onda 215,360 nm. Volume injetado 20  $\mu\text{L}$ . Sem uso de modificadores químicos.  $T_{\text{pir}} 300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

A avaliação das curvas de pirólise para os sais formadores da molécula de NO empregados nesse estudo mostra um comportamento bastante diferenciado entre cada um. Sais de Na e Ba conferem à molécula de NO maior intensidade de sinal e estabilidade em temperaturas de pirólise mais elevadas. Para sais de Li, Sr e Na a intensidade de sinal é maior em temperaturas menores

(até 500 °C). Dentre os sais estudados, os sais  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NaNO}_3$  se sobressaem frente aos demais avaliados. Para  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  é possível obter um sinal analítico com maior intensidade em temperaturas até 300 °C. Já para  $\text{NaNO}_3$  é possível obter um sinal analítico até 600 °C com uma redução de 27,5% comparada à de 300 °C. Essas temperaturas são consideravelmente maiores que as reportadas na literatura [101, 103]. Nota-se ainda que sais de Mn, Mg e Pb são péssimos formadores da molécula de NO, apresentando uma intensidade muito inferior e se decompondo rapidamente em temperaturas baixas. Além disso, os sais de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  não apresentaram sinais analíticos. Uma possível explicação está relacionada a hidrólise que ocorre em meio aquoso e pela baixa energia de ligação associada à essas espécies. Isso faz com que o nitrato seja liberado em solução e ao ser submetido ao aquecimento no forno de grafite forme, em temperaturas inferiores a 300 °C, a molécula de NO.

Para as curvas de vaporização, o perfil observado em relação a cada sal empregado foi semelhante ao que ocorre para a pirólise. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para as curvas de vaporização.



**Figura 23.** Curvas de vaporização para soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N na forma de sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Comprimento de onda  $215,360 \text{ nm}$ . Volume injetado  $20 \text{ }\mu\text{L}$ . Sem uso de modificadores químicos.  $T_{\text{pir}} 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para Cs a faixa de temperatura foi de  $800$  a  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  e Rb de  $900$  a  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pode-se observar mais uma vez que o  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  proporciona uma melhora na intensidade do sinal analítico em temperaturas entre  $800$  e  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido pelos sais de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{LiNO}_3$ . Para os sais de Na, Li, Ba, Sr e Ca o que se observa é uma maior formação da molécula logo no início, em uma faixa de temperatura entre  $800$  e  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esses resultados estão de acordo com o reportado na literatura [103].

É possível notar a diferença na vaporização dos sais, sendo que alguns apresentam um perfil inicialmente menos intenso e se mantém até o final da avaliação (Mn, Mg, Cs, Pb e Rb). Para  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  não foi observada a formação da molécula de NO em todas as temperaturas avaliadas. Segundo Huang et al., [46] os metais capazes de hidrolisar e formar ácidos em solução, como Al, Cr, Cu, Fe e Mn são fortes interferentes e reduzem a formação da molécula de NO [46, 103]. Esses resultados demonstram a influência significativa dos contra-íons na formação da molécula de NO para as espécies de N ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ). Além disso, o sal de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  também não foi capaz de reter e formar a molécula de NO, como mencionado anteriormente, ocorre a hidrólise

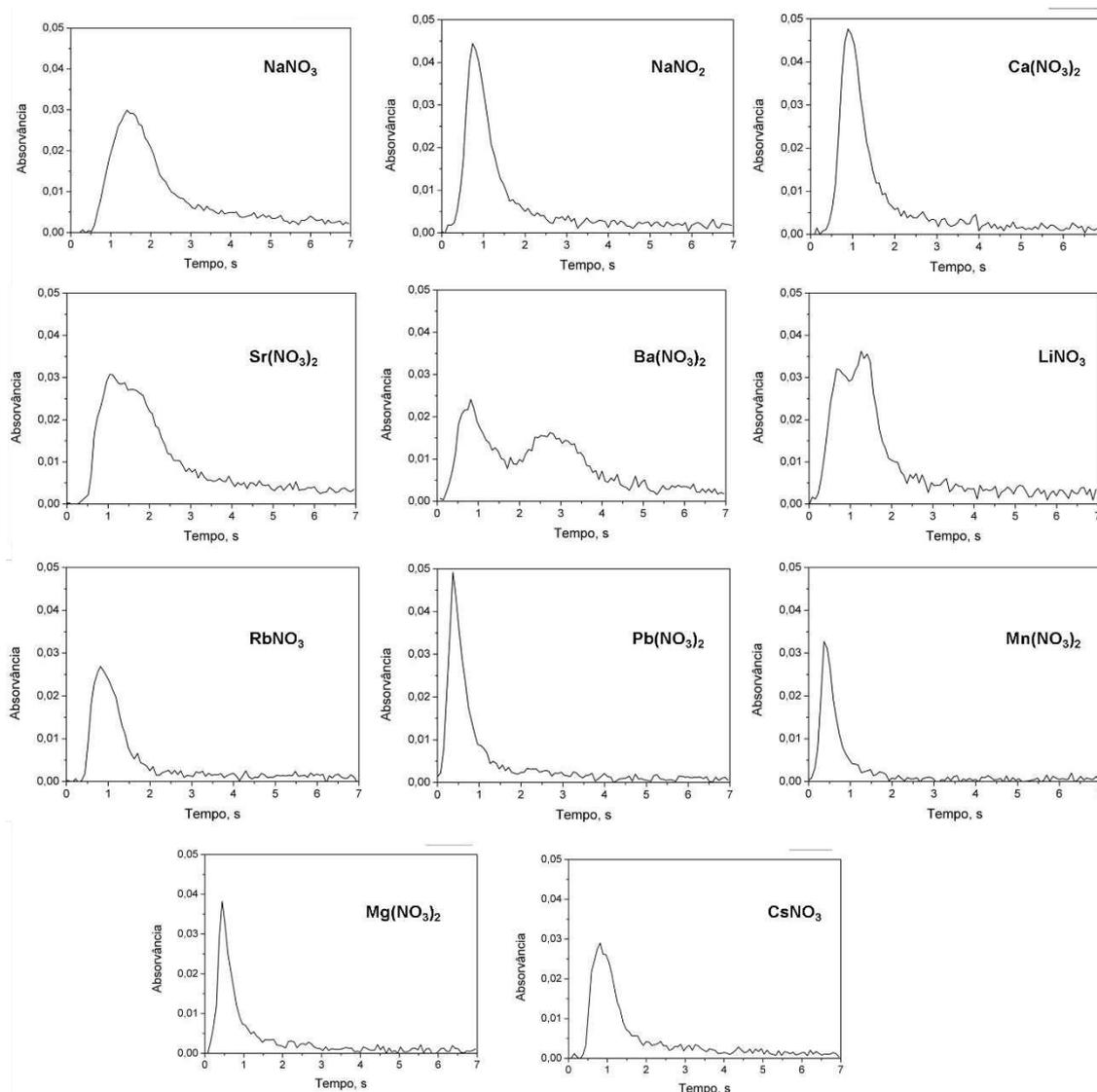
desse sal e conseqüentemente a liberaçãõ de  $\text{NO}_3^-$  em soluçãõ. Na ausênciã de um contra-íõ metálico adequãdo, a formaçãõ da moléculã de NO ocorre em temperaturas inferiores aos 300 °C utilizados na etapa de pirólise, o que confirma a influênciã do contra-íõ na formaçãõ da moléculã.

Segundo Gouvêã et al., [44] ao realizar a especiaçãõ de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  e p-nitrofenol para a formaçãõ da moléculã de NO atravéõ da geraçãõ de vapor, os autores observaram também a influênciã do meio ácidõ (HCl 3 mol  $\text{L}^{-1}$  e ácidõ ascórbico 3,5% m/v), sendo que a adiçãõ dessas soluções promove a formaçãõ da moléculã. Brandãõ et al., [101] também relatou a protonaçãõ do íõ  $\text{NO}_2^-$  e reduçãõ a NO para meio ácidõ (pH < 2). Portanto, é de se esperar que em meio mais ácidõ ou na presençã de metais passíveis de hidrólise ocorra a perda por volatilizaçãõ da moléculã de NO. Além dos metais hidrolisáveis, Mn, Mg, Cs, Pb e Rb podem vir a contribuir para a reduçãõ da formaçãõ da moléculã dependendo da concentraçãõ na matriz, atravéõ da alteraçãõ do meio reacional pela a presençã de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , responsável pela formaçãõ da moléculã de NO em temperaturas inferiores a 300 °C.

De acordo com Brandãõ et al., [103] para  $\text{NO}_3^-$  os contra-íõõs de Cu, K, Ni e Zn não apresentaram interferênciã até a razãõ 1:100 em massa e Mn e Ni até a razãõ 1:10. Para  $\text{NO}_2^-$  os contra-íõõs de Cu, K, Ni e Zn não interferiram até a razãõ de 1:100 e, Mn na razãõ de até 1:10. Ânions também foram avaliãdos, sendo que  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  não interferiram em  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  até a razãõ de 1:100. Além desses, os autores avaliãram a interferênciã por ácidõs húmicos e fúlvicos, não sendo observãda até a razãõ de 1:10. A salinidade também foi avaliãda, para uma soluçãõ 10 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , a faixa de 1 a 5% (m/v) não apresentou interferênciã. Pode-se notar que Ni interferiu na formaçãõ da moléculã de NO a partir de  $\text{NO}_2^-$  mais do que a formãda atravéõ de  $\text{NO}_3^-$ . Ou seja, a liberaçãõ/retençãõ da moléculã de NO depende do contra-íõ, pH do meio, temperaturas de pirólise e vaporizaçãõ e, também, da concentraçãõ de cada espécie. Após a avaliaçãõ das temperaturas de pirólise e vaporizaçãõ para a formaçãõ da moléculã de NO atravéõ de diferentes sais e para um melhor entendimento da influênciã desses, foi realizada uma avaliaçãõ do perfil 2D do sinal gerãdo a partir destes.

#### 6.4 AVALIAÇÃO DO PERFIL 2D FORMADO PARA A MOLÉCULA DE NO COM DIFERENTES SAIS DE $\text{NO}_3^-$

O objetivo do presente estudo visou avaliar o perfil de formação da molécula de NO em decorrência do uso de diferentes sais de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Sais de  $\text{NO}_3^-$  de Na, Rb, Ba, Sr, Ca, Pb, Mn, Mg, Li e Cs e  $\text{NaNO}_2$  foram comparados. Para a avaliação, 20  $\mu\text{L}$  de soluções de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N foram injetadas separadamente nas mesmas condições de temperaturas de pirólise e vaporização de 300 °C e 1100 °C, respectivamente. Os espectros 2D da molécula de NO formados a partir de cada sal são apresentados na Figura 24.



**Figura 24.** Perfil 2D dos espectros da molécula NO no comprimento de onda 215,360 nm para 20  $\mu\text{L}$  de soluções de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de N na forma de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  e  $\text{CsNO}_3$ .  $T_{\text{pir}} 300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{vap}} 1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Sem uso de modificadores químicos.

Pode-se inferir, a partir dos resultados obtidos para os sais, que a formação da molécula de NO difere significativamente para cada espécie de metal associada ao ânion. Para os sais de  $\text{NO}_3^-$  de Na, Rb, Sr, Ca, Pb, Mn, Mg e Cs e  $\text{NO}_2^-$  de Na, observou-se a formação de um único pico de maior ou menor intensidade relativa, com tempo de saída de até 2 s. No entanto, o perfil para os sais de Ba e Li apresentam um comportamento diferente. O perfil formado para esses sais mostra que são formados dois picos, resultando em dois máximos mais distintos de absorvância. Isso foi observado em outras temperaturas

avaliadas na vaporização, sendo descartada inicialmente uma variação na temperatura do tubo de grafite ou devido à rampa de aquecimento.

Percebe-se que a vaporização e formação da molécula pode ser influenciada devido às interações dos contra-íons. Isso demonstra que a presença de um cátion em excesso como o  $Ba^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$  irá alterar a perspectiva de formação dessa molécula podendo induzir a erros. Além desses, os cátions de  $Cr^{3+}$  ou  $Al^{3+}$  poderiam suprimir por completo a formação da molécula também quando em excesso. A padronização na formação da molécula de NO pode contribuir para que não ocorram discrepâncias nesse sentido. A utilização de soluções de  $Sr^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  seria uma possibilidade. No entanto, nesses casos o que se observa é o uso de grandes quantidades (em excesso) dessas espécies em solução e, em decorrência disso novos problemas podem ser adicionados às análises por AAS. Um problema associado ao uso de excesso de reagentes no forno na formação de moléculas está na deposição de óxidos nas paredes internas do tubo, forno de grafite e janelas de quartzo os quais são responsáveis por contaminações e redução de sinal analítico [96].

Entretanto, para que isso seja possível, seria necessário a seleção de um único cátion para a formação da molécula de NO a partir do  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$ . Nesse sentido a DPX tende a contribuir de forma expressiva, uma vez que a utilização desse método de extração e pré-concentração pode ser empregada para extrair somente os ânions presentes na matriz de amostra. Posteriormente, pode-se utilizar de uma solução (de NaCl p.ex.) na etapa de dessorção a fim de permitir que os analitos estejam nas mesmas condições reacionais e, a formação da molécula no tubo de grafite possa ser obtida com maior intensidade de sinal e temperatura de pirólise. Consequentemente, valores para os limites de detecção e quantificação para a molécula de NO poderiam ser melhorados.

A avaliação da influência dos contra-íons mostra que a presença de diferentes metais em solução pode afetar de forma considerável a formação da molécula de NO. Alguns apresentam influências tão significativas que podem ser considerados como interferentes quando presentes em altas concentrações. Isso torna necessária uma avaliação prévia da presença desses elementos para evitar resultados errôneos. Outra observação que pode ser feita é que alguns contra-íons parecem atuar como modificadores químicos, favorecendo a formação da molécula e melhorando sua estabilidade térmica, como já foi

sugerido na literatura [155, 157]. A aplicação da DPX para seleção de ânions pode ser obtida através do uso de fases extratoras adequadas. Na literatura são descritas fases como o polipirrol, sorvente de troca aniônica fraca (WAX) que possui amina secundária e sorvente de troca aniônica forte (SAX) amina quaternária, ambas em uma estrutura principal de estireno divinil benzeno como as principais fases empregadas para extração de espécies aniônicas [131-136]. Além disso, a extração utilizando DPX pode ser ainda mais vantajosa quando aplicada em matrizes que contenham materiais sólidos e compostos oleosos. Isso porque permite que esses materiais sejam retidos fisicamente no filtro, liberando os analitos apenas com a utilização de uma solução apropriada.

Em relação ao desenvolvimento do método de extração e pré-concentração por DPX para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , alguns motivos levaram a suspensão do trabalho, dentre eles estão a pandemia de Covid-19, período que impossibilitou a execução de análises. Mas, além disso, no período em desenvolvimento, o equipamento utilizado para as análises (ContrAA 700) apresentou diversos problemas técnicos, deixando inclusive de funcionar. Como a determinação dessas espécies aniônicas exige comprimentos de onda relativamente menores, próximos ao UV, notou-se que as lâmpadas disponíveis à época para a execução do trabalho não tinham intensidade luminosa suficiente para atender à necessidade, fazendo com que o próprio software do equipamento impedisse as análises. Somente mais recentemente fora adquirida uma nova lâmpada. Desta forma, devido aos resultados promissores adquiridos para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , pode-se a partir desses, dar continuidade no desenvolvimento do método e ampliar os estudos associando a metodologia de DPX para a determinação dessas espécies aniônicas e moleculares. Possibilitando assim o uso da DPX na especiação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  a partir de diferentes fases extratoras ou pelo uso de uma fase extratora adequada para extração das espécies. Até o momento não foram reportados trabalhos utilizando a DPX como método de extração e pré-concentração para ânions, ficando limitado à poucos trabalhos para determinação de metais na técnica de HR-CS AAS, como mencionado anteriormente.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta Tese foram demonstrados os princípios e aplicações de um novo método de preparo de amostras, utilizando extração e pré-concentração com ponteiras descartáveis (DPX), para posterior determinação de Yb e, também, a possibilidade de aplicação para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , em amostras com complexidades distintas, com posterior determinação pela técnica de HR-CS GF AAS ou MAS. A utilização do método de preparo de amostra por DPX foi proposto com sucesso para reduzir possíveis interferentes das matrizes, possibilitar a extração, pré-concentração e seleção prévia de Yb para posterior quantificação, evitando o uso de grandes quantidades de reagentes e materiais, longos períodos de tempo no preparo e elevados custos operacionais.

O uso da DPX como método de extração e pré-concentração de metais é algo novo, estando nos seus primeiros passos de desenvolvimento. O método proposto foi avaliado por diferentes estratégias estatísticas em todas as suas etapas e mostrou-se de grande valor, podendo agora ser aplicado a novos analitos e matrizes.

Em relação às abordagens utilizadas no método por DPX, pode-se ainda melhorar com a aplicação de novas fases extratoras, estudo de otimizações, seleção de analitos e, ainda, o uso de sistemas automatizados com suporte multicanal.

A aplicação do método para os analitos  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  necessita de mais estudos e otimizações para seu completo desenvolvimento. Os resultados obtidos para o segundo capítulo dessa tese mostraram que ocorre uma diferenciação na formação da molécula de NO a partir dos cátions e determinação por HR-CS MAS. Portanto, novos estudos aplicando fases extratoras seletivas para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  podem contribuir significativamente para esse desenvolvimento, tornando o método e a técnica ainda mais robustos.

O uso de fases extratoras voltadas para os ânions deve reduzir ou eliminar desvios causados pelos metais que retêm ambas as espécies aniônicas na etapa de formação da molécula de NO. A utilização de uma solução de dessorção única para os analitos pode promover a obtenção de sinais analíticos com maior intensidade, maiores temperaturas de pirólise e vaporização, melhorando os

LOD e LOQ, além de proporcionar uma padronização na análise desses íons de grande importância para a saúde humana e meio ambiente.

A aplicação de estratégias estatísticas no desenvolvimento do método para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  se faz de grande importância também para a melhoria do mesmo de forma geral. Possibilitando inferir as melhores condições operacionais, de extração, pré-concentração e quantificação dos analitos.

Além disso, o método de preparo de amostras por DPX não foi relatado para ânions com posterior determinação molecular. Isso mostra, mais uma vez, as diversas possibilidades que se pode obter com esse método quando aplicado.

Desta forma, espera-se que essa tese seja utilizada como um guia inicial para posteriores desenvolvimentos nessa área tão promissora.

## 8 CONCLUSÕES

O uso de extração com ponteiras descartáveis e fase extratora de cortiça aplicado a determinação de Yb pela técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua mostrou-se eficiente no desenvolvimento do método proposto. Alíquotas de 700  $\mu\text{L}$  de amostras sem diluição foram usadas nas determinações, comprovando que o método pode ser aplicado diretamente em amostras de alta complexidade como a água residual. Além disso, para outras amostras o método por DPX pode ser aplicado utilizando diluições simples.

A otimização do método por DPX foi cuidadosamente executada com o emprego de métodos estatísticos essenciais para a obtenção dos resultados de forma adequada. Os planejamentos aplicados demonstraram a viabilidade do uso de cortiça como fase extratora e de soluções ácidas em baixo volume para a etapa de dessorção (300  $\mu\text{L}$ ), o que contribui para um método mais amigável ao meio ambiente.

O uso da DPX facilitou o preparo de amostra, reduzindo etapas laboriosas, tempo, reagentes e custos, que muitas vezes estão associados a outros métodos. Além disso, possibilitou a determinação de Yb por HR-CS GF AAS em concentrações cerca de duas ordens de grandeza inferiores as reportadas na literatura, obtendo LOD de 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LOQ de 0,03  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Yb. Sua aplicação em matrizes ambientais e resíduos da indústria petroquímica demonstra robustez, com recuperações satisfatórias de forma geral.

Todas as avaliações foram realizadas com o emprego de padrões e materiais de referência certificados e com o uso de técnicas auxiliares para comparação. Dentre os resultados obtidos não foram observadas diferenças significativas (nível de confiança de 95%) com nenhum dos materiais de referência ou mesmo com o método de comparação. Outro fator importante é a utilização de calibração externa, com padrões aquosos para a aquisição das curvas de calibração e quantificação de Yb em amostras de alta complexidade. O uso de padrão aquoso confere maior rapidez no preparado e é mais econômico quando comparado à outras metodologias que utilizam CRM e materiais sólidos para calibração. Por fim, conclui-se que o método DPX-cortiça

associado a HR-CS GF AAS é adequado e se mostra eficiente na determinação de Yb em amostras complexas através do monitoramento da sua linha espectral.

O desenvolvimento do método para determinação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  necessita ainda de mais estudos. Entretanto, os resultados obtidos até o momento demonstram um grande potencial. O estudo das temperaturas de pirólise e vaporização resultou em um ganho de estabilidade térmica, quando comparado com a literatura. Já a avaliação dos contra-íons mostra a influência dos diferentes metais na formação da molécula e sugere a possibilidade de aplicação da DPX para extração e pré-concentração dessas espécies com possibilidade de redução de interferentes, melhoria dos LOD e LOQ e a possibilidade de extrações seletivas de cada espécie. Essas observações demonstram que o presente trabalho representa uma importante contribuição na análise desses analitos via HR-CS GF MAS e DPX uma vez que não foram reportados na literatura e possibilitam o desenvolvimento nessa área.

## 9 TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO DE DOUTORADO

1. ELGAMAL, V. G. S.; **BETIOLO; D. M.**; MARANHÃO, T. A. Determinação de metais em utensílios culinários made in China por ICP-MS. 19º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica e 7º CIAQA – Congresso Iberoamericano de Química Analítica, p. 456–462, 2018.
2. **BETIOLO, D. M.**; CADORIM, H. R.; MARANHÃO, T. A.; CARASEK DA ROCHA, E. Application of Disposable Pipette Extraction for Determination of Yb by High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Lanthanum as a Chemical Modifier. J. Braz. Chem. Soc., v. 00, p. 1-13, 2023.
3. **BETIOLO, D. M.**; CADORIM, H. R.; MARANHÃO, T. A.; CARASEK, E. R. Application of disposable pipette extraction for determination of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and ion chromatography in residual samples from the petrochemical industry. (Em desenvolvimento).

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BP. (2021). Statistical Review of World Energy. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. Acesso em: 12/03/2022.
- [2] Jafarinejad, S., 7 - Solid-Waste Management in the Petroleum Industry, S. Jafarinejad (Ed.) Petroleum Waste Treatment and Pollution Control, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 269-345.
- [3] Islam, B., Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review, 2015, pp.
- [4] Guimarães, A. V., Chiavone-Filho, O., Nascimento, C., Teixeira, A. C., Normando de Souza Melo, H., Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo, 2016, pp. 265-274.
- [5] Gottikh, R. P., Pisotsky, B. I. and Zhuravlev, D. Z. Geochemical properties of oils in different regions and potential source metals contained in oil. *Doklady Earth Sciences*. 422 (2008) 1084-1088. 10.1134/s1028334x08070180
- [6] Ma, Z., Gao, N., Xie, L. and Li, A. Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 105 (2014) 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.003>
- [7] Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., Elkilani, A., Chapter 17 - Environmental Aspects in Refining, M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani (Eds.) *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 423-455.
- [8] Hu, G., Li, J. and Zeng, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 261 (2013) 470-490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
- [9] Fisher, A. and Kara, D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Analytica Chimica Acta*. 935 (2016) 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
- [10] Gorbatenko, A. A. and Revina, E. I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorganic Materials*. 51 (2015) 1375-1388. 10.1134/s0020168515140058
- [11] Innocenzi, V., Ferella, F., De Michelis, I. and Vegliò, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 24 (2015) 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.014>
- [12] Silva, J. S. A., Maranhão, T. d. A., Oliveira, F. J. S. d., Curtius, A. J. and Frescura, V. L. A. Determination of rare earth elements in spent catalyst samples from oil refinery by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 25(6) (2014) 1062-1070.
- [13] Nakada, R., Takahashi, Y., Zheng, G. D., Yamamoto, Y. and Shimizu, H. Abundances of rare earth elements in crude oils and their partitions in water. *Geochem. J.* 44 (2010) 411-418.
- [14] Ivanov, K. S., Fedorov, Y. N., Petrov, L. A. and Shishmakov, A. B. The nature of biomarkers in oils. *Doklady Earth Sciences*. 432 (2010) 626-630. 10.1134/S1028334X1005017X
- [15] Akinlua, A., Torto, N. and Ajayi, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel*. 87 (2008) 1469-1477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.09.004>

- [16] Gottikh, R. P., Vinokurov, S. F. and Pisotskii, B. I. Rare-earth elements as geochemical criteria of endogenous sources of microelements contained in oil. *Doklady Earth Sciences*. 425 (2009) 325-329. 10.1134/s1028334x09020342
- [17] Zhang, L., Zhao, Y., Jin, Z., Bai, G. and Yang, L. Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements in Petroleum and Their Responses to Mantle-Derived Fluid: An Example from the Dongying Depression, East China. *Energy Exploration & Exploitation*. 27 (2009) 47-68. 10.1260/014459809788708200
- [18] Yasnygina, T. A., Malykh, Y. M., Rasskazov, S. V., Primina, S. P., Zemskaya, T. I. and Khlystov, O. M. The ICP-MS determination of rare earths and other metals in Baikal crude oil: Comparison with crude oils in Siberia and the Russian Far East. *Doklady Earth Sciences*. 411 (2006) 1237-1240. 10.1134/S1028334X06080174
- [19] Duyck, C., Miekeley, N., Porto da Silveira, C. L. and Szatmari, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 57 (2002) 1979-1990. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00171-4)
- [20] Folgueras, M. B., Alonso, M. and Fernández, F. J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*. 192 (2017) 128-139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.019>
- [21] Roth, E., Bank, T., Howard, B. and Granite, E. Rare Earth Elements in Alberta Oil Sand Process Streams. *Energy & Fuels*. 31 (2017) 4714-4720. 10.1021/acs.energyfuels.6b03184
- [22] Nakada, R., Waseda, A., Okumura, F. and Takahashi, Y. Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: From humic substances to crude oil. *Chemical Geology*. 420 (2016) 231-239. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.021>
- [23] Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A. and Sitko, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26 (2011) 2373-2390. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>
- [24] Wysocka, I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta*. 221 (2021) 121636. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121636>
- [25] Silachyov, I. Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 310 (2016) 573-582. 10.1007/s10967-016-4903-5
- [26] Silva, J. S., Schneider Henn, A., Dressler, V. L., Mello, P. A. and Flores, E. M. M. Feasibility of Rare Earth Element Determination in Low Concentration in Crude Oil: Direct Sampling Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 90 (2018) 7064-7071. 10.1021/acs.analchem.8b01460
- [27] Zybinsky, A. M., Kolotov, V. P., Karandashev, V. K. and Kordyukov, S. V. Determination of Rare-Earth and Accompanying Elements in Niobium-Rare-Earth Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Model Calibration and a Mathematical Approach for Resolving Spectral Interferences. *Journal of Analytical Chemistry*. 74 (2019) 213-225. 10.1134/s1061934819030146

- [28] Nakayama, K., Nakamura, T., X-ray Fluorescence Analysis of Rare Earth Elements in Rocks Using Low Dilution Glass Beads, 2005.
- [29] Tsakanika, L. V., Ochsenkühn-Petropoulou, M. T. and Mendrinos, L. N. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 379 (2004) 796-802. [10.1007/s00216-004-2667-1](https://doi.org/10.1007/s00216-004-2667-1)
- [30] Kulkarni, P., Chellam, S. and Mittlefehldt, D. W. Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 581 (2007) 247-259. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.035>
- [31] Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R. and Grotti, M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples. *Analytica Chimica Acta*. 678 (2010) 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.07.036>
- [32] Bulska, E., Danko, B., Dybczyński, R. S., Krata, A., Kulisa, K., Samczyński, Z. and Wojciechowski, M. Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials. *Talanta*. 97 (2012) 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.035>
- [33] Druzian, G. T., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A. and Flores, E. M. M. Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 31 (2016) 1185-1191. [10.1039/C6JA00050A](https://doi.org/10.1039/C6JA00050A)
- [34] Ramos, J. C. and Borges, D. L. G. Simultaneous determination of six rare earth elements in geological and spent catalyst samples using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 32 (2017) 1893-1904. <https://doi.org/10.1039/C7JA00153C>
- [35] Wiethan, B. A., Nascimento, P. C., Colim, A. N., Guarda, A. F., Adolfo, F. R., da Rosa, M. B., de Carvalho, L. M. and Bohrer, D. Determination of Rare Earth Elements in Natural Water Samples by Rapid Sequential High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS FAAS) and inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). *Analytical Letters*. 52 (2019) 2057-2068. [10.1080/00032719.2019.1593430](https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1593430)
- [36] Rao, T. P., Biju, V. M. N., Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples, 2000.
- [37] Ganjali, M. R., Gupta, V. K., Faridbod, F., Norouzi, P., Chapter 6 - Spectrometric Determination of Lanthanides Series, M. R. Ganjali, V. K. Gupta, F. Faridbod, P. Norouzi (Eds.) *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 209-358.
- [38] Biju, V. M., Rao, T. P., FAAS determination of selected rare earth elements coupled with multielement solid phase extractive preconcentration, 2005
- [39] V. Sheina, T., Belikov, K., Bryleva, E., Grebenyuk, N., Determination of basic components in single crystals of Li-, B-, Sr-, La-, and Ga-based oxide compounds by atomic emission spectrometry, 2012
- [40] Gupta, S. K., Thulasidas, S. K., Purohit, P. J., Goyal, N., Godbole, S. V., Influence of Uranium and Plutonium on the atomization of lanthanides (Eu, Dy) using GFAAS: Correlation of data by reaction mechanism, 2014.

- [41] Silva, J. C. J., Garcia, E. E., Nogueira, A. R. A. and Nóbrega, J. A. Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 55 (2001) 847-854. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00518-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00518-5)
- [42] Aghabalazadeh, S., Ganjali, M. R. and Norouzi, P. Application of experimental design for optimization of erbium determination by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry using lanthanum as a chemical modifier. *Spectroscopy Letters*. 49 (2016) 491-497. <https://doi.org/10.1080/00387010.2016.1208250>
- [43] Resano, M., Aramendía, M. and Belarra, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 29 (2014) 2229-2250. 10.1039/C4JA00176A
- [44] Gouvêa, L. F. C., Moreira, A. J., Freschi, C. D. and Freschi, G. P. G. Speciation of nitrite, nitrate and p-nitrophenol by photochemical vapor generation of NO using High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*. 70 (2018) 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.04.003>
- [45] Singh, P., Singh, M. K., Beg, Y. R. and Nishad, G. R. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. *Talanta*. 191 (2019) 364-381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.028>
- [46] Huang, M.-D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Welz, B. and Ferreira, H. S. High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of nitrogen monoxide and its application for the determination of nitrate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25 (2010) 163-168. 10.1039/B916732C
- [47] Jafarinejad, S., 2 - Pollutions and Wastes From the Petroleum Industry, S. Jafarinejad (Ed.) *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 19-83.
- [48] Jafarinejad, S., 6 - Treatment of Oily Wastewater, S. Jafarinejad (Ed.) *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 185-267.
- [49] Resolução CONAMA Nº 430 de 13/05/2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 26/02/2023.
- [50] Janda, K., 6.13 - PETROLEUM PRODUCTS, M. Falkiewicz-Dulik, K. Janda, G. Wypych (Eds.) *Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization (Second Edition)*, ChemTec Publishing, 2015, pp. 257-375.
- [51] Narayan Thorat, B. and Kumar Sonwani, R. Current technologies and future perspectives for the treatment of complex petroleum refinery wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 355 (2022) 127263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127263>
- [52] WHO. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Disponível em: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf?jsessionid=33338832271E8A4171DBB2E605117773?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?jsessionid=33338832271E8A4171DBB2E605117773?sequence=1) Acessado em: 05 de maio de 2019.
- [53] WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Disponível em: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf?sequence=1) Acessado em: 05 de maio de 2019.

- [54] Raessler, M. and Hilke, I. Ion-Chromatographic Determination of Low Concentrations of Nitrate in Solutions of High Salinity. *Microchimica Acta*. 154 (2006) 27-29.
- [55] Lopez-Moreno, C., Perez, I. V. and Urbano, A. M. Development and validation of an ionic chromatography method for the determination of nitrate, nitrite and chloride in meat. *Food Chemistry*. 194 (2016) 687-694. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.017>
- [56] Bianco Junior, A., Daguer, H. and Kindlein, L. Baseline sodium nitrate and nitrite concentrations in fresh and processed meats. *Journal of Food Composition and Analysis*. 105 (2022) 104227. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104227>
- [57] Wardak, C. Solid Contact Nitrate Ion-Selective Electrode Based on Ionic Liquid with Stable and Reproducible Potential. *Electroanalysis*. 26 (2014) 864-872.
- [58] García-Robledo, E., Corzo, A. and Papaspyrou, S. A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes. *Marine Chemistry*. 162 (2014) 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.03.002>
- [59] Romitelli, F., Santini, S. A., Chierici, E., Pitocco, D., Tavazzi, B., Amorini, A. M., Lazzarino, G. and Di Stasio, E. Comparison of nitrite/nitrate concentration in human plasma and serum samples measured by the enzymatic batch Griess assay, ion-pairing HPLC and ion-trap GC-MS: The importance of a correct removal of proteins in the Griess assay. *Journal of Chromatography B*. 851 (2007) 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.02.003>
- [60] Dutriez, T., Borrás, J., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Bertoincini, F. and Hennion, M.-C. Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1218 (2011) 3190-3199. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.056>
- [61] Liu, J.-M., Liu, C.-C., Fang, G.-Z. and Wang, S. Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques. *RSC Advances*. 5 (2015) 58713-58726. [10.1039/C5RA10348G](https://doi.org/10.1039/C5RA10348G)
- [62] Liu, J.-M., Liu, C.-C., Fang, G.-Z., Wang, S., Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques, *RSC Advances* 5 (2015) 58713-58726.
- [63] Moorcroft, M. J., Davis, J. and Compton, R. G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*. 54 (2001) 785-803. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00323-X)
- [64] Pavlova, A. I., Dobrev, D. S. and Ivanova, P. G. Determination of total nitrogen content by different approaches in petroleum matrices. *Fuel*. 88 (2009) 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.009>
- [65] Nadkarni, R. A. Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants. West Conshohocken: ASTM International. (2007)
- [66] Kumamaru, T., Tao, E., Okamoto, N. and Yamamoto, Y. A new method for the determination of nitrate ions by atomic absorption spectrophotometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1965) 2204-2204.
- [67] Yamamoto, Y., Kumamaru, T., Hayashi, Y. and Otani, Y. Atomic absorptiometric determination of nitrate ion by solvent extraction of the ion-pair of bis-(neocuproine)copper(I) nitrate. *Bunseki Kagaku*. 18 (1969) 359-363.

- [68] Houser, M. E. and Fauth, M. I. Indirect determination of nitrate, nitrite, and nitro groups by atomic absorption spectrophotometry. *Microchemical Journal*. 15 (1970) 399-408. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(70\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0026-265X(70)90125-6)
- [69] Hassan, S. S. M. New atomic-absorption spectrometric, potentiometric and polarographic methods for the determination of nitrates. *Talanta*. 28 (1981) 89-93. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(81\)80151-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(81)80151-8)
- [70] Anwar, J. and Haque, T. Indirect atomic absorption spectrophotometric method for the determination of nitrate. *J. Chem. Soc. Pak.* 7 (1985) 209-213.
- [71] Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Taheri, A. and Homayoonfard, M. Indirect Determination of Nitrite by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Lead(IV) Dioxide Oxidant Microcolumn. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 27 (2006) 10.5012/bkcs.2006.27.6.875
- [72] Gallego, M., Silva, M. and Valcarcel, M. Determination of nitrate and nitrite by continuous liquid-liquid extraction with a flow-injection atomic-absorption detection system. *Fresen. Z. Anal. Chem.* 323 (1986) 50-53.
- [73] Alonso, E. V., Cordero, M. T. S., Torres, M. P. C., Torres, A. G. and Pavon, J. M. C. Indirect determination of nitrate by electrothermal atomic absorption spectrometry using an on-line cadmium microcolumn. *Analyst*. 123 (1998) 1561-1564.
- [74] Welz, B., Borges, D. L. G., Lepri, F. G., Vale, M. G. R. and Heitmann, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 62 (2007) 873-883. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.009>
- [75] Welz, B., Vale, M. G. R., Pereira, É. R., Castilho, I. N. B. and Dessuy, M. B. Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects - a critical review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 25 (2014) 799-821.
- [76] Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M. C., Oliveira, M. L. and Garcia, R. L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 100 (2018) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>
- [77] Butcher, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. *Analytica Chimica Acta*. 804 (2013) 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.056>
- [78] Cadornim, H. R., Pereira, É. R., Carasek, E., Welz, B. and de Andrade, J. B. Determination of sulfur in crude oil using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the SnS molecule in a graphite furnace. *Talanta*. 146 (2016) 203-208. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.088>
- [79] Aramendía, M., Resano, M. and Vanhaecke, F. Electrothermal vaporization–inductively coupled plasma–mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples: A critical review. *Analytica Chimica Acta*. 648 (2009) 23-44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.027>
- [80] Resano, M., Flórez, M. R. and García-Ruiz, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 88 (2013) 85-97. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.004>

- [81] Takeda, O., Uda, T. and Okabe, T. H. Chapter 2.9 - Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production. *Treatise on Process Metallurgy*. (2014) 995-1069. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00019-5>
- [82] Volynsky, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 53 (1998) 1607-1644. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00221-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00221-3)
- [83] Ganjali, M. R. and Norouzi, P. Application of experimental design for optimization of erbium determination by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry using lanthanum as a chemical modifier AU - Aghabalazadeh, Sajjad. *Spectroscopy Letters*. 49 (2016) 491-497. 10.1080/00387010.2016.1208250
- [84] Oliveira, S. S., Ribeiro, V. S., Almeida, T. S. and Araujo, R. G. O. Quantification of ytterbium in road dust applying slurry sampling and detection by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 171 (2020) 105938. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105938>
- [85] Machado, P. M., Morés, S., Pereira, É. R., Welz, B., Carasek, E. and de Andrade, J. B. Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 105 (2015) 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.001>
- [86] Akhdhar, A., Schneider, M., Orme, A., Schultes, L., Raab, A., Krupp, E. M., Benskin, J. P., Welz, B. and Feldmann, J. The use of high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR -MAS) for total fluorine determination in extractable organofluorines (EOF). *Talanta*. 209 (2020) 120466. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120466>
- [87] Guarda, A., Aramendía, M., Andrés, I., García-Ruiz, E., do Nascimento, P. C. and Resano, M. Determination of chlorine via the CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Talanta*. 162 (2017) 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.039>
- [88] Bechlin, M. A., Ferreira, E. C. and Gomes Neto, J. A. Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis. *Microchemical Journal*. 132 (2017) 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.019>
- [89] Medeiros, R. L. d. S., Souza, S. O., Araújo, R. G. O., da Silva, D. R. and Maranhão, T. d. A. Chlorine determination via MgCl molecule in environmental samples using high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Talanta*. 176 (2018) 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.026>
- [90] Machyňák, L., Čacho, F., Němeček, M. and Beinrohr, E. Determination of trace concentrations of chlorine in aqueous solutions by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 125 (2016) 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.10.006>
- [91] Cacho, F., Machynak, L., Nemecek, M. and Beinrohr, E. Determination of bromide in aqueous solutions via the TIBr molecule using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 144 (2018) 63-67. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.03.010>
- [92] de Gois, J. S., Van Malderen, S. J. M., Cadornim, H. R., Welz, B. and Vanhaecke, F. A comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry for the direct determination of bromine in polymers. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 132 (2017) 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.04.003>
- [93] Pereira, É. R., Castilho, I. N. B., Welz, B., Gois, J. S., Borges, D. L. G., Carasek, E. and de Andrade, J. B. Method development for the determination of bromine in coal using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 96 (2014) 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.001>
- [94] Schneider, M., Welz, B., Huang, M.-D., Becker-Ross, H., Okruss, M. and Carasek, E. Iodine determination by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry – A comparison between potential molecules. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.006>
- [95] Zanatta, M. B. T., Nakadi, F. V. and da Veiga, M. A. M. S. Cal and Srl molecules for iodine determination by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry: Greener molecules for practical application. Talanta. 179 (2018) 563-568. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.052>
- [96] Resano, M., Flórez, M.R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 401–412. <https://doi.org/10.1039/c2ja10322b>.
- [97] Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M.D., Okruss, M. Determination of non-metals *via* molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, J. Anal. At. Spectrom. 21 (2006) 1314–1320. <https://doi.org/10.1039/b607384k>.
- [98] Resano, M., Aramendía, M., Nakadi, F. V., García-Ruiz, E., Alvarez-Llamas, C., Bordel, N., Pisonero, J., Bolea-Fernández, E., Liu, T. and Vanhaecke, F. Breaking the boundaries in spectrometry. Molecular analysis with atomic spectrometric techniques. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 129 (2020) 115955. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115955>
- [99] Welz, B., Morés, S., Carasek, E., Vale, M. G. R., Okruss, M. and Becker-Ross, H. High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry—A Review. Applied Spectroscopy Reviews. 45 (2010) 327-354. 10.1080/05704928.2010.483669
- [100] Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley, 2005.
- [101] Bücker, S. and Acker, J. Spectrometric analysis of process etching solutions of the photovoltaic industry—Determination of HNO<sub>3</sub>, HF, and H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> using high-resolution continuum source absorption spectrometry of diatomic molecules and atoms. Talanta. 94 (2012) 335-341. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.052>

- [102] Brandao, G. C., Lima, D. C. and Ferreira, S. L. C. The chemical generation of NO for the determination of nitrite by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Talanta*. 98 (2012) 231-235. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.080>
- [103] Brandao, G. C., Matos, G. D., Pereira, R. N. and Ferreira, S. L. C. Development of a simple method for the determination of nitrite and nitrate in groundwater by high-resolution continuum source electrothermal molecular absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 806 (2014) 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.11.031>
- [104] Espinelli Junior, J. B. S., Tinoco, D. G. V. and Carapelli, R. Determination of total oxidized nitrogen in organic and conventional herbal infusions using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 149 (2018) 156-162. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.07.030>
- [105] Moreda-Piñeiro, J. and Moreda-Piñeiro, A. Recent advances in combining microextraction techniques for sample pre-treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 71 (2015) 265-274. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.025>
- [106] Augusto, F., Carasek, E., Silva, R. G. C., Rivellino, S. R., Batista, A. D. and Martendal, E. New sorbents for extraction and microextraction techniques. *Journal of Chromatography A*. 1217 (2010) 2533-2542. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.033>
- [107] Carasek, E., Morés, L. and Huelsmann, R. D. Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions. *Analytica Chimica Acta*. 1192 (2022) 339383. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339383>
- [108] Hidayah, N. N. and Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*. 121 (2018) 146-157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>
- [109] Hidayah, N. N. and Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*. 112 (2017) 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014>
- [110] Tunsu, C., Menard, Y., Eriksen, D. Ø., Ekberg, C. and Petranikova, M. Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems. *Journal of Cleaner Production*. 218 (2019) 425-437. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.312>
- [111] Karadas, C. and Kara, D. Preconcentration of rare earth elements using Amberlite XAD-4 modified with 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Water Air Soil Pollut.* 225 (2014) <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1972-3>
- [112] Depoi, F. d. S., Bentlin, F. R. S., Flores Ferrao, M. and Pozebon, D. Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides. *Anal. Methods*. 4 (2012) 2809-2814. <https://doi.org/10.1039/C2AY25375E>
- [113] Guo, X. Q., Tang, X. T., He, M., Chen, B. B., Nan, K., Zhang, Q. Y. and Hu, B. Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples. *RSC Advances*. 4 (2014) 19960-19969. <https://doi.org/10.1039/C4RA01576B>

- [114] Janski, R., Neouze, M. A. and Limbeck, A. Determination of rare earth elements in saline matrices using dispersed particle extraction and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28 (2014) 1329-1337.
- [115] Mozaner, B. D. C., Rabelo, A. M. N., Geraldo, C. E. and Spinosa, M. B. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. *Journal of Separation Science.* 39 (2016) 1168-1172. doi:10.1002/jssc.201500932
- [116] Jaison, j., Kumar, P., Telmore, V., Aggarwal, S., Electrospray ionisation mass spectrometric studies for the determination of palladium after pre-concentration by disposable pipette extraction, 2012.
- [117] Morés, L., da Silva, A. C., Merib, J., Dias, A. N. and Carasek, E. A natural and renewable biosorbent phase as a low-cost approach in disposable pipette extraction technique for the determination of emerging contaminants in lake water samples. *Journal of Separation Science.* 42 (2019) 1404-1411. 10.1002/jssc.201801005
- [118] Mafra, G., Spudeit, D., Brognoli, R., Merib, J. and Carasek, E. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences.* 1102-1103 (2018) 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.10.021>
- [119] Oenning, A. L., Merib, J. and Carasek, E. An effective and high-throughput analytical methodology for pesticide screening in human urine by disposable pipette extraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences.* 1092 (2018) 459-465. 10.1016/j.jchromb.2018.06.047
- [120] Cadorim, H. R., Schneider, M., Hinz, J., Luvizon, F., Dias, A. N., Carasek, E. and Welz, B. Effective and High-Throughput Analytical Methodology for the Determination of Lead and Cadmium in Water Samples by Disposable Pipette Extraction Coupled with High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GF AAS). *Analytical Letters.* 52 (2019) 2133-2149. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1596117>
- [121] Silva, W. R., Costa, B. E., Batista, A. D., Alves, V. N. and Coelho, N. M. J. J. o. t. B. C. S. Development of a Disposable Pipette Extraction Method Using Coffee Silverskin as an Adsorbent for Chromium Determination in Wastewater Samples by Solid Phase Extraction. 33 (2022) 498-507.
- [122] Tomasin, G. S., Silva, W. R., dos Santos Costa, B. E. and Coelho, N. M. M. Highly sensitive determination of Cu(II) ions in hemodialysis water by F AAS after disposable pipette extraction (DPX) using *Moringa oleifera* as solid phase. *Microchemical Journal.* 161 (2021) 105749. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105749>
- [123] Pintor, A. M. A., Ferreira, C. I. A., Pereira, J. C., Correia, P., Silva, S. P., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. and Boaventura, R. A. R. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research.* 46 (2012) 3152-3166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.048>
- [124] Dias, A. N., Simão, V., Merib, J., Carasek, E., Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography-mass spectrometry, 2013.

- [125] Kamari, A. and Ngah, W. S. W. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modified chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 73 (2009) 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.024>
- [126] Vieira, R. S., Meneghetti, E., Baroni, P., Guibal, E., González de la Cruz, V. M., Caballero, A., Rodríguez-Castellón, E. and Beppu, M. M. Chromium removal on chitosan-based sorbents – An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Materials Chemistry and Physics*. 146 (2014) 412-417. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.046>
- [127] Vitali, L., Laranjeira, M. C. M., Gonçalves, N. S. and Fávere, V. T. Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline -5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd(II) and Zn(II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 42 (2008) 152-157. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.10.020>
- [128] Gupta, N. K., Gupta, A., Ramteke, P., Sahoo, H. and Sengupta, A. Biosorption-a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 274 (2019) 148-164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.134>
- [129] Das, N. and Das, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*. 31 (2013) 933-943. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(13\)60009-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60009-5)
- [130] Murtada, K. Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications - A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 25 (2020) e00077. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00077>
- [131] Şahin, Y., Ercan, B. and Şahin, M. Solid-phase microextraction and ion chromatographic analysis of anions based on polypyrrole electrode. 108 (2008) 3298-3304. <https://doi.org/10.1002/app.27952>
- [132] Kaykhaili, M., Dicoski, G. W., Smedley, R., Pawliszyn, J. and Haddad, P. R. Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fibres based on functionalized latex nanoparticle coatings for trace analysis of inorganic anions. *Journal of Chromatography A*. 1217 (2010) 3452-3456. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.047>
- [133] Wang, Z., Liao, Y., Peng, J. and Huang, X. Field sample preparation of trace inorganic anions in environmental waters with in-tip microextraction device based on anion-exchange monolithic adsorbent followed by ion chromatography quantification. *Microchemical Journal*. 169 (2021) 106604. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106604>
- [134] Wu, J. and Huang, X. Electric field-reinforced solid phase microextraction based on anion-exchange monolith for efficient entrapment of anions in aqueous and wine samples. *Journal of Chromatography A*. 1676 (2022) 463291. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463291>
- [135] Gelin, K., Mihranyan, A., Razaq, A., Nyholm, L. and Strømme, M. Potential controlled anion absorption in a novel high surface area composite of Cladophora cellulose and polypyrrole. *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 3394-3401. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.010>
- [136] Guan, H. and Stewart, K. Determination of Explosives in Water Using Disposable Pipette Extraction and High Performance Liquid Chromatography. *Analytical Letters*. 47 (2014) 10.1080/00032719.2013.869826

- [137] Heitmann, U., Becker-ross, H., Florek, S., Huang, M. and Okruss, M. Determination of Non-metals Via Molecular Absorption Using High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry and Graphite Furnace Atomization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry - J ANAL ATOM SPECTROM.* 21 (2006) 10.1039/b607384k
- [138] Kim, S. G., Choi, H. J. and Jhon, M. S. Preparation and Characterization of Phosphate Cellulose-Based Electrorheological Fluids. 202 (2001) 521-526. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010201\)202:4<521::AID-MACP521>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010201)202:4<521::AID-MACP521>3.0.CO;2-Q)
- [139] Tinkercad. Versão 2019. Autodesk, Inc. Disponível em: <https://www.tinkercad.com/>. Acesso em Março de 2018.
- [140] Talan, D. and Huang, Q. A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques. *Minerals Engineering.* 179 (2022) 107430. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107430>
- [141] Mafra, G., Spudeit, D., Brognoli, R., Merib, J. and Carasek, E. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. *Journal of Chromatography B.* 1102-1103 (2018) 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.10.021>
- [142] Kołodyńska D, Burdzy K, Fome S, Aurich A, Ju Y. Green Extractants in Assisting Recovery of REEs: A Case Study. *Molecules.* 28(3) (2023) 965. <https://doi.org/10.3390/molecules28030965>
- [143] Brasileiro, L. B., Colodette, J. L. and Piló-Veloso, D. The use of peracids in delignification and cellulose pulp bleaching. *Quim. Nova.* 24 (2001) 819-829.
- [144] Barcelos da Costa, T., Carlos da Silva, M. G. and Adeodato Vieira, M. G. Development of a natural polymeric bioadsorbent based on sericin, alginate and poly(vinyl alcohol) for the recovery of ytterbium from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production.* 279 (2021) 123555. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123555>
- [145] Spana. Versão 2020-Junho-08. KTH Royal Institute of Technology: Puigdomenech, I., 2022. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/chemdiagr/>>. Acesso em: 20 agosto 2021.
- [146] Fa, Y., Yu, Y., Li, F., Du, F., Liang, X. and Liu, H. Simultaneous detection of anions and cations in mineral water by two dimensional ion chromatography. *Journal of Chromatography A.* 1554 (2018) 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.017>
- [147] Lv, T.-T., Ma, W., Zhang, D., Zhang, T., Tang, J.-H., Zeng, X., Feng, M.-L. and Huang, X.-Y. Rapid and highly selective Sr<sup>2+</sup> uptake by 3D microporous rare earth oxalates with the facile synthesis, high water stability and radiation resistance. *Chemical Engineering Journal.* 435 (2022) 134906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134906>
- [148] Yan, Y., Wan, B., Mansor, M., Wang, X., Zhang, Q., Kappler, A. and Feng, X. Co-sorption of metal ions and inorganic anions/organic ligands on environmental minerals: A review. *Science of The Total Environment.* 803 (2022) 149918. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149918>
- [149] Chen, S., Cheng, X., He, Y., Zhu, S. and Lu, D. Determination of the rare earth elements La, Eu, and Yb using solidified floating organic drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS. *Microchim. Acta.* 180 (2013) 1479-1486.

- [150] Leme, F. O., Lima, L. C., Papai, R., Akiba, N., Batista, B. L. and Gaubeur, I. A novel vortex-assisted dispersive liquid-phase microextraction procedure for preconcentration of europium, gadolinium, lanthanum, neodymium, and ytterbium from water combined with ICP techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 33 (2018) 2000-2007. 10.1039/C8JA00252E
- [151] Amini, S., Mowla, D., Golkar, M. and Esmaeilzadeh, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*. 90 (2012) 2186–2195. 10.1016/j.cherd.2012.05.007
- [152] Ekins, P., Vanner, R. and Firebrace, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*. 15 (2007) 1302-1315. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.07.014>
- [153] Stewart, M., Arnold, K., Part 1 - Produced Water Treating Systems, M. Stewart, K. Arnold (Eds.) *Produced Water Treatment Field Manual*, Gulf Professional Publishing, Boston, 2011, pp. 1-134.
- [154] Hedar, Y. and Conf., B. J. E. S. W. Pollution Impact and Alternative Treatment for Produced Water. 31 (2018) 03004.
- [155] Pereira, É. R., Welz, B., Lopez, A. H. D., de Gois, J. S., Caramori, G. F., Borges, D. L. G., Carasek, E. and de Andrade, J. B. Strontium mono-chloride — A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 102 (2014) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.018>
- [156] Welz, B., Lepri, F. G., Araujo, R. G. O., Ferreira, S. L. C., Huang, M.-D., Okruss, M. and Becker-Ross, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. *Analytica Chimica Acta*. 647 (2009) 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.029>
- [157] Cadornim, H. R., de Gois, J. S., Borges, A. R., Vale, M. G. R., Welz, B., Gleisner, H. and Ott, C. Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules. *Talanta*. 176 (2018) 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.021>

## APÊNDICES

**Apêndice 1** – Concentração de metais presentes na água residual determinados por ICP-MS.

Matriz	Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$	SD	RSD%
Ag	100,6	13,8	13,7
Al	566,9	2,0	0,4
As	108,0	3,7	3,4
Ba	26,9	2,0	7,4
Co	1,5	0,0	2,2
Cr	25,9	3,6	13,8
Cu	5,3	0,8	14,4
Ni	16,0	1,5	9,1
Pb	18,0	0,3	1,5
Sr	130,2	1,3	1,0
Ti	46,1	0,5	1,1
V	42,0	0,5	1,1
Y	0,4	0,0	1,6
Zn	104,7	11,2	10,7
Zr	5,1	0,3	6,1

**Apêndice 2** – Descrição dos experimentos de planejamento fatorial, matriz experimental Doehlert e delineamento Box Benhken utilizados na otimização do método de extração de Yb por DPX.

### Planejamento Fatorial 2<sup>4</sup>

Descrição dos experimentos para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup> com variáveis pré-estabelecidas.

Exp.	pH da amostra	Concentração de NaCl, % v/v	Massa de fase extratora, mg	Número de ciclos	Solvente, % v/v
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	-1

9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0

Descrição dos experimentos para o planejamento fatorial  $2^4$  com valores utilizados.

Exp.	pH da amostra	Concentração NaCl, % v/v	Massa de fase extratora, mg	Nº. Ciclos	Solvente, % v/v
1	2	0	10	1	5
2	8	0	10	1	0
3	2	10	10	1	0
4	8	10	10	1	5
5	2	0	30	1	0
6	8	0	30	1	5
7	2	10	30	1	5
8	8	10	30	1	0
9	2	0	10	5	0
10	8	0	10	5	5
11	2	10	10	5	5
12	8	10	10	5	0
13	2	0	30	5	5
14	8	0	30	5	0
15	2	10	30	5	0
16	8	10	30	5	5
17	5	5	20	3	2,5
18	5	5	20	3	2,5
19	5	5	20	3	2,5

Dados experimentais obtidos para o planejamento fatorial  $2^4$  na extração e pré-concentração por DPX para determinação de Yb por HR-CS GF AAS.

Experimento	Abs	Abs	Abs	Absorvância média	SD	RSD%
1	0,05789	0,06896	0,05734	0,06140	0,00656	10,7
2	0,01124	0,00616	0,00452	0,00731	0,00350	48,0
3	0,01030	0,00215	0,00415	0,00553	0,00425	76,8
4	0,04284	0,04246	0,04131	0,04220	0,00080	1,9
5	0,00747	0,00840	0,00867	0,00818	0,00063	7,7

6	0,07739	0,10832	0,08257	0,08943	0,01657	18,5
7	0,02383	0,02930	0,02358	0,02557	0,00323	12,6
8	0,00731	0,00574	0,00425	0,00577	0,00153	26,5
9	0,00439	0,00262	0,00230	0,00310	0,00113	36,3
10	0,03433	0,02410	0,02305	0,02716	0,00623	22,9
11	0,00488	0,01139	0,00782	0,00803	0,00326	40,6
12	0,00888	0,00638	0,00671	0,00732	0,00136	18,5
13	0,03397	0,03772	0,04043	0,03737	0,00324	8,7
14	0,02134	0,00969	0,01066	0,01390	0,00646	46,5
15	0,00667	0,00103	0,00659	0,00476	0,00323	67,9
16	0,21337	0,17655	0,17146	0,18713	0,02287	12,2
17	0,00891	0,00595	0,00000	0,00495	0,00454	91,6
18	0,00666	0,01772	0,01297	0,01245	0,00555	44,6
19	0,01268	0,01810	0,00695	0,01258	0,00558	44,3

Abs: absorvância.

SD: desvio padrão.

RSD: desvio padrão relativo.

### Matriz experimental Doehlert

Descrição dos experimentos para matriz experimental Doehlert na extração de Yb por DPX e determinação via HR-CS GF AAS.

Exp.	pH	Solvente, % v/v	Abs	Abs	Abs	Abs média	SD	RSD
1	6	3,5	0,04563	0,04557	0,04406	0,04509	0,00089	2,0
2	6	6,5	0,03649	0,04158	0,03179	0,03662	0,00490	13,4
3	7	8,0	0,04054	0,05041	0,05220	0,04772	0,00628	13,2
4	8	6,5	0,15023	0,17899	0,18142	0,17021	0,01735	10,2
5	8	3,5	0,19021	0,17250	0,18403	0,18225	0,00899	4,9
6	7	2,0	0,04883	0,04740	0,04147	0,04590	0,00390	8,5
7	7	5,0	0,04304	0,04868	0,05278	0,04817	0,00489	10,2
8	7	5,0	0,04750	0,04778	0,04116	0,04548	0,00374	8,2
9	7	5,0	0,05315	0,04646	0,04683	0,04881	0,00376	7,7

Abs: absorvância.

SD: desvio padrão.

RSD: desvio padrão relativo.

### **Delineamento experimental Box Benhken**

Descrição dos experimentos para o delineamento experimental Box Benhken utilizando o método de DPX para extração de Yb e determinação via HR-CS GF AAS.

<b>Experimento</b>	<b>Massa de fase extratora, mg</b>	<b>pH da amostra</b>	<b>Solvente, % v/v</b>
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Descrição dos experimentos para o delineamento experimental Box Benhken com valores utilizados.

<b>Experimento</b>	<b>Massa de fase extratora, mg</b>	<b>pH da amostra</b>	<b>Solvente, % v/v</b>
1	10	4	4
2	20	4	4
3	10	12	4
4	20	12	4
5	10	8	2
6	20	8	2
7	10	8	6
8	20	8	6
9	15	4	2
10	15	12	2
11	15	4	6
12	15	12	6
13	15	8	4
14	15	8	4
15	15	8	4

Dados experimentais obtidos para o delineamento experimental Box Benhken na extração e pré-concentração por DPX para determinação de Yb por HR-CS GF AAS.

Experimento	Abs	Abs	Abs	Abs média	SD	RSD%
1	0,0285	0,0304	0,0287	0,0292	0,0010	3,56
2	0,0420	0,0395	0,0419	0,0411	0,0014	3,48
3	0,1549	0,1585	0,1573	0,1569	0,0019	1,18
4	0,1638	0,1642	0,1549	0,1609	0,0052	3,25
5	0,1944	0,2045	0,2033	0,2007	0,0055	2,76
6	0,2882	0,2706	0,2711	0,2766	0,0100	3,62
7	0,2225	0,2315	0,1660	0,2067	0,0355	17,19
8	0,3425	0,2834	0,2706	0,2988	0,0383	12,83
9	0,0255	0,0307	0,0344	0,0302	0,0045	14,85
10	0,1848	0,1815	0,1822	0,1828	0,0018	0,96
11	0,0481	0,0293	0,0346	0,0373	0,0097	26,02
12	0,1851	0,1893	0,1825	0,1857	0,0034	1,85
13	0,2366	0,2695	0,2548	0,2536	0,0165	6,52
14	0,2410	0,2445	0,2309	0,2388	0,0071	2,96
15	0,2611	0,2916	0,3150	0,2892	0,0270	9,35

Abs: absorvância.

SD: desvio padrão.

RSD: desvio padrão relativo.

### Apêndice 3 – Application of Disposable Pipette Extraction for Determination of Yb by High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Lanthanum as a Chemical Modifier.

Article

<https://dx.doi.org/10.21577/0105-5053.20230021>

J. Brac. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-13, 2023  
©2023 Sociedade Brasileira de Química



#### Application of Disposable Pipette Extraction for Determination of Yb by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Lanthanum as a Chemical Modifier

Diogo M. Betiolo,\* Heloisa R. Cadornin,\* Eduardo Carasek<sup>✉\*</sup> and Tatiane A. Maranhão<sup>✉\*</sup>

\*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis-SC, Brazil

The use of extraction technique with disposable tips (DPX) was applied for the first time for the extraction and preconcentration of Yb in samples of liquid waste from the petrochemical industry and environmental water using bioabsorbent cork. The use of cork as an extracting phase in the determination of Yb by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) was evaluated. The pyrolysis and atomization temperatures were optimized at 1400 and 2400 °C, respectively. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, and HCl acids were compared in the steps of cleaning the extraction phase and desorption of the analyte by DPX. The best extraction in the selected conditions was obtained with pH 8.0 and 5% v/v HCl. The recoveries were close to 100% for residual water and drinking water, 33 to 77% for produced water and 64 to 93% for river water. Tests with interfering ions in different concentrations were performed. The relative limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) were estimated at 0.03 and 0.01 µg L<sup>-1</sup>, respectively. The total time for the preparation of the samples by DPX was close to 1 min per sample. Extraction and pre-concentration were observed using DPX with a pre-enrichment factor of approximately 4 times.