



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

Renata Nascimento Caetano

**Avaliação do efeito de matriz na análise de soluções salinas por  
espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

Florianópolis  
2024

Renata Nascimento Caetano

**Avaliação do efeito de matriz na análise de soluções salinas por  
espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

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

Orientador: Prof. Dr. Daniel L. G. Borges

Florianópolis

2024

Nascimento Caetano, Renata

Avaliação do efeito de matriz na análise de soluções salinas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado / Renata Nascimento Caetano ; orientador, Daniel Lázaro Gallindo Borges, 2024.

54 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Efeito de matriz. 3. Interferências não-espectrais. 4. Análise espectrométrica. 5. Espectrometria de massas. I. Gallindo Borges, Daniel Lázaro. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Renata Nascimento Caetano

**Avaliação do efeito de matriz na análise de soluções salinas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de março de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi  
Universidade Federal de Santa Maria

Profa. Dra. Rochele Sogari Picoloto  
Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Luiz Augusto Madureira  
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges  
Orientador(a)

Florianópolis, 2024

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Daniel Borges pela amizade, confiança e apoio prestado no desenvolvimento do trabalho, mesmo em meio a dificuldades e contratempos, seu incentivo foi fundamental para a minha trajetória.

Aos professores que compuseram a minha banca de defesa, Cezar A. Bizzi, Luiz A. Madureira e Rochele S. Picoloto pela imensa contribuição feita em meu trabalho.

Aos demais professores do laboratório, Tatiane M. Andrade e Eduardo S. Chaves, que colaboraram grandemente para meu crescimento pessoal. Agradeço também ao técnico Jairo B. Fontana, por todo o auxílio com o equipamento.

Aos meus amigos do LEMA, Eduardo (Du), Carol, Morgana, Eduardo (Edu), Elenice, Guilherme, Bruno, Eloísa, Renan, Fabi, Thiago e aos demais colegas pelo ambiente acolhedor. Vocês tornaram meus dias de trabalho mais alegres e engraçados, sempre com um café e uma boa conversa.

À CAPES pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do trabalho, à CNPq e a UFSC em especial ao Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica, pela oportunidade de realizar esse trabalho e contribuir com o conhecimento científico.

Ao meu amado noivo Rubens, pela força em todos os momentos difíceis, por sempre acreditar e incentivar meu crescimento, por todo o companheirismo, amor e carinho durante todos esses anos, e por cuidar tão bem dos nossos bichinhos Aurora e Carinha, mesmo eu estando longe.

À minha mãe Helena, a quem dedico esse trabalho, me inspiro em ti como exemplo de força e coragem. Sem a sua confiança não chegaria onde estou e nada seria possível. Obrigada pelo amor e pelos ensinamentos de vida.

À minha irmã Manu, que me ensinou esse caminho e me ajudou a chegar até aqui, sempre contribuindo com palavras de apoio e incentivo e muito amor compartilhado.

Ao meu pai Marco, pelo amor, auxílio e confiança em minha trajetória.

À minha amiga e companheira de casa Carla, que sempre me ouviu e me acolheu, por ter feito esse período se tornar mais fácil em sua companhia.

Por fim, agradeço a Deus, pela vida e por ter me dado força, coragem e inspiração, e por ter iluminado e orientado.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura para achar as que estão certas.”

Carl Sagan, 1996.

## RESUMO

O trabalho teve como objetivo investigar a influência de condições salinas na intensidade de sinal para diferentes elementos e padrões internos na técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Soluções salinas foram, inicialmente, empregadas para investigar a adsorção de íons elementares nos microplásticos, utilizando colunas de politetrafluoretileno preenchidas com microplásticos e uma bomba peristáltica para passar continuamente uma solução multielementar contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn através da coluna. Os resultados mostraram que com o aumento da concentração dos eletrólitos na solução, havia aumento aparente na adsorção dos elementos no microplástico, mas os resultados eram diferentes na ausência e na presença do padrão interno. Iniciou-se, então, uma investigação com relação ao efeito de matriz nas intensidades dos analitos considerando a introdução de soluções salinas no instrumento de ICP-MS. As soluções foram preparadas em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v) ou meios alcalinos ajustados para pH 9 com KOH,  $\text{NH}_3$  e hidróxido de tetrametilamônio. Essa primeira avaliação demonstrou que o pH não era responsável por mudanças significativas no sinal dos analitos. Então, foram realizados experimentos adicionais com os analitos na concentração de  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e os padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração de  $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Soluções salinas de NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  foram utilizadas e o efeito de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  nos sinais dos analitos foram avaliados com concentrações de  $2,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $24 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os resultados demonstraram uma supressão de sinal dos analitos com o aumento da concentração dos sais e, ainda, um aparente efeito dependente da massa, uma vez que os analitos de maior razão massa/carga foram menos influenciados pela presença dos sais do que os analitos mais leves. Na presença de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a supressão de sinal dos analitos foi notoriamente menos pronunciada quando comparada a NaCl e  $\text{NaNO}_3$ , devido à decomposição do sal no plasma. Por fim, foi conduzido um planejamento fatorial  $3^2$ , no qual a potência de radiofrequência e as voltagens das lentes foram avaliados. Os analitos e os padrões internos foram preparados em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v) e a concentração dos sais foi fixada em  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  para NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Os resultados demonstraram que, em geral, a potência de radiofrequência é o fator mais importante, sugerindo que a eficiência de ionização dos analitos é afetada pela presença do elemento facilmente ionizável, que aumenta a densidade eletrônica no plasma. Assim, a escolha do padrão interno deve considerar diferentes aspectos, observando como é afetado na presença dos sais.

**Palavras-chave:** supressão de sinal; efeito de matriz; interferências não-espectrais; análise espectrométrica; espectrometria de massas; análise elementar.

## ABSTRACT

The present work aims at the investigation of the influence of saline solutions on signal intensity for a series of elements and internal standards by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Initially, saline solutions were employed to investigate elemental ion adsorption on microplastics, using polytetrafluoroethylene columns filled with microplastics and a peristaltic pump to provide a continuous flow of a multielement solution containing Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn through the column. The results showed that with increasing electrolyte concentration resulted in an apparent enhancement in the elemental adsorption on microplastics, although the results differed significantly with and without the internal standard. Thus, an investigation of the matrix effect on the analyte signals caused by saline solutions on ICP-MS was initiated. The solutions were prepared in HNO<sub>3</sub> 0.5 % (v/v) or alkaline media adjusted to pH 9 with KOH, NH<sub>3</sub> and tetramethylammonium hydroxide. This initial assessment demonstrated that the pH was not responsible for significant shifts in analyte signals. Hence, other experiments were carried out with 50 µg L<sup>-1</sup> of the analytes and 20 µg L<sup>-1</sup> of the internal standards Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl and Y. Saline solutions containing NaCl, NaNO<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> were employed, and the effect of Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on analyte signals was evaluated with concentrations ranging from 2,4 µmol L<sup>-1</sup> to 24 mmol L<sup>-1</sup>. The results showed an analyte signal suppression with increasing salt concentration, which was apparently mass-dependent, since the analytes with higher mass/charge ratio were less influenced by the presence of salt. In solutions prepared with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, the magnitudes of analyte signal suppression were largely inferior to those observed in NaCl and NaNO<sub>3</sub> solutions, which is likely due to the decomposition of the salt in the plasma. Finally, a 3<sup>2</sup> factorial design investigation was carried out, considering the radiofrequency power and lens voltages as parameters. The analyte and internal standards were prepared in HNO<sub>3</sub> 0.5 % (v/v), and salt concentrations were fixed at 12 mmol L<sup>-1</sup> for NaCl and NaNO<sub>3</sub>. The multivariate approach demonstrated that, in general, the radiofrequency power exerts a more pronounced influence on the analyte signals, suggesting that the analyte ionization is affected by the presence of the easily ionizable element, which enhances the electronic density in the plasma. Hence, the choice of the internal standards should consider different aspects, which include its susceptibility to be affected by the presence of salts.

**Keywords:** signal suppression; matrix effect; non-spectral interferences; spectrometric analysis; mass spectrometry; elemental analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotografias das colunas contendo os microplásticos poliamida, poliestireno, polietileno e polipropileno.....	29
Figura 2 – Sistema em fluxo adotado para descontaminação e experimentos de adsorção de metais em microplásticos empacotados em coluna de PTFE, com detecção elementar por ICP-MS. ....	30
Figura 3 – Gráficos das concentrações aparentes dos analitos na concentração 1 mg L <sup>-1</sup> , com pH ajustado para 3 e 9, na ausência e presença de eletrólitos com NaNO <sub>3</sub> 24 mmol L <sup>-1</sup> e padrões internos Rh, In e Y 200 µg L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 4 – Gráficos do sinal relativo dos analitos na presença de Na <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> pelas energias de ionização crescentes. Os analitos na concentração de 50 µg L <sup>-1</sup> , preparados em HNO <sub>3</sub> 0,5 % (v/v), KOH, NH <sub>3</sub> e TMAH. Concentração dos eletrólitos 24 mmol L <sup>-1</sup> e padrões internos na concentração de 20 µg L <sup>-1</sup> . ....	42
Figura 5 – Gráficos do sinal relativo dos analitos na presença de Na <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> pela razão massa/carga crescente. Os analitos na concentração de 50 µg L <sup>-1</sup> , preparados em HNO <sub>3</sub> 0,5 % (v/v), KOH, NH <sub>3</sub> e TMAH. Concentração dos eletrólitos 24 mmol L <sup>-1</sup> e padrões internos na concentração de 20 µg L <sup>-1</sup> . ....	43
Figura 6 – Gráficos da intensidade normalizada dos analitos na concentração 50 µg L <sup>-1</sup> em HNO <sub>3</sub> 0,5 % (v/v), pelas concentrações variando de 0,24 a 24 mmol L <sup>-1</sup> com NaCl, NaNO <sub>3</sub> e NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , na ausência e na presença dos padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração 20 µg L <sup>-1</sup> . ....	47
Figura 7 – Superfícies de resposta do planejamento experimental 3 <sup>2</sup> , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de 12 mmol L <sup>-1</sup> de NaCl e NaNO <sub>3</sub> . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados Tl, Rh e Be.....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação da resposta dos elementos quantificados por ICP-MS em uma matriz contendo 0,022 mol L <sup>-1</sup> de NaCl com nebulização ultrassônica, juntamente às primeiras energias de ionização dos elementos. Os resultados das recuperações estão entre parênteses (%), onde foram selecionados para a vazão do gás de nebulização em 1,2 L min <sup>-1</sup> e potência 1,2 kW.....	24
Tabela 2 – Parâmetros instrumentais do ICP-MS utilizado no estudo .....	28
Tabela 3 – Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> empregado para a avaliação da adsorção de elementos metálicos em microplásticos.....	31
Tabela 4 – Experimentos do planejamento fatorial 3 <sup>2</sup> utilizado para avaliar as condições instrumentais do ICP-MS na intensidade dada para cada analito.....	33
Tabela 5 – Concentrações aparentes de cada analito no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> utilizado para os experimentos de adsorção dos elementos em microplásticos, na presença de Rh como padrão interno.....	36
Tabela 6 - Concentrações de cada analito no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> utilizado para os experimentos de adsorção dos elementos em microplásticos, sem padrão interno..	37
Tabela 7 – Relação dos analitos e dos padrões internos com as respectivas energias de ionização e massa atômica .....	46

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
3.1	DEFINIÇÃO DE MICROPLÁSTICO E ESTUDOS ENVOLVENDO A ADSORÇÃO DE POLUENTES .....	16
<b>3.1.1</b>	<b>Análise elementar em microplásticos</b> .....	<b>16</b>
3.2	INTERFERÊNCIAS NA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	18
<b>3.2.1</b>	<b>O efeito espaço-carga</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2.2</b>	<b>O efeito de elementos facilmente ionizáveis em interferências não-espectrais</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2.3</b>	<b>O uso de padrões internos na correção de interferências</b> .....	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>27</b>
4.1	REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO .....	27
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
<b>4.2.1</b>	<b>Experimentos da avaliação de processos adsortivos de elementos metálicos em microplásticos</b> .....	<b>28</b>
4.2.1.1	<i>Processo de descontaminação dos microplásticos e estratégia para a realização dos experimentos</i> .....	28
4.2.1.2	<i>Experimentos de adsorção de elementos metálicos em microplásticos utilizando planejamento fatorial</i> .....	30
<b>4.2.2</b>	<b>Investigação de efeito de matriz em soluções salinas no ICP-MS</b> .....	<b>31</b>
4.2.2.1	<i>Experimentos com analitos na concentração 1 mg L<sup>-1</sup> em soluções de pH 3 e 9, ajustados com HCl e KOH e concentração dos eletrólitos ajustada com NaNO<sub>3</sub></i> 32	
4.2.2.2	<i>Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> com ou sem NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl</i> .....	32
4.2.2.3	<i>Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> e ajuste de eletrólitos com NaCl, NaNO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></i> .....	32

4.2.2.4	<i>Avaliação multivariada do efeito de parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS na análise de soluções salinas</i> .....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
5.1	AVALIAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS DE ELEMENTOS METÁLICOS EM MICROPLÁSTICOS .....	34
5.2	INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ EM SOLUÇÕES SALINAS NO ICP-MS	38
5.2.1	Experimentos com analitos na concentração 1 mg L <sup>-1</sup> em soluções de pH 3 e 9, ajustados com HCl e KOH e concentração dos eletrólitos ajustada com NaNO <sub>3</sub>	38
5.2.2	Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L <sup>-1</sup> com ou sem NaCl e NH <sub>4</sub> Cl .....	40
5.2.3	Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L <sup>-1</sup> e ajuste de eletrólitos com NaCl, NaNO <sub>3</sub> ou NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	44
5.2.4	Avaliação multivariada do efeito de parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS na análise de soluções salinas .....	51
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de plásticos ultrapassa 300 milhões de toneladas por ano e cerca de 80% do que é produzido e utilizado não passa por processos de reciclagem ou incineração. Isso resulta em grandes quantidades de resíduos e na poluição de rios, mares e demais ecossistemas. Esses resíduos plásticos podem ter diversos tamanhos, nos quais estão incluídos os microplásticos, denominação dada aos plásticos de tamanhos tipicamente menores que 5 mm de diâmetro. Os microplásticos podem ser primários, originados principalmente de produtos cosméticos, ou secundários, provenientes de processos de degradação e fragmentação de plásticos de tamanho maior (Kumar *et al.*, 2021; Binda *et al.* 2021).

Apesar de em um primeiro momento os plásticos serem considerados inertes com relação a elementos metálicos, sabe-se que os microplásticos são poluentes emergentes e acredita-se que podem ser adsorvidos na sua superfície contaminantes, como elementos traço, dependendo das condições físico-químicas no qual estão inseridos. Dessa forma, têm o potencial de agir como veículo para poluentes na cadeia alimentar, o que corrobora para a bioacumulação de metais quando expostos a soluções desses elementos (Lee *et al.* 2021; Wang *et al.*, 2022).

O uso da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido descrito em estudos para demonstrar a capacidade dos microplásticos de adsorverem elementos, e muitas vezes soluções salinas são analisadas nesse tipo de investigação. A ICP-MS é uma técnica multielementar de alta sensibilidade, sendo capaz de chegar a níveis ultratraço na análise. No entanto, para atingir resultados mais exatos, demanda preparos de amostra mais extensos e/ou protocolos de calibração específicos, sendo uma limitação da técnica (Agatemor e Beauchemin, 2011). Desta maneira, a análise de soluções contendo altas concentrações de sólidos, como os sais, tem sido um desafio no uso da técnica.

Soluções salinas têm sido relacionadas a interferências espectrais e não espectrais, sendo esta última frequentemente denominada como efeito de matriz. Em altas concentrações de matriz, podem ocorrer mudanças na sensibilidade do analito, induzindo à supressão ou aumento da eficiência de ionização do mesmo, fazendo-se necessário o controle de diversas condições experimentais, com o objetivo de tentar contornar o efeito (Olesik e Jiao, 2017).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência de eletrólitos na intensidade de sinal observada por ICP-MS para diferentes analitos, por

meio de uma série de experimentos. Diferentes sais em diferentes concentrações foram estudados, assim como diversos padrões internos e parâmetros instrumentais que podem contribuir para o processo.

## 2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral do trabalho foi investigar a influência de condições salinas na intensidade de uma série de analitos e o efeito de diferentes padrões internos por ICP-MS, bem como avaliar os efeitos oriundos da variação de condições operacionais do instrumento na resposta analítica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o cumprimento dos objetivos gerais, o trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

- desenvolver nova estratégia de realização dos experimentos de adsorção de elementos em microplásticos;
- aplicar um planejamento experimental para avaliar a adsorção de elementos em microplásticos em meio aquoso, variando condições de concentração dos sais, pH, tempo de contato da solução com os microplásticos e velocidade;
- investigar a influência de diferentes sais em diferentes concentrações na supressão ou aumento da intensidade de sinal dos analitos com detecção por ICP-MS;
- investigar o comportamento de diferentes padrões internos em relação à correção de efeitos não-espectrais na intensidade de sinal dos analitos;
- avaliar a dependência da massa e da energia de ionização dos elementos no efeito de matriz provocado pela presença de eletrólitos na solução no instrumento de ICP-MS;
- aplicar um planejamento experimental para avaliar o efeito de parâmetros operacionais do instrumento na intensidade dos analitos e dos padrões internos em soluções salinas.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 DEFINIÇÃO DE MICROPLÁSTICO E ESTUDOS ENVOLVENDO A ADSORÇÃO DE POLUENTES

Na literatura, os microplásticos são partículas que apresentam tamanhos que variam tipicamente de 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm, apesar de alguns autores categorizarem plásticos que apresentam tamanhos entre 1 e 5 mm de mesoplásticos, além dos nanoplásticos, que têm menos de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Kumar *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022). Essas pequenas partículas plásticas podem ter origem primária ou secundária. Os microplásticos primários são produzidos de tal tamanho para serem usados principalmente em cosméticos e produtos de cuidado pessoal, produtos de limpeza, tintas, abrasivos, agricultura, aplicações médicas, tratamento de água e construções, dentre outras aplicações, enquanto os microplásticos secundários são degradados e quebrados em pedaços menores pela ação natural do ambiente, sendo considerados a fonte principal de microplásticos no ambiente marinho (Yu *et al.*, 2020).

Os principais microplásticos encontrados em sistemas aquáticos são o policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliamida (PA). Os microplásticos apresentam características únicas, como tamanhos pequenos de partícula, grande área de superfície específica e alta hidrofobicidade, e durante sua migração na água são capazes de absorver poluentes, como metais e compostos orgânicos, atuando como transportadores desses poluentes a longo prazo no ecossistema aquático. Podem ainda combinar com organismos aquáticos e seus contaminantes adsorvidos podem ser bioacumulados na cadeia alimentar, comprometendo a saúde biológica (Zhou *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2020).

Diversos estudos têm investigado o papel de microplásticos como transportadores de metais no ambiente marinho. Uma vez bioacumulados, os microplásticos podem ser biomagnificados através dos níveis tróficos na cadeia alimentar até chegar aos humanos. (Kutralam-Muniasamy *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020).

##### 3.1.1 Análise elementar em microplásticos

Em estudo realizado por Lee e colaboradores (2021), os autores investigaram a capacidade de microplásticos (MPs) pré-produzidos (denominados *pellets*) de acumularem metais provenientes do ambiente marítimo. Na cidade costeira de Warnambool, Austrália, ocorreu um descarregamento acidental de PP no oceano

proveniente do tratamento de águas residuais, então os autores realizaram a coleta desses MPs por 16 meses em local próximo de onde houve o acidente. Os MPs ficaram expostos ao ambiente marinho, foram coletados rotineiramente e foram submetidos a um processo de digestão para a determinação dos elementos adsorvidos na superfície. A partir da análise elementar por meio de ICP-MS desses MPs coletados, os autores constataram que houve um aumento da concentração de elementos terras raras e outros metais com relação ao tempo de exposição, corroborando com a hipótese de que os MPs adsorvem metais do ambiente.

Um estudo semelhante foi feito por Holmes, Thompson e Turner (2020) sobre a bioacessibilidade aviária *in vitro* de metais adsorvidos em MPs coletados nas praias de Cornwall, sudoeste da Inglaterra. Os *pellets* foram expostos a soluções salinas enriquecidas com pepsina, em pH ~2,5 a 40 ° C por 168 h, e os metais extraídos e residuais, digeridos em água régia, foram analisados por ICP-MS. As bioacessibilidades de Fe, Mn, Co e Pb variaram de 50 a 80 %. Os autores compararam com valores de referência de toxicidade para aves marinhas e observaram que os metais adsorvidos em MPs do ambiente e expostos às condições digestivas das aves foram consideradas baixas, mas são necessários estudos com outros tipos de aves e MPs para uma melhor compreensão do risco para os animais.

A especiação e o risco de liberação de metais ligados em MPs foi avaliada por Chen e colaboradores (2022). Os autores coletaram plásticos naturalmente envelhecidos do fundo central do rio Xiangjiang, na província de Hunan, China. Foram selecionados materiais plásticos que continham matéria orgânica e partículas aderidas na superfície, e a partir da quebra e corte destes foram preparados os MPs usados no estudo. Os MPs continham adsorvidos na superfície metais acumulados do ambiente, e com objetivo de entender os efeitos no meio ambiente e em humanos, foram testados em diversas soluções de simulação (NaCl e soluções gastrointestinais). A partir de um método de extração de três etapas, os autores constataram que esses metais estavam presentes como extraíveis com ácido e íons redutores, que apresentam alta biodisponibilidade. Os experimentos de liberação sugeriram que Mn, Zn, As, Cr, Cu e Ni foram liberados em NaCl, e Mn, Zn, As, Cr, Cu, Pb, Ni foram liberados nas soluções gastrointestinais. Todas os experimentos foram feitos utilizando o ICP-MS para as quantificações.

Múltiplas técnicas vêm sendo empregadas no estudo da adsorção de elementos em microplástico, destacando-se as técnicas espectrométricas, como o

ICP-MS. Os estudos mencionados acima podem conter matrizes que são potenciais causadores de interferências no instrumento, como soluções salinas e orgânicas, que podem levar a resultados subestimados ou superestimados de intensidade (e conseqüentemente concentração) dos analitos estudados, o que faz com que seja necessária uma maior atenção no momento das análises para minimizar esses efeitos. Normalmente, são aplicados fatores de diluição em soluções contendo essas matrizes para a análise elementar, mas vale ressaltar a importância da medição de brancos analíticos e o emprego de curva com adição de padrão, para garantia da exatidão nos resultados.

### 3.2 INTERFERÊNCIAS NA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado é uma das principais técnicas de análise elementar. Desde o início de sua comercialização em 1983, seu desenvolvimento e aplicação em diversas áreas vêm crescendo, pois é uma técnica multielementar, capaz de chegar a níveis de ultratraço, em sub-partes-portalhão, dependendo do elemento a ser determinado (Thomas, 2008; Agatemor e Beauchemin, 2011).

Assim como qualquer técnica, a ICP-MS apresenta limitações associadas a interferências, que podem ser divididas em duas categorias, espectrais e não-espectrais. A interferência espectral é uma sobreposição de sinal de diferentes íons com razões massa/carga ( $m/z$ ) aproximadamente iguais, que pode ser causado por espécies poliatômicas. Esse efeito é frequentemente associado ao preparo de amostra em matrizes ácidas como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que produzem espécies como ClN<sup>+</sup>, ClO<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArCl<sup>+</sup>, SO<sup>+</sup>, SN<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArS<sup>+</sup>, PN<sup>+</sup>, PO<sup>+</sup>, PO<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArP<sup>+</sup>, etc, que causam sobreposição com  $m/z$  de analitos importantes (Karanshadev, Leykin e Zhernokleeva, 2014; Tan e Horlick, 1987).

As interferências não-espectrais, geralmente chamadas de efeitos de matriz, são entendidas como fenômenos que levam à supressão ou aumento do sinal dos analitos na presença de matrizes complexas (Nurubeyli, 2020). Estas podem ser caracterizadas por uma mudança no sinal analítico (supressão ou aumento) enquanto a amostra é introduzida, ou então pela deposição de sais ou óxidos no cone amostrador, que influencia na extração dos íons a partir do plasma, resultando em

uma redução gradual do sinal, e normalmente persiste mesmo após o término da análise (Rodushkin, Ruth e Klockare, 1998; Dams, Goossens e Moens, 1995).

A introdução de amostra até a chegada do íon ao detector é acompanhada de diversos processos fundamentais e que podem ser fonte de interferências não-espectrais. Na introdução da amostra na câmara de nebulização, podem haver mudanças na eficiência de transporte do aerossol até o plasma. No ICP, podem haver mudanças na eficiência de ionização. Na extração dos íons do ICP para a interface, podem haver mudanças na população de íons que são transportados. Por fim, os íons podem sofrer modificações devido ao efeito espaço-carga induzido na sua trajetória pela ótica iônica (Agatemor e Beauchemin, 2011; Olesik e Jiao, 2017).

### **3.2.1 O efeito espaço-carga**

O efeito espaço-carga é um típico potencial causador de interferência não-espectral em análises por ICP-MS. Na interface do ICP, íons, átomos, fótons e elétrons que foram formados no plasma de argônio são transportados através dos cones *skimmer* e amostrador. Nessa etapa, há uma diminuição da pressão de forma gradual, que leva os íons à ótica iônica. Nas lentes iônicas, os elétrons se difundem do feixe e os íons começam a interagir por meio de repulsões eletrostáticas. A repulsão resulta no espalhamento do feixe de forma radial, o que faz com que o fluxo de íons seja desfocado e haja uma perda na eficiência de transmissão. Esse efeito é relacionado com a energia cinética dos íons. Uma vez que a energia cinética é proporcional à massa do íon, íons mais leves têm energias cinéticas menores do que os íons mais pesados, são mais desfocados do feixe e, conseqüentemente, têm menores eficiências de transmissão do que os íons de maior massa. Isso é conhecido como efeito espaço-carga e, portanto, faz com que os íons de maior massa tenham maior sensibilidade quando comparados aos íons mais leves (Barros, Pinheiro e Nóbrega, 2020; Praphairaksit e Houk, 2000).

### **3.2.2 O efeito de elementos facilmente ionizáveis em interferências não-espectrais**

Estudos recentes têm mostrado que os efeitos de matriz não são necessariamente dependentes da massa do analito (Barros, Pinheiro e Nóbrega, 2020; Olesik e Jiao, 2017). A presença de elementos facilmente ionizáveis também

leva à supressão de ionização dos analitos por meio de mudanças no equilíbrio de ionização, efeitos de volatilização ou difusão lateral e processos colisionais (Gregoire, 1987).

Um dos primeiros estudos sobre os efeitos de supressão do sinal do analito causado pela presença de sais foi feito por Olivares e Houk (1986). Nesse estudo, os autores analisaram as modificações na ionização de cobalto causadas por NaCl, MgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>Br e NH<sub>4</sub>Cl. Os autores propuseram explicações para o processo que causa a interferência, assim como as tendências teóricas foram estabelecidas no uso da espectrometria de massas. Os autores relataram que a supressão do sinal de Co<sup>+</sup> aumentaram com concentrações de sais superiores a 0,01 mol L<sup>-1</sup> e a quantidade de sal que pode ser tolerada pelos íons de cobalto aumentou na ordem NaCl < MgCl<sub>2</sub> < NH<sub>4</sub>I < NH<sub>4</sub>Br < NH<sub>4</sub>Cl. Essa tendência é correlacionada às energias de ionização dos elementos mais facilmente ionizáveis que compõem os sais, ou seja, Na < Mg < I < Br < Cl.

Em relação aos cálculos teóricos realizados no estudo, as curvas teóricas e as tendências na supressão do sinal para os diversos sais foram condizentes com os resultados experimentais. No entanto, a teoria previa uma maior tolerância na quantidade de sal dissolvido do que foi observado. Por exemplo, para o NaCl, os resultados mostraram uma supressão de sinal em concentrações menores do sal, diferente do previsto na teoria. Sugeriu-se que isso poderia ser explicado pela mudança na temperatura do íon na presença do sal, ou efeitos colisionais ou da dinâmica dos gases na extração dos íons.

Por fim, os autores demonstraram que se uma grande concentração de sal for adicionada, íons desses elementos facilmente ionizáveis acabam dominando a composição central do ICP, possivelmente contribuindo para a densidade de elétrons no canal axial do plasma. Ainda, causam mudanças na eficiência de transporte do aerossol até o ICP e mudam as condições do analisador de massas.

Os resultados condizem com um estudo mais recente de Nurubeyli (2020), que mostrou que o grau de supressão do sinal para os analitos depende da densidade eletrônica na zona analítica na presença de elementos com diferentes potenciais de ionização, e essa supressão é associada a uma recombinação íon-elétron dos íons na região do plasma.

Um estudo sobre interferências não-espectrais para 24 analitos em uma matriz salina foi conduzido por Rodushkin, Ruth e Klockare (1998), tendo como

parâmetros o diâmetro de injeção da tocha, a distância da bobina de radiofrequência para o cone amostrador e a potência de radiofrequência. Ainda, fizeram otimizações variando a vazão de nebulização. O estudo foi realizado em instrumentos de ICP-MS com quadrupolo e de duplo setor. Os resultados mostraram que as interferências não-espectrais dependem tanto do potencial de ionização como da massa atômica e os parâmetros estudados devem ser otimizados para minimizar os efeitos de matriz. Os autores também comentaram que a precisão dos resultados pode ser melhorada com o uso de ajuste de matriz ou de padrões internos.

### **3.2.3 O uso de padrões internos na correção de interferências**

O uso de padrões internos é uma das estratégias de calibração mais utilizadas na correção de interferências. Nessa técnica, utiliza-se um ou mais elementos ausentes nas amostras e são adicionadas quantidades iguais do mesmo em todas as soluções, incluindo soluções de calibração e brancos analíticos. A escolha do padrão interno é baseada na similaridade do comportamento do padrão com o analito. Dessa forma, a razão do sinal do analito pelo sinal do padrão interno passa a ser independente do efeito de matriz (Vogl, 2005).

O emprego de padrões internos tem sido estudado desde o início da técnica. Thompson e Houk (1987) publicaram um dos primeiros estudos sobre o uso de padrões internos para compensar efeitos de supressão de ionização. Utilizando um dos primeiros modelos de instrumento de ICP-MS conhecido, o ELAN 250 (Sciex), analisaram as respostas de mais de 50 elementos em uma matriz composta por sódio. Avaliaram, ainda, a resposta de  $\text{Co}^+$  e a razão  $\text{Ni}^+/\text{Co}^+$  na mesma matriz, em diferentes condições de nebulização pneumática e ultrassônica, potências de radiofrequência e vazões do gás de nebulização. Na presença de concentrações crescentes de Na, os autores constataram que a extensão de supressão do sinal de  $\text{Co}^+$  aumentou proporcionalmente ao aumento da vazão do gás de nebulização e de maneira inversamente proporcional ao aumento da potência de radiofrequência. O uso de  $\text{Ni}^+$  como padrão interno para  $\text{Co}^+$  (ou vice versa) fez com que a perda do sinal do analito fosse compensada em até 80%. O uso da nebulização ultrassônica aumentou os limites de detecção dos analitos, dependendo do elemento. No entanto, os autores relataram haver uma compensação entre melhores limites de detecção obtidos em altas vazões do gás nebulizador e a supressão de ionização nas condições estudadas.

De forma semelhante à nebulização pneumática, houve uma menor supressão do sinal dos analitos com a diminuição da vazão do gás aerossol.

Na análise da supressão de ionização de mais de 50 elementos, preparados em água e em solução de NaCl  $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ , os autores puderam classificar os elementos em grupos com relação à magnitude de supressão. Na maioria dos doze experimentos, elementos que foram suprimidos de maneira similar ficaram próximos um do outro nessa classificação, e dessa forma, seriam bons padrões internos uns para os outros. Ainda, Ni e Co ficaram próximos nessa classificação. Os autores observaram uma tendência com relação às primeiras energias de ionização dos analitos, já que os elementos com maiores energias de ionização tiveram sinais suprimidos de maneira mais significativa. Por fim, o padrão interno parece ser mais efetivo se a razão massa/carga e energia de ionização forem próximas às do analito. A classificação realizada pelos autores pode ser observada na Tabela 1, adaptada do estudo.

Em estudo semelhante, Vanhaecke *et al.* (1992) avaliaram a escolha de padrões internos na correção de interferências não-espectrais. Escolheram matrizes sintéticas, sendo matrizes ácidas (soluções de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácidos fosfórico, clorídrico, sulfúrico ou etanoico), matrizes orgânicas (soluções de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido etanoico ou glicina, com carbono na concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ), matrizes com altas concentrações de sólidos (soluções de K, Rh ou Lu a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e uma matriz natural (água do mar). As soluções foram fortificadas com  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , que era a matriz de referência. Os autores relataram que em todos os tipos de matrizes estudadas, a supressão ou aumento de sinal dos elementos dependeu das suas respectivas  $m/z$ . Diferentemente do estudo previamente apresentado, os autores mencionaram que nenhum dos efeitos de supressão ou aumento de sinal observados tinham relação com as energias de ionização; logo, não poderiam estar correlacionados a uma mudança no equilíbrio de ionização. Os autores apontaram, ainda, que os padrões internos devem ter  $m/z$  similares às dos analitos e as primeiras energias de ionização não eram relevantes para a escolha.

Em um estudo mais recente realizado por Olesik e Jiao (2017), os autores caracterizaram o efeito de matriz em função da  $m/z$  dos analitos e dos elementos de matriz, da concentração dos elementos de matriz, voltagens das lentes iônicas e vazão do gás de nebulização. Analisaram a resposta obtida para 14 elementos, com massas que variaram entre 7 e 238 e que tinham energias de ionização menores que

10 eV. Os elementos matrizes selecionados foram Na, Cu, Y, In, Cs, Tb, Lu e Tl em diferentes concentrações. Os resultados de experimentos similares foram comparados com o estudo de Tan e Horlick (1987), que utilizaram o modelo de instrumento de ICP-MS primeira geração Elan 250 (Sciex). Os autores relataram que a presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> de Na não impactou na sensibilidade dos analitos em ambos os instrumentos, sugerindo que a presença de Na nessa concentração não causa mudanças significativas no equilíbrio átomo-íon no ICP.

Tabela 1 – Classificação da resposta dos elementos quantificados por ICP-MS em uma matriz contendo 0,022 mol L<sup>-1</sup> de NaCl com nebulização ultrassônica, juntamente às primeiras energias de ionização dos elementos. Os resultados das recuperações estão entre parênteses (%), onde foram selecionados para a vazão do gás de nebulização em 1,2 L min<sup>-1</sup> e potência 1,2 kW.

Grupo 1 EI / eV	Mg (10) 7,7	Zn (8) 9,4	Ni (9) 7,7	Cu (7) 7,7	Co (10) 7,9	As (10) 9,7	Bi (19) 7,3	Se (14) 9,7	Fe (11) 7,9
Grupo 2 EI / eV	Al (20) 6,0	Mn (15) 7,4	Cd (27) 9,0	Cr (20) 6,7	Te (18) 9,0	Ga (13) 6,0	Ge (17) 7,9	Pt (23) 9,0	Ru (27) 7,4
Grupo 3 EI / eV	Au (23) 9,2	Ir (23) 9,1	Ca (32) 6,1	W (26) 8,0	Ta (30) 7,9	V (28) 6,7	Ti (32) 6,8	Sn (36) 7,4	Sb (31) 8,6
Grupo 4 EI / eV	Nb (41) 6,8	Mo (43) 7,0	Hf (52) 6,7	Sr (58) 5,7	In (42) 5,8	Zr (56) 6,8	Y (41) 6,4	Yb (52) 6,2	Tm (42) 6,2
Grupo 5 EI / eV	Er (54) 6,1	Ba (64) 5,3	Ho (54) 6,0	Lu (57) 5,4	Tb (62) 5,8	Dy (56) 5,9	Eu (74) 5,7		
Grupo 6 EI / eV	Nd (91) 5,5	Sm (79) 5,6	Gd (60) 6,1	Th (137) 6,1	Pr (80) 5,4	Tl (61) 6,1	La (87) 5,6	Ce (88) 5,5	

Fonte: adaptado de Thompson e Houk (1987).

De maneira consistente com o efeito espaço-carga, a mudança nesse equilíbrio se tornou mais severa na presença de elementos matriz de maior massa.

Na comparação entre os dois instrumentos, os autores descreveram que as mudanças nas sensibilidades dos analitos aumentaram com a diminuição das respectivas massas no Elan 250, e usando o Elan 6000 essas mudanças nas sensibilidades pareceram ter menor influência. No entanto, o que pôde ser observado no estudo foi que as alterações induzidas pela matriz nas sensibilidades dos íons de analitos foram mais severas para os íons pesados usando o Elan 6000, comparado ao resultado usando o Elan 250. Com relação ao uso de padrões internos, os autores sugeriram que o uso de apenas um padrão interno seria efetivo, uma vez que as massas dos íons dos analitos pareceram não ter influência na mudança da sensibilidade, como já mencionado anteriormente. Isso contrasta com o que foi relatado por Tan e Horlick. Por fim, os autores relataram que o aumento na concentração dos elementos matrizes gera mudança na sensibilidade dos analitos e que menores vazões do gás de nebulização ocasionaram menores alterações nos sinais dos analitos, o que corrobora com outros estudos.

Em estudo semelhante de Barros, Pinheiro e Nóbrega (2020) sobre o efeito espaço-carga e o uso de padrões internos na correção de interferências, os autores avaliaram a sensibilidade para vários analitos na presença de elementos matriz de diferentes massas e também padrões internos com diferentes massas. Utilizaram o um instrumento de ICP-MS quadrupolar Agilent 7800, no qual a óptica iônica é composta por quatro lentes, diferenciando-se do Elan 6000, de óptica iônica composta apenas por uma lente e do Elan 250, de óptica iônica composta por três lentes. Os autores realizaram o trabalho de maneira semelhante ao estudo de Olesik e Jiao e analisaram a resposta obtida para nove elementos, com massas variando entre 11 e 172, com padrões internos (Li, Sr e Bi) e na presença dos mesmos elementos matrizes do estudo anterior, em diferentes concentrações.

Os autores observaram que as mudanças induzidas pela matriz variaram mais para diferentes analitos. Apesar de as mudanças nas sensibilidades dos analitos em função das respectivas massas para Y, Tb, Tl e In terem sido diferentes ao usar o modelo Agilent 7800, os autores relataram que os comportamentos dos analitos de diferentes massas em diversas matrizes foram semelhantes ao relatado por Olesik e Jiao, usando o modelo Elan 6000, e distinto do que havia sido relatado anteriormente por Tan e Horlick, usando o modelo Elan 250. O efeito espaço-carga, de forma geral,

se intensificou nas soluções que continham elementos matriz de maior massa, com exceção do In, de massa média, e que esse efeito não depende da massa dos analitos estudados.

Ao analisar o uso de padrões internos nas condições estudadas, os autores constataram que um padrão interno seria suficiente para corrigir o efeito de matriz na sensibilidade de analitos de diferentes massas. Isso pode ser explicado pelo fato de os instrumentos de ICP-MS usados atualmente terem configurações diferentes dos de primeira geração, o que leva à necessidade de reavaliação do uso de padrões internos e a avaliação de efeitos de matriz. Além do efeito espaço-carga mencionado pelos autores, outros efeitos de matriz podem acontecer nas análises em ICP-MS, como efeitos de transporte e diferentes mecanismos na geração de íons, para os quais apenas um padrão interno pode não ser suficiente.

A partir desses estudos, pôde-se observar que a escolha do padrão interno ainda não poderia ser generalizada e que poderia depender tanto do equipamento utilizado e de suas respectivas condições instrumentais, como potência de radiofrequência, a óptica iônica e voltagens das lentes, vazão do gás nebulizador, dentre outros, como da matriz presente na amostra e suas concentrações e dos analitos a serem determinados.

Vale ressaltar que há poucas publicações que avaliam o efeito de mudanças na sensibilidade dos analitos em diferentes matrizes em ICP-MS. Desde o desenvolvimento da técnica, diversos instrumentos têm sido utilizados para a análise elementar, cada um com condições instrumentais que devem ser levadas em conta no momento das análises. É um tipo de equipamento suscetível a interferências e o estudo destas está restrito a poucos relatos, dada a consolidação da técnica.

Sendo assim, faz-se necessária a reavaliação do uso de instrumentos de ICP-MS ao analisar soluções que contêm altas concentrações de sólidos, além do uso de padrões internos já plenamente caracterizados e utilizados na correção de interferências.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Todos os procedimentos para a realização do trabalho foram conduzidos de modo a minimizar possíveis contaminações ou adulterações das soluções e amostras. Dessa forma, utilizou-se tubos para centrifuga novos ou lavados com detergente comercial e enxaguados com água ultrapura produzida em sistema PureLab Ultra (Elga – Veolia Water, Reino Unido), sendo posteriormente colocados em banho de ácido nítrico 10% (v/v) pelo tempo mínimo de 24 horas. Após esse período, foram enxaguados novamente com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar.

Para o preparo das soluções utilizadas nos experimentos, foram utilizados reagentes de grau analítico. Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (Neon, Suzano, Brasil) foram duplamente destilados em sistema de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) abaixo do ponto de ebulição. Foram utilizados nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) (Nuclear, Diadema, Brasil), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) (Merck, Darmstadt, Alemanha), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Merck) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) (Merck) sólidos e soluções de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) (Fluka – Honeywell, Charlotte, Estados Unidos) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) (Merck) no preparo das soluções de trabalho. Padrões elementares contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos analitos Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Rh, Sb, Tl, V, Y e Zn foram utilizados (Specsol – Quimlab, Jacareí, Brasil; Inorganic Ventures, Christianburg, Estados Unidos; Fluka Honeywell e Merck - Sigma-Aldrich). Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura.

Também se utilizou pHmetro modelo Ion 700 (Oakton Instruments, Charleton, EUA). Todas as medições elementares foram conduzidas em um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Elan 6000 (PerkinElmer-SCIEX, Thornhill, Canadá), utilizando gás argônio (White Martins-Praxair, Sertãozinho, Brasil). Os parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS estão expostos na Tabela 2.

Anteriormente às medidas realizadas no instrumento de ICP-MS, foram feitas otimizações instrumentais diárias, denominadas “Daily Performance”, para monitorar a quantidade de íons de dupla carga, por meio de íons  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ , a quantidade de óxidos por meio de  $\text{CeO}/\text{Ce}$  e também a contagem de mínima de íons Mg, Rh, In e Pb.

Tabela 2 – Parâmetros instrumentais do ICP-MS utilizado no estudo

Parâmetro instrumental	Condição de operação
Potência de radiofrequência (RF)	Fixa em 1100 W e variável entre 1000 e 1500 W
Vazão do gás de plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,20 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás nebulizador	1,10 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	Pneumático de fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Duplo passo
Diâmetro do orifício do cone amostrador	1 mm
Diâmetro do orifício do cone <i>skimmer</i>	0,8 mm
Voltagem das lentes cilíndricas	Fixa em 8,5 V e variável entre 6,5 e 13 V
Número de replicatas	1-2
Número de leituras por replicata	3

Fonte: elaborado pela autora.

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Experimentos da avaliação de processos adsorptivos de elementos metálicos em microplásticos

Na primeira parte do trabalho, foram realizados experimentos para avaliar a potencial adsorção dos elementos em microplásticos de poliestireno (PS). Condições variadas de pH, tempo e concentração dos eletrólitos foram adotadas para avaliar a influência desses parâmetros na adsorção dos elementos na superfície do microplástico.

#### 4.2.1.1 *Processo de descontaminação dos microplásticos e estratégia para a realização dos experimentos*

Anteriormente à realização dos experimentos de adsorção, foram feitos testes iniciais, nos quais os microplásticos foram agitados em béquer com água por cerca de 30 minutos. Em seguida, procedeu-se a filtração a vácuo e o filtrado foi armazenado e levado para posterior análise por ICP-MS. Tal análise permitiu observar que os materiais já estavam contaminados com alguns elementos, fazendo com que fosse necessária uma etapa de descontaminação.

Na literatura, utiliza-se agitação orbital (“shaker”) para os experimentos de adsorção de metais em microplástico. No entanto, tal equipamento não estava disponível no laboratório, fazendo-se necessário o desenvolvimento de uma nova estratégia para a realização dos experimentos. A estratégia consistiu em montar colunas preenchidas com os microplásticos e fechadas com lã de vidro, para que fosse

possível a passagem de líquido através do material em um sistema em fluxo. Para a passagem de soluções pelas colunas, utilizou-se uma bomba peristáltica, com mangueiras conectadas nas duas pontas da coluna. O líquido passou pela coluna em fluxo e foi recirculado, saindo e retornando ao mesmo recipiente contendo a solução. Fotografias das colunas encontram-se na Figura 1.

Figura 1 - Fotografias das colunas contendo os microplásticos poliamida, poliestireno, polietileno e polipropileno.



Fonte: a própria autora.

A etapa de descontaminação foi realizada utilizando as colunas montadas com os microplásticos e a solução de limpeza foi  $\text{HNO}_3$  10% (v/v). Para observar se a descontaminação estava acontecendo de forma efetiva, a solução de limpeza que passava pela coluna foi acoplada ao instrumento de ICP-MS, para que as contagens dos íons pudessem ser monitoradas em tempo real, indicando, então, que a solução estava retirando os contaminantes dos microplásticos. Após cerca de 15 minutos, as contagens dos íons diminuíram e retornaram a valores compatíveis com a solução de branco. Dessa forma, todas as colunas contendo microplásticos foram submetidas a 15 minutos de descontaminação, antes dos experimentos de adsorção serem iniciados. Na Figura 2 encontra-se o esquema de execução dos experimentos com as colunas e a bomba peristáltica, com a solução em recirculação.

Figura 2 – Sistema em fluxo adotado para descontaminação e experimentos de adsorção de metais em microplásticos empacotados em coluna de PTFE, com detecção elementar por ICP-MS.



Fonte: a própria autora.

#### 4.2.1.2 *Experimentos de adsorção de elementos metálicos em microplásticos utilizando planejamento fatorial*

Para a realização dos experimentos de adsorção de elementos pelos microplásticos, a concentração dos elementos e as demais variáveis experimentais foram selecionadas e aplicadas em forma de planejamento experimental para reduzir o número de experimentos e avaliar o efeito de diferentes parâmetros sobre o processo de adsorção.

Para os experimentos, microplásticos de PS no tamanho de 500  $\mu\text{m}$  foram empregados. Utilizou-se de um planejamento fatorial  $2^3$ , tendo como fatores o pH da solução, o tempo de contato da solução e a concentração dos sais de forma quantitativa. A vazão da bomba peristáltica foi avaliada de forma qualitativa. O pH da solução foi ajustado utilizando HCl e KOH, entre 3 e 9, com ponto central em 6, com o auxílio de um pHmetro. A seleção de meios ácido, básico e neutro para a realização dos experimentos foi baseada na literatura. A concentração dos eletrólitos foi

controlada por meio do uso de  $\text{NaNO}_3$  em concentrações entre 0 e  $24 \text{ mmol L}^{-1}$ , com ponto central em  $12 \text{ mmol L}^{-1}$ , considerando a quantidade máxima de sólido que poderia ser inserido no instrumento de ICP-MS, 0,2 % (m/v). As soluções continham os analitos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V e Zn na concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Ródio foi usado como padrão interno na concentração de  $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Com o planejamento fatorial, foram selecionadas condições de máximo e mínimo de pH, concentração do eletrólito e tempo, combinadas entre si, e a vazão da bomba peristáltica foi avaliada em bloco, uma vez que era uma variável de difícil controle. Os valores máximos, mínimos e de ponto central das variáveis avaliadas estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento fatorial  $2^3$  empregado para a avaliação da adsorção de elementos metálicos em microplásticos.

Exp	Vazão (bloco)	pH	$\text{NaNO}_3$	Tempo	Vazão / $\text{ml min}^{-1}$	pH	$\text{NaNO}_3 / \text{mmol L}^{-1}$	Tempo / min
1	1	-1	-1	-1	2	3	0	10
2	1	1	-1	1	2	9	0	120
3	2	1	-1	-1	4	9	0	10
4	2	-1	-1	1	4	3	0	120
5	1	0	0	0	2	6	12	65
6	1	0	0	0	2	6	12	65
7	1	0	0	0	2	6	12	65
8	2	0	0	0	4	6	12	65
9	2	0	0	0	4	6	12	65
10	2	0	0	0	4	6	12	65
11	1	-1	1	1	2	3	24	120
12	2	1	1	1	4	9	24	120
13	2	-1	1	-1	4	3	24	10
14	1	1	1	-1	2	9	24	10

Fonte: elaborado pela autora.

Posteriormente à realização dos experimentos do planejamento, todas as soluções foram acidificadas em  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) e foram levadas ao ICP-MS para a quantificação dos analitos.

#### 4.2.2 Investigação de efeito de matriz em soluções salinas no ICP-MS

Após a realização dos experimentos de adsorção dos elementos em microplásticos, observou-se que a resposta obtida não condizia com as expectativas teóricas. Dessa forma, iniciou-se uma investigação com relação à influência do pH, de

padrões internos, da concentração dos analitos e da presença de diferentes sais na intensidade de sinal observada para os analitos por ICP-MS.

#### 4.2.2.1 *Experimentos com analitos na concentração 1 mg L<sup>-1</sup> em soluções de pH 3 e 9, ajustados com HCl e KOH e concentração dos eletrólitos ajustada com NaNO<sub>3</sub>*

Como testes iniciais, foram preparadas soluções contendo os analitos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> e os padrões internos Rh, Y e In na concentração de 200 µg L<sup>-1</sup>. Foram preparadas as seguintes soluções: 1) pH 3, sem presença de NaNO<sub>3</sub>; 2) pH 9, sem presença de NaNO<sub>3</sub>; 3) pH 3, NaNO<sub>3</sub> 24 mmol L<sup>-1</sup>; 4) pH 9, NaNO<sub>3</sub> 24 mmol L<sup>-1</sup>. Tais soluções foram preparadas para observar a influência do pH e a presença de NaNO<sub>3</sub> nas concentrações dadas pelo ICP-MS. Posteriormente, as soluções foram analisadas para a quantificação dos analitos.

#### 4.2.2.2 *Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> com ou sem NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl*

Foram preparadas soluções contendo os analitos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>, na presença de HNO<sub>3</sub> e de condições básicas com KOH, NH<sub>3</sub> e TMAH, na ausência e presença de NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl 24 mmol L<sup>-1</sup>. Foram testados os padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y, na concentração de 20 µg L<sup>-1</sup>. As soluções foram analisadas por ICP-MS para a medição das intensidades de cada analito, com o objetivo de avaliar a presença de diferentes bases, eletrólitos e também padrões internos.

#### 4.2.2.3 *Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> e ajuste de eletrólitos com NaCl, NaNO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>*

Foram preparadas soluções contendo os analitos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 0,5 % (v/v), com a concentração dos eletrólitos variando de 0,24 a 24 mmol L<sup>-1</sup> com NaCl, NaNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, e os padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração de 20 µg L<sup>-1</sup>, para avaliar o efeito do Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na intensidade de sinal para os analitos obtida por ICP-MS.

#### 4.2.2.4 Avaliação multivariada do efeito de parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS na análise de soluções salinas

Após a realização dos experimentos contendo concentrações crescentes dos eletrólitos na solução, foi fixada a concentração de 12 mmol L<sup>-1</sup> de NaCl e NaNO<sub>3</sub> para a otimização das voltagens das lentes iônicas. Foram utilizadas soluções preparadas com HNO<sub>3</sub> 0,5 % (v/v), com e sem a presença dos sais na concentração mencionada anteriormente e foram otimizadas as voltagens para os analitos Al, Rh, Pb e Zn na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>.

Posteriormente a esse processo, foi realizado um planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, tendo como fatores a potência de radiofrequência (RF) e a voltagem das lentes iônicas, baseado na otimização anterior. Utilizou-se o software Statistica para a realização do planejamento e para o tratamento dos dados, que gerou as superfícies de resposta para cada analito estudado. O planejamento fatorial 3<sup>2</sup> gera nove experimentos; no entanto, foram adicionados mais dois pontos centrais, totalizando onze experimentos, que foram feitos em duplicata. Os analitos estudados estavam na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>, preparados com HNO<sub>3</sub> 0,5 % (v/v), sem a presença dos sais e na presença dos sais como já mencionado.

Tabela 4 – Experimentos do planejamento fatorial 3<sup>2</sup> utilizado para avaliar as condições instrumentais do ICP-MS na intensidade dada para cada analito.

<b>Exp</b>	<b>Voltagens lentes</b>	<b>Potência RF</b>	<b>Voltagens lentes (V)</b>	<b>Potência RF (W)</b>
<b>1</b>	-1	-1	6,5	1000
<b>2</b>	-1	0	6,5	1250
<b>3</b>	-1	1	6,5	1500
<b>4</b>	0	-1	9,75	1000
<b>5</b>	0	0	9,75	1250
<b>6</b>	0	1	9,75	1500
<b>7</b>	1	-1	13	1000
<b>8</b>	1	0	13	1250
<b>9</b>	1	1	13	1500
<b>10</b>	0	0	9,75	1250
<b>11</b>	0	0	9,75	1250

Fonte: elaborado pela autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS DE ELEMENTOS METÁLICOS EM MICROPLÁSTICOS

Na primeira parte do trabalho, foi realizada a avaliação do potencial de adsorção dos elementos em microplásticos de PS por meio de um planejamento experimental. Tais experimentos foram realizados pois o processo pode ser suscetível às diferentes condições físico-químicas, dependendo do meio no qual está exposto. O seguimento do trabalho foi realizado em razão dos resultados obtidos a partir desses experimentos.

Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se os resultados dos experimentos de adsorção empregados utilizando o planejamento fatorial  $2^3$ , tendo como fatores o pH, a concentração dos eletrólitos com  $\text{NaNO}_3$ , o tempo e a vazão da bomba peristáltica. Os resultados estão de acordo com a Tabela 3.

Os dados da Tabela 5 sugerem que as concentrações aparentes dos analitos aumentaram com o aumento da concentração dos eletrólitos, conforme constatado a partir do experimento 5. Isso se deve ao fato de o padrão interno Rh ter sua intensidade diminuída na presença do sal, fazendo com que as intensidades dos analitos aumentassem e, conseqüentemente, suas respectivas “concentrações aparentes”. Essa denominação foi utilizada pois as concentrações obtidas nos experimentos foram afetadas pela presença dos eletrólitos, por isso sugeriu-se que seriam concentrações aparentes.

Na Tabela 6, os resultados são mostrados sem uso de padrão interno e observa-se um comportamento oposto, já que a partir do experimento 5 as concentrações aparentes dos analitos diminuíram com o aumento da concentração dos eletrólitos. Esse efeito estaria de desacordo com a literatura, pois estudos demonstram que o aumento da salinidade na adsorção de elementos em microplástico provoca a inibição do processo, que pode estar relacionado a uma maior competição entre os íons  $\text{Na}^+$  e os demais analitos nos sítios de adsorção (Liu *et al.* 2022). Paralelamente, o aumento da concentração salina da solução ocasionaria um aumento na estabilização dos íons na solução aquosa pela contribuição eletrostática dos íons do eletrólito forte no processo de solvatação. Com isso, seria esperado que a adsorção iônica no material polimérico fosse inibida, o que contrasta com os resultados observados. Ainda, observou-se que a concentração aparente dos analitos

não diminuiu de forma significativa mesmo nos experimentos sem a concentração dos eletrólitos.

A partir desses resultados, concluiu-se que o efeito na intensidade de sinal e concentração aparente poderia estar relacionado à resposta dada pelo instrumento, não sendo relacionado a adsorção dos elementos nos microplásticos.

Tabela 5 – Concentrações aparentes de cada analito no planejamento fatorial  $2^3$  utilizado para os experimentos de adsorção dos elementos em microplásticos, na presença de Rh como padrão interno.

Exp	Concentração aparente / $\mu\text{g L}^{-1}$													
	Al	Co	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Ba	Mo	V	Sb	Cd	Cr
1	914,24	945,70	940,05	948,81	942,76	922,97	937,13	1.127,17	921,98	925,08	939,98	983,93	1.099,33	937,56
2	953,48	964,63	959,81	970,96	963,13	936,46	966,91	1.078,43	935,01	936,95	965,09	979,11	1.087,06	961,34
3	961,97	999,85	987,54	1.002,80	992,16	972,84	981,09	1.155,84	978,80	982,91	998,96	1.035,89	1.151,39	989,86
4	966,21	998,05	990,60	1.004,17	993,19	967,14	984,57	1.133,24	964,45	965,21	1.000,28	1.016,94	1.131,13	987,56
5	1.111,57	1.137,21	1.095,84	1.106,62	1.107,26	1.185,07	1.163,44	982,76	1.132,76	1.095,08	1.226,61	1.070,18	924,82	1.165,51
6	1.083,64	1.229,44	1.193,99	1.169,92	1.197,52	1.256,79	1.205,39	1.068,86	1.214,44	1.179,41	1.285,95	1.158,95	993,97	1.225,91
7	1.243,95	1.392,27	1.336,31	1.317,39	1.358,15	1.428,58	1.357,27	1.202,16	1.388,82	1.345,52	1.439,50	1.314,21	1.125,94	1.373,42
8	1.081,21	1.251,94	1.179,25	1.172,96	1.225,29	1.289,01	1.206,12	1.076,75	1.257,88	1.218,54	1.291,20	1.185,80	1.013,46	1.216,34
9	1.097,96	1.256,66	1.191,69	1.185,95	1.218,37	1.300,81	1.219,66	1.072,37	1.277,58	1.222,23	1.294,89	1.199,41	1.017,57	1.228,81
10	1.125,48	1.268,46	1.192,99	1.192,16	1.229,07	1.318,17	1.237,03	1.078,24	1.303,49	1.246,36	1.317,93	1.216,82	1.032,79	1.242,43
11	1.114,17	1.281,68	1.201,79	1.198,11	1.214,60	1.304,72	1.259,48	997,33	1.322,85	1.266,71	1.338,59	1.213,26	987,18	1.246,97
12	1.124,02	1.305,17	1.216,13	1.219,79	1.232,35	1.324,59	1.279,11	1.007,36	1.373,14	1.296,41	1.350,42	1.236,48	1.004,36	1.267,94
13	1.066,42	1.214,26	1.114,95	1.129,35	1.152,19	1.265,24	1.190,11	952,35	1.291,94	1.229,05	1.255,71	1.180,23	946,44	1.168,55
14	1.088,21	1.270,77	1.171,44	1.168,46	1.199,03	1.314,99	1.237,34	971,88	1.364,40	1.287,39	1.308,56	1.229,33	982,26	1.201,89

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 6 - Concentrações de cada analito no planejamento fatorial  $2^3$  utilizado para os experimentos de adsorção dos elementos em microplásticos, sem padrão interno.

Exp	Concentração aparente/ $\mu\text{g L}^{-1}$													
	Al	Co	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Ba	Mo	V	Sb	Cd	Cr
1	985,54	1.019,21	1.014,99	1.022,48	1.016,00	994,66	1.009,97	1.215,32	993,65	997,03	1.013,06	1.060,59	1.248,03	1.010,44
2	1.045,12	1.056,82	1.053,80	1.063,81	1.054,97	1.025,90	1.059,45	1.179,77	1.024,14	1.026,50	1.057,52	1.071,96	1.253,07	1.053,49
3	1.031,39	1.071,69	1.060,34	1.074,82	1.063,41	1.042,76	1.051,60	1.239,12	1.049,16	1.053,62	1.070,80	1.110,45	1.299,83	1.061,07
4	1.081,26	1.116,26	1.110,72	1.123,23	1.110,73	1.081,49	1.101,34	1.267,01	1.078,68	1.079,61	1.118,92	1.137,19	1.332,02	1.104,68
5	556,78	568,35	538,60	554,16	553,02	592,50	582,88	487,57	566,66	548,19	614,58	534,43	486,61	583,09
6	429,23	489,38	463,88	465,50	476,54	500,19	479,40	423,81	483,04	469,48	511,78	461,38	416,74	487,44
7	446,10	501,53	469,30	474,44	489,13	514,50	488,53	431,21	499,89	484,66	518,48	473,41	427,18	494,23
8	429,09	499,29	458,88	467,62	488,56	513,91	480,56	427,69	501,25	485,96	514,83	472,89	425,68	484,60
9	435,46	500,76	463,52	472,47	485,40	518,30	485,68	425,57	508,70	487,06	515,93	477,94	427,08	489,18
10	456,28	516,41	474,54	485,18	500,24	536,59	503,24	437,33	530,30	507,45	536,53	495,44	442,89	505,32
11	406,89	470,60	429,27	439,72	445,85	478,97	462,02	364,49	485,34	465,13	491,39	445,55	381,82	457,30
12	387,61	452,68	409,44	422,89	427,33	459,31	443,23	347,58	475,85	449,66	468,31	428,87	366,91	439,25
13	406,07	464,81	415,05	432,12	440,94	484,25	455,15	362,90	494,16	470,49	480,58	451,86	381,63	446,77
14	406,79	477,55	428,41	438,91	450,45	494,04	464,58	363,40	512,30	483,79	491,68	461,92	388,73	451,11

Fonte: elaborado pela autora.

## 5.2 INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ EM SOLUÇÕES SALINAS NO ICP-MS

Inicialmente, foi realizado o estudo da possível contribuição de espécies poliatômicas, por meio da medição de brancos analíticos (soluções que continham as matrizes estudadas, mas sem a adição dos analitos). Essa etapa foi fundamental para a continuação do trabalho, pois pôde-se descartar a contribuição dessas espécies.

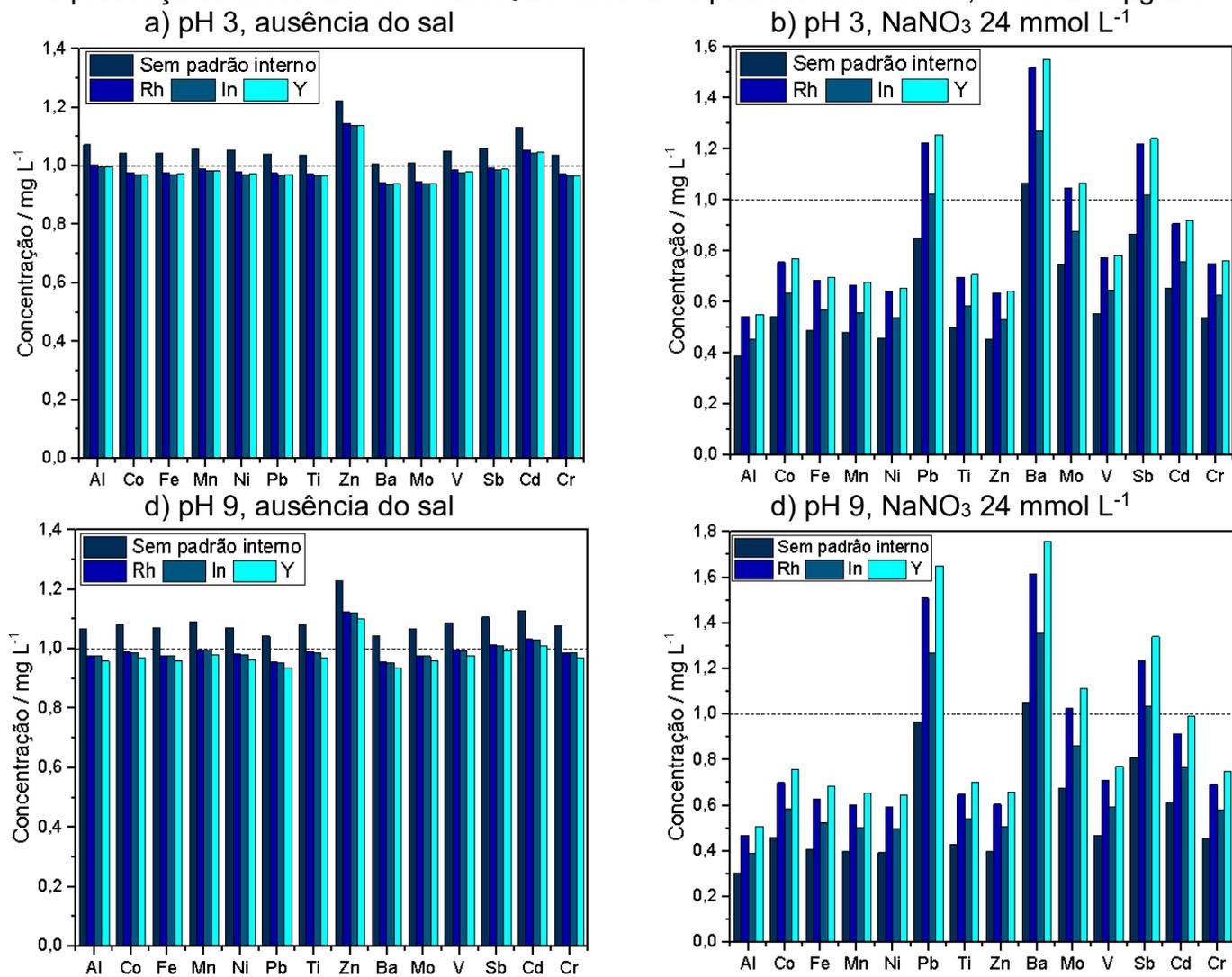
### 5.2.1 Experimentos com analitos na concentração $1 \text{ mg L}^{-1}$ em soluções de pH 3 e 9, ajustados com HCl e KOH e concentração dos eletrólitos ajustada com $\text{NaNO}_3$

Para iniciar a investigação do efeito de matriz causado por soluções salinas em ICP-MS, foram testadas soluções semelhantes às empregadas nos experimentos de adsorção. As soluções foram preparadas com os analitos na mesma concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  com pH ajustado para 3 e 9, na ausência e na presença de eletrólitos com  $\text{NaNO}_3$   $24 \text{ mmol L}^{-1}$ . Outros padrões internos, In e Y, também foram testados, assim como o Rh, que havia sido utilizado previamente. As soluções preparadas foram levadas para análise por ICP-MS.

Na Figura 3 encontram-se os resultados dos testes iniciais de pH, concentração do sal e padrões internos. Pode-se observar que o pH, sem a presença do sal, não aparentou ser um fator significativo nas concentrações aparentes determinadas por ICP-MS, uma vez que as concentrações dos analitos permaneceram próximas a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Na presença de  $\text{NaNO}_3$   $24 \text{ mmol L}^{-1}$ , as concentrações aparentes da maior parte dos analitos diminuíram, e mesmo na presença do padrão interno, as concentrações aparentes ficam menores, o que indica que o padrão interno também sofre supressão de ionização na presença do sal, mas em magnitude diferente às dos analitos. Se os padrões internos se comportassem de maneira semelhante aos analitos, as concentrações aparentes deveriam se manter próximas a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Excetuam-se Pb, Ba e Sb, que geraram concentrações aparentes superiores a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  na presença dos padrões internos, o que pode indicar que a supressão de ionização para esses analitos foi menor presença do eletrólito. No entanto, tais experimentos ainda não foram suficientes para obter conclusões abrangentes.

Figura 3 – Gráficos das concentrações aparentes dos analitos na concentração 1 mg L<sup>-1</sup>, com pH ajustado para 3 e 9, na ausência e presença de eletrólitos com NaNO<sub>3</sub> 24 mmol L<sup>-1</sup> e padrões internos Rh, In e Y 200 µg L<sup>-1</sup>.



Fonte: a própria autora.

### 5.2.2 Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> com ou sem NaCl e NH<sub>4</sub>Cl

Nessa etapa de investigação do efeito de matriz causado por soluções salinas em ICP-MS, as soluções contendo os analitos foram preparadas na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>. Foram avaliados novos meios básicos com pH ajustado para 9, e em meio ácido, como soluções normalmente são preparadas nas análises em ICP-MS. Ainda, foram avaliados dois diferentes sais que continham o ânion em comum e a correção de outros padrões internos nos sinais obtidos para os analitos.

Nas Figuras 4 e 5 encontram-se os gráficos que demonstram o efeito da mudança do cátion usado para ajuste da concentração dos eletrólitos (Na<sup>+</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) nos sinais obtidos para diferentes analitos em função das energias de ionização e massas crescentes dos analitos, respectivamente, em diferentes condições de preparo. Os dados foram tratados de forma a observar a influência do NaCl, um sal de um elemento facilmente ionizável e potencial indutor de efeitos não-espectrais, e do NH<sub>4</sub>Cl, que apresenta o cloreto como ânion comum e com elevada energia de ionização, mas um cátion que se decompõe facilmente no plasma, gerando íons menores.

Os gráficos das Figuras 4 e 5 foram plotados por meio do resultado das seguintes Equações 1 e 2. Na Equação 1, as intensidades obtidas para o analito na presença de NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl (em cada meio ácido ou básico) foram divididas pela intensidade máxima para o analito em todas as matrizes (na ausência e presença de sais, assim como em meio ácido e básico). Posteriormente, os resultados da intensidade relativa em NaCl e NH<sub>4</sub>Cl foram aplicados na Equação 2, para obter a intensidade relativa de Na sobre NH<sub>4</sub>, na qual foi relacionada às energias de ionização e razão massa/carga monitorada para a realização dos gráficos.

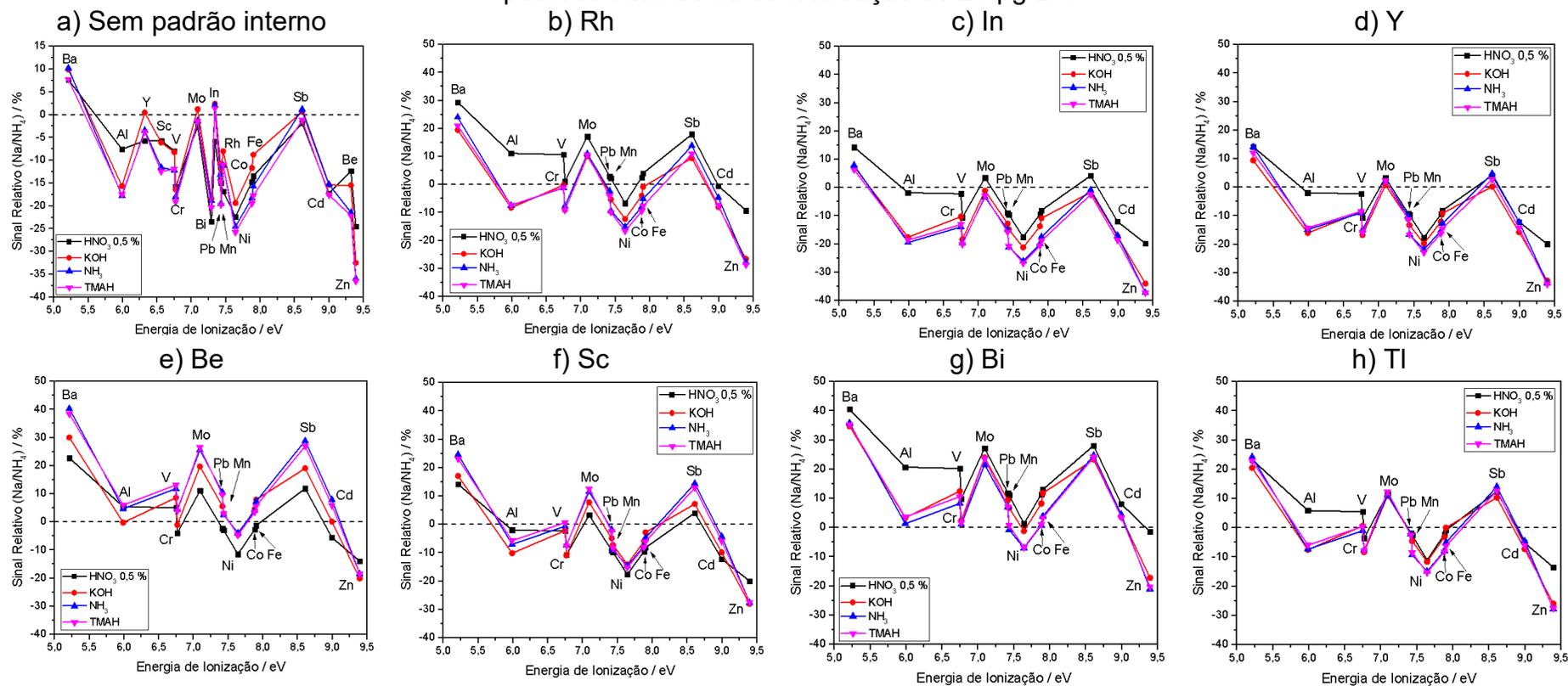
$$\text{Intensidade relativa (NaCl ou NH}_4\text{Cl)} = \frac{\text{Intensidade observada na respectiva matriz (NaCl ou NH}_4\text{Cl)}}{\text{Intensidade máxima observada em todas as matrizes (em todos os meios, ácido ou básicos)}} \times 100 \text{ (Eq 1)}$$

$$\text{Intensidade relativa Na}^+/\text{NH}_4^+ \text{ (%) } = \frac{\text{Intensidade relativa em NaCl} - \text{Intensidade relativa em NH}_4\text{Cl}}{\text{Intensidade relativa em NH}_4\text{Cl}} \times 100 \text{ (Eq 2)}$$

Na Figura 4 pode-se observar uma tendência decrescente do sinal relativo com relação à energia de ionização dos analitos que pode ser destacada pelos extremos, Ba, com menor energia de ionização, e Zn, com maior energia de ionização. Essa tendência é esperada, uma vez que elementos mais facilmente ionizados no plasma são menos suscetíveis à presença de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Com relação aos padrões internos, os que possibilitaram melhores correções foram Y, Sc e Tl. Coincidentemente, esses padrões internos têm suas primeiras energias de ionização iguais a 6,32, 6,56 e 6,11 eV, respectivamente, sendo assim, os padrões internos com menores energias de ionização. Alguns analitos com energias de ionização intermediários pareceram não seguir essa tendência, mas isso pode estar relacionado às respectivas massas, o que pode ser visualizado na Figura 5.

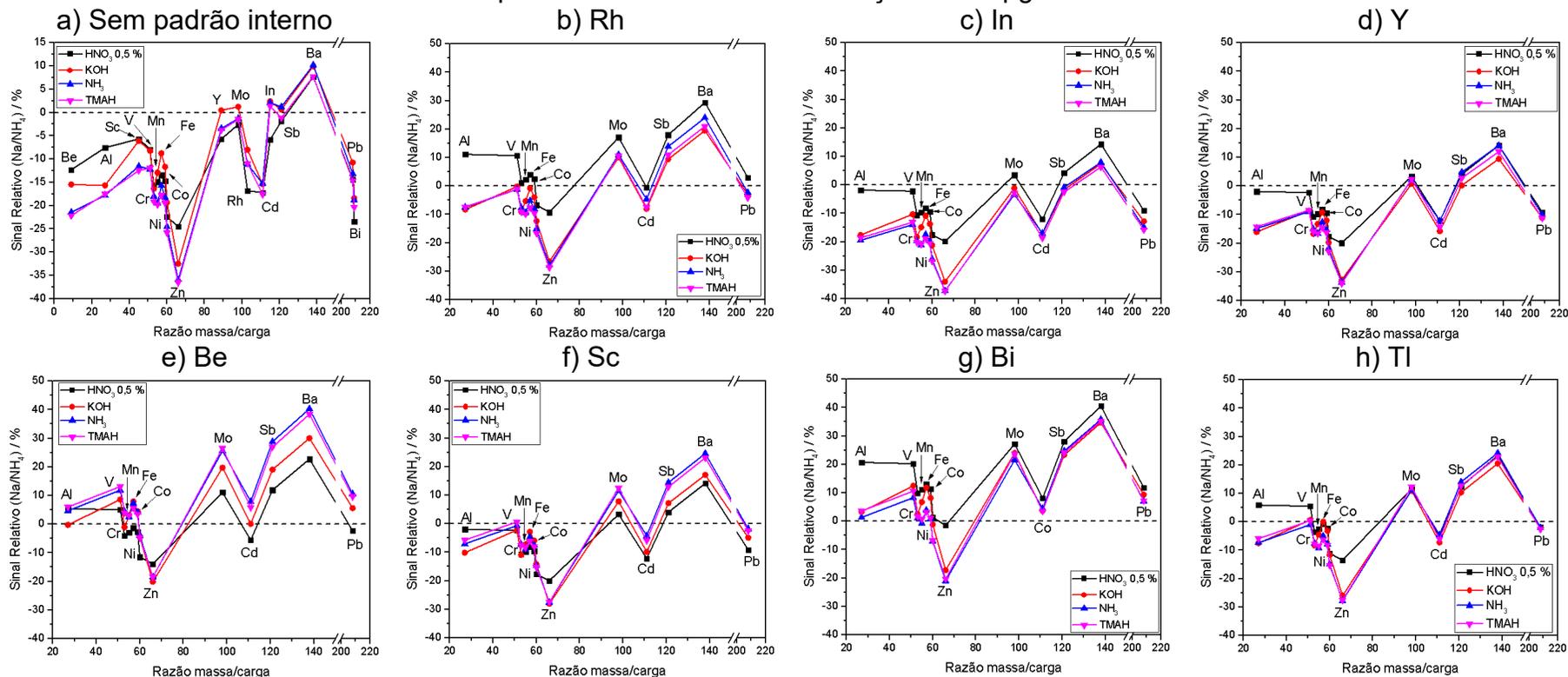
Na Figura 5, não é possível enxergar uma tendência de variação de sinal com relação às razões massa/carga ( $m/z$ ) dos analitos. Bário e Zn, novamente, tiveram comportamentos opostos. Os padrões internos que proveram melhores correções foram Y, Sc e Tl, de maneira generalizada. No entanto, os gráficos da Figura 5 sugerem que a escolha do padrão interno deve ser feita com relação à similaridade da razão massa/carga dos analitos e também das respectivas energias de ionização. Os resultados sugerem alguma influência do efeito espaço-carga, embora não fique plenamente caracterizado o efeito em si, já que alguns elementos mais pesados foram beneficiados pela presença de Na na solução. Assim, assume-se que o impacto sobre a eficiência de ionização, particularmente no canal axial, permaneça como o efeito dominante. Todavia, é possível também que a presença de Na favoreça o processo de transmissão iônica, particularmente na região da ótica iônica, considerando-se a presença abundante em relação aos analitos. De modo geral, esse efeito é, ainda, pouco conhecido e a discussão é especulativa, baseada na melhora de intensidade relativa para elementos pesados na presença de Na. Ainda assim, percebe-se duas notórias exceções (Pb e Bi) – dois elementos “pesados” para os quais a presença de Na resultou em supressão relativa de sinal em relação à tendência de aumento que se observa na Figura 5.

Figura 4 – Gráficos do sinal relativo dos analitos na presença de  $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$  pelas energias de ionização crescentes. Os analitos na concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparados em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), KOH,  $\text{NH}_3$  e TMAH. Concentração dos eletrólitos  $24 \text{mmol L}^{-1}$  e padrões internos na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 5 – Gráficos do sinal relativo dos analitos na presença de  $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$  pela razão massa/carga crescente. Os analitos na concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparados em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), KOH,  $\text{NH}_3$  e TMAH. Concentração dos eletrólitos  $24 \text{mmol L}^{-1}$  e padrões internos na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .



Fonte: elaborado pela autora.

### 5.2.3 Experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> e ajuste de eletrólitos com NaCl, NaNO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Nessa etapa do trabalho foi analisada a influência de três diferentes sais, com concentrações crescentes, na intensidade observada para os analitos e padrões internos por ICP-MS. Na Figura 6 encontram-se os gráficos referentes aos experimentos com analitos na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>, preparados em HNO<sub>3</sub> 0,5% (v/v), concentração dos eletrólitos variando de 0,24 mmol L<sup>-1</sup> a 24 mmol L<sup>-1</sup> com NaCl, NaNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, e com padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração de 20 µg L<sup>-1</sup>. Os gráficos foram plotados utilizando a intensidade normalizada *versus* a concentração dos eletrólitos. A intensidade normalizada foi calculada como se demonstra na Equação 3.

$$\text{Intensidade normalizada (\%)} = \frac{\text{Intensidade de sinal do analito na respectiva concentração}}{\text{Intensidade máxima de sinal do analito em todas as concentrações}} \times 100 \text{ (Eq. 3)}$$

3)

Os resultados mostram que houve uma supressão no sinal para os analitos de magnitude variável com o aumento da concentração dos sais. A partir dos gráficos da Figura 6, sugere-se que os efeitos de supressão são dependentes da m/z, pois elementos mais pesados (como Bi e Pb) foram menos afetados. Percebe-se, ainda, que a sensibilidade para esses elementos aumentou na presença dos eletrólitos. Esse comportamento assemelha-se com que se descreve como efeito espaço-carga, caracterizado pela repulsão dos íons para fora do feixe ou então pela blindagem do campo elétrico produzido pela ótica iônica (Olesik e Jiao, 2017). Assim, assume-se que a presença abundante de eletrólitos de baixa m/z possa atuar de modo a aumentar a eficiência do processo de transmissão iônica para m/z elevadas, resultando em um efeito de focalização melhorado. É possível, ainda, que o processo esteja relacionado à extração dos íons na interface. Embora a extração iônica seja tipicamente qualificada como um processo não discriminatório, a abundância de íons de baixa m/z, oriundos dos eletrólitos fracos usados para ajustar a força iônica, pode, eventualmente, aprimorar o processo extrativo, embora esta discussão seja essencialmente especulativa.

Na presença de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , pode-se observar uma supressão de sinal de forma generalizada, mas em uma extensão muito menor, quando comparado aos demais sais. Como esperado, o uso de um sal completamente decomposto no plasma de Ar deve impactar de maneira diferenciada a sensibilidade para os analitos, já que não há, nessas condições, um íon abundantemente presente e 100% ionizado, como sódio. Essa comparação deixa evidente que o íon sódio é, de fato, protagonista nos efeitos de sensibilidade monitorados.

O emprego de Rh e Y como padrões internos parece corrigir a supressão de sinal; no entanto, são efetivos apenas em condições de menor força iônica e, ainda, são mais efetivos para elementos mais pesados do que para os mais leves. Um comportamento semelhante foi observado quando In, Bi e Tl foram investigados como padrões internos. Já o Be e Sc, quando investigados como padrões internos, foram mais efetivos para os elementos mais leves.

Assume-se, num primeiro momento, que a escolha do padrão interno nessas condições experimentais deva ser associada à similaridade da  $m/z$  do padrão interno com os analitos. No entanto, Rodushkin, Ruth e Klockare (1998) relataram que as interferências não-espectrais dependem do potencial de ionização e da massa atômica dos analitos na presença de soluções salinas. A escolha do padrão interno baseada na similaridade da massa e da primeira energia de ionização se deve à suposição de que ambos serão afetados de forma similar no processo (Barros, Pinheiro e Nóbrega, 2020).

Na Tabela 8 encontram-se os valores das primeiras energias de ionização dos analitos e as  $m/z$  que foram monitoradas por ICP-MS no estudo. Uma relação entre as energias de ionização dos analitos e dos padrões internos pode ser observada nessa etapa, mas nas condições experimentais estudadas, a similaridade da massa ainda parece ser um fator principal para a atuação eficiente do padrão interno.

Nessa parte do trabalho, foram avaliados os efeitos decorrentes da adoção de concentrações crescentes dos sais no comportamento de diversos analitos e padrões internos. No entanto, a literatura relata que parâmetros instrumentais do ICP-MS, como a potência de radiofrequência, a voltagem das lentes iônicas e a vazão do gás nebulizador, também são fatores importantes no estudo do efeito de matriz de soluções salinas (Jiao e Olesik, 2020). Dessa forma, a etapa seguinte do trabalho voltou-se para a avaliação de parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS na análise de soluções em meio salino.

Tabela 7 – Relação dos analitos e dos padrões internos com as respectivas energias de ionização e massa atômica

<b>Analito</b>	<b>1ª Energia de Ionização (eV)</b>	<b>Massa atômica</b>	<b>Padrão interno</b>	<b>1ª Energia de Ionização (eV)</b>	<b>Massa atômica</b>
<b>Ba</b>	5,211664	138	<b>Tl</b>	6,1082	205
<b>Al</b>	5,985768	27	<b>Y</b>	6,3173	89
<b>V</b>	6,74619	51	<b>Sc</b>	6,56149	45
<b>Cr</b>	6,76651	53	<b>Bi</b>	7,2855	209
<b>Mo</b>	7,09243	98	<b>In</b>	7,34392	115
<b>Pb</b>	7,41663	208	<b>Rh</b>	7,4589	103
<b>Mn</b>	7,43402	55	<b>Be</b>	9,3227	9
<b>Ni</b>	7,6398	60			
<b>Co</b>	7,88101	59			
<b>Fe</b>	7,9024	57			
<b>Sb</b>	8,60839	121			
<b>Cd</b>	8,99382	111			
<b>Zn</b>	9,394199	66			

Fonte: Adaptado de Handbook of Chemistry and Physics, 2014.

Figura 6 – Gráficos da intensidade normalizada dos analitos na concentração  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), pelas concentrações variando de 0,24 a  $24 \text{ mmol L}^{-1}$  com NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , na ausência e na presença dos padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

(continua)

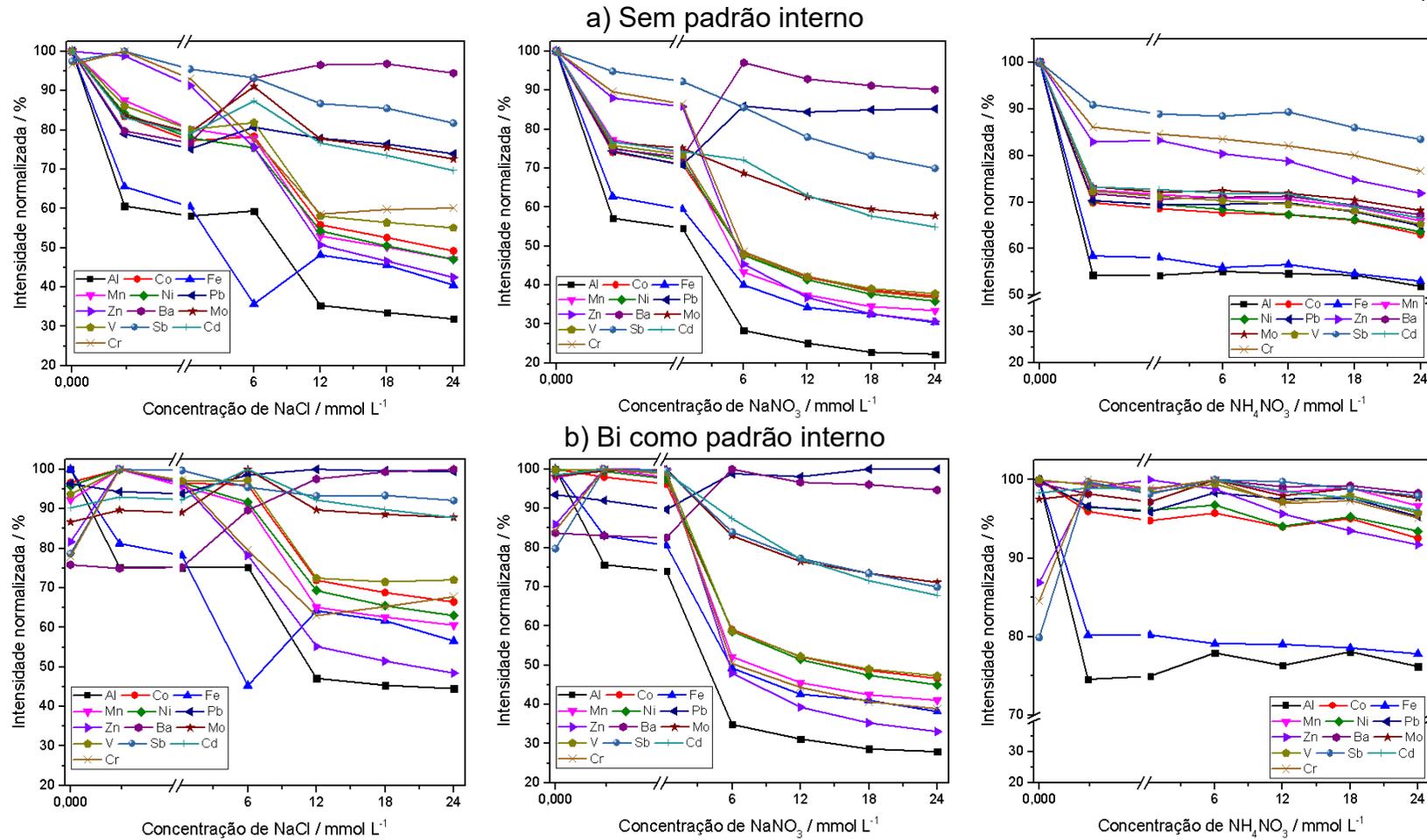


Figura 6 - Gráficos da intensidade normalizada dos analitos na concentração  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), pelas concentrações variando de 0,24 a  $24 \text{ mmol L}^{-1}$  com NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , na ausência e na presença dos padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

(continua)

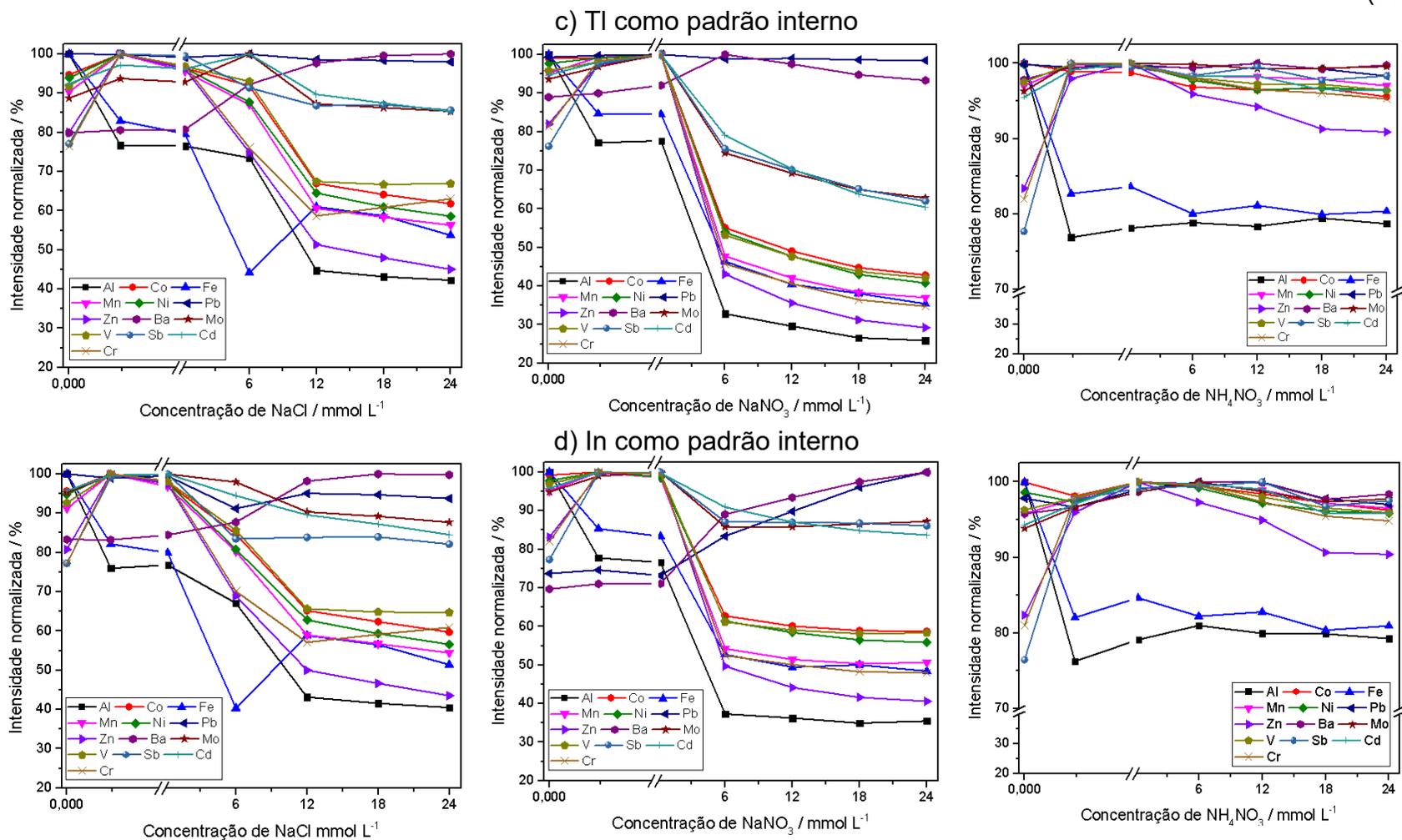


Figura 6 - Gráficos da intensidade normalizada dos analitos na concentração  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), pelas concentrações variando de 0,24 a  $24 \text{ mmol L}^{-1}$  com NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , na ausência e na presença dos padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

(continua)

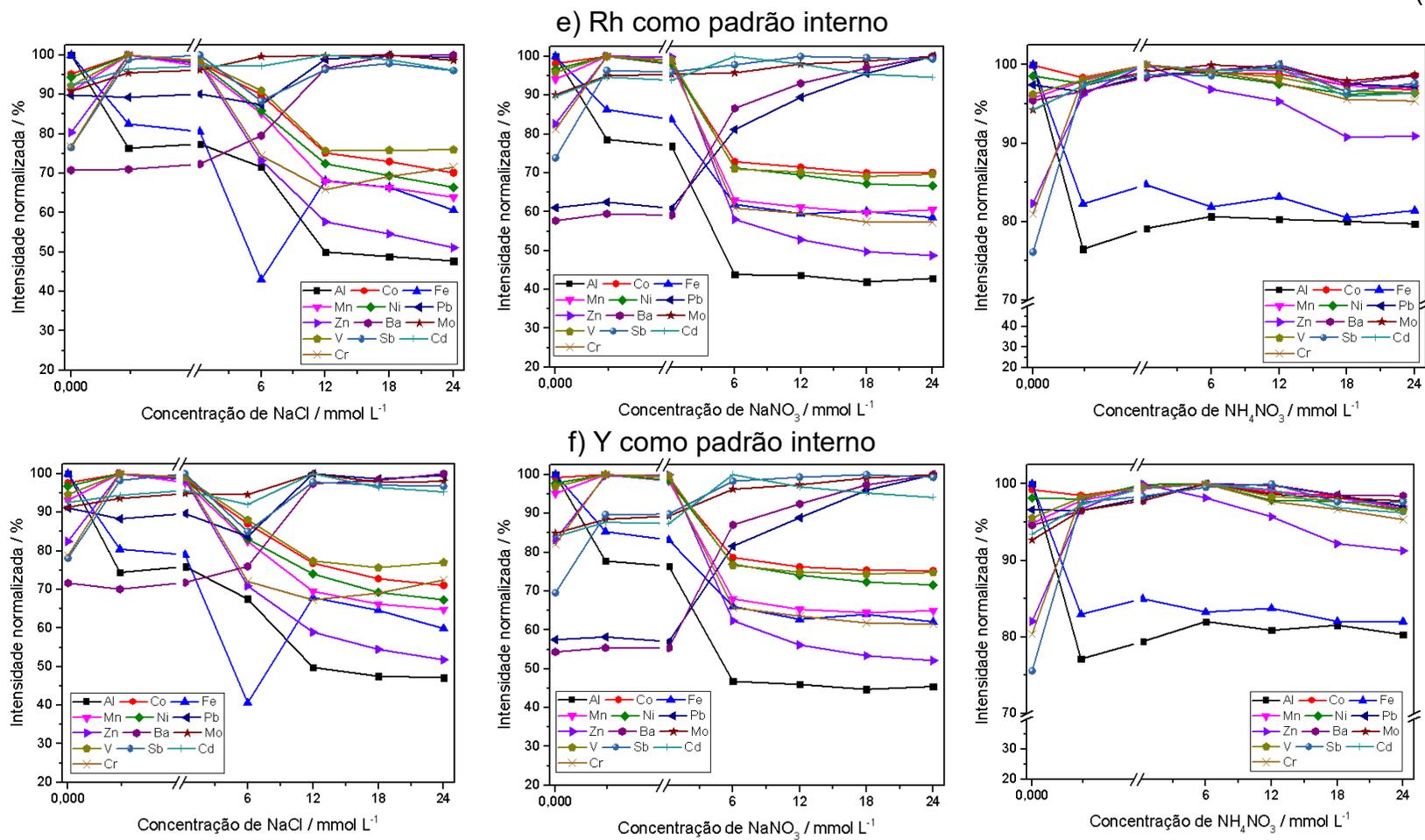
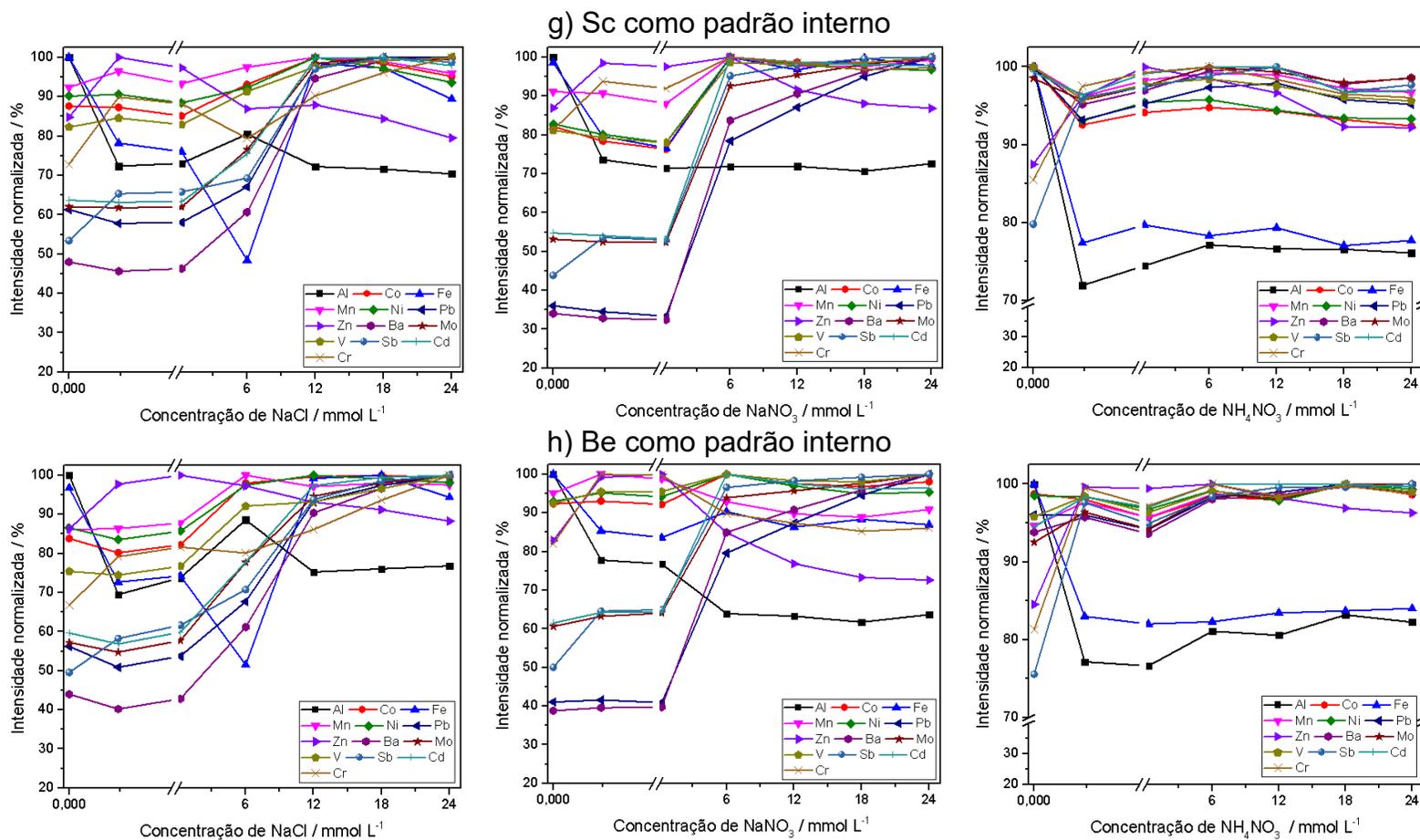


Figura 6 - Gráficos da intensidade normalizada dos analitos na concentração  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v), pelas concentrações variando de 0,24 a  $24 \text{ mmol L}^{-1}$  com NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , na ausência e na presença dos padrões internos Be, Bi, In, Rh, Sc, Tl e Y na concentração  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

(conclusão)



#### 5.2.4 Avaliação multivariada do efeito de parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS na análise de soluções salinas

A partir dos resultados dos experimentos anteriores, foi possível constatar que houve uma supressão de ionização dos analitos na presença dos sais, principalmente em NaCl e NaNO<sub>3</sub>, a partir de concentrações superiores a 12 mmol L<sup>-1</sup>. Dessa forma, essa concentração foi fixada para a realização dos experimentos dessa etapa, na qual parâmetros instrumentais foram avaliados.

Na Figura 7 encontram-se as superfícies de resposta geradas a partir do planejamento experimental, para o qual foram selecionados os analitos Al e Pb, sendo o de menor e maior massa, e os analitos Ba e Zn, sendo o de menor e maior energia de ionização. Para os padrões internos, foram selecionados Be, de menor massa, Rh, de massa intermediária, e Tl, de maior massa.

A Figura 7(a) corresponde às superfícies de resposta para o Al, sem a presença de sais. Sem padrão interno, a intensidade de sinal para o analito mostrou-se dependente da potência de radiofrequência e independente da voltagem da lente iônica. Um comportamento parecido foi observado com o uso de Rh como padrão interno, pois o perfil da superfície de resposta manteve-se semelhante ao observado na ausência de padrão interno para Al. O comportamento análogo de Tl e Al fez com que o uso do primeiro como padrão interno permitisse uma compensação das variações dos parâmetros, mas resultou no deslocamento da potência de radiofrequência ótima para valores intermediários e tornou o sinal mais dependente da voltagem da lente iônica. O Be como padrão interno também teve um comportamento semelhante ao Al e Tl.

Em soluções salinas, os resultados mostrados nas Figuras 7(b) e 7(c) demonstram que o Al teve comportamento parecido à condição sem os sais. Na Figura 7(b), na presença de NaNO<sub>3</sub>, o Tl e Rh como padrões internos foram impactados de maneira oposta ao Al, o que fez com que as superfícies ficassem parecidas com a análise sem padrão interno. As intensidades de sinal para Be sofreram variação de maneira distinta do Al, o que também fez com que o perfil da superfície se mantivesse como na ausência de padrão interno, embora menos dependente da razão de radiofrequência. Na Figura 7(c), na presença de NaCl, as superfícies se assemelharam às obtidas na presença de NaNO<sub>3</sub>, o que sugere, de fato, a predominância da influência de Na<sup>+</sup> nas respostas instrumentais.

Ao comparar as superfícies de resposta na ausência e presença dos sais, observa-se que as que maiores alterações foram obtidas com uso de Tl e Be como padrões internos, sem a presença de sais. De maneira geral, o analito dependeu de menores potências de radiofrequência e não dependeu da voltagem da lente iônica, com exceção à condição mencionada anteriormente. Observa-se, ainda, que a presença de sódio nas soluções pareceu exercer uma espécie de “fator normalizador”, já que as respostas passaram a ser dependentes das condições operacionais do instrumento de maneira semelhante, independentemente do padrão interno utilizado.

Na Figura 7(d), encontram-se as superfícies de resposta para o Pb, na ausência de sais. As intensidades para Pb se comportam de maneira semelhante ao Al sem padrão interno e com Rh e Be como padrões internos. O uso de Tl como padrão interno para Pb fez com que as intensidades do analito fossem pouco influenciadas pelas variações nos parâmetros instrumentais, sugerindo uma boa correção. Na Figura 7(e), na presença de  $\text{NaNO}_3$ , observou-se um comportamento oposto à condição sem sal, já que maiores intensidades foram obtidas com maiores potências de radiofrequência e o sinal ótimo mostrou-se dependente da voltagem da lente iônica. O uso de Tl como padrão interno gerou uma superfície do tipo “calha”, com baixa dependência da voltagem da lente iônica e sinais ótimos nos extremos de potencial de radiofrequência, ainda que com uma variação relativamente pequena no intervalo estudado. Assume-se que, em potências de RF elevadas, o plasma adquire energia suficiente para compensar eventuais modificações na eficiência de ionização causadas pelo excesso de  $\text{Na}^+$  no canal axial. Em contrapartida, extremos inferiores de potência RF resultam em menor ionização, algo que, eventualmente, pode afetar inclusive os íons sódio. Ainda assim, a variação foi pouco significativa, novamente demonstrando a eficiência do Tl como padrão interno. Contrasta-se com a situação observada para Rh, já que, embora tenha resultado em um perfil semelhante ao obtido com Tl, permitiu variações muito significativas de sinal na região estudada. O Be apresentou, como esperado, um comportamento oposto ao Pb, resultando em um perfil ascendente, mostrado na Figura 7(e). O perfil da superfície de resposta demonstra que esse padrão interno também faz com que seja necessário maiores potências de radiofrequência. Na Figura 7(f), na presença  $\text{NaCl}$ , os comportamentos padrões foram, no geral, semelhantes aos observados com uso de  $\text{NaNO}_3$  para ajuste de eletrólitos. Novamente, observa-se uma dominância resultante da presença de sódio sobre as respostas obtidas frente a variações nas condições instrumentais.

Na Figura 7(g), encontram-se as superfícies de resposta para o Ba, sem a presença de sais. As intensidades para Ba não foram influenciadas de forma significativa pela potência de radiofrequência e pela voltagem da lente iônica. Um comportamento semelhante foi observado com Rh como padrão interno. O uso de Tl ou Be como padrões internos deslocaram as regiões de resposta máxima das superfícies para maiores potências de radiofrequência – curiosamente, condição na qual a população de íons  $Ba^{2+}$  é tipicamente favorecida. O motivo não é absolutamente claro, mas partindo-se do pressuposto que, em função da baixa energia de ionização, o Ba estará completamente ionizado, assume-se que o efeito seja advindo da ionização de Tl e Be. É possível que a ionização dos dois padrões internos seja mais eficiente em condições de elevada potência de RF, gerando uma supercompensação no sinal para Ba. Como a energia de ionização de Tl é menor do que para Rh, é possível que o processo seja analito-dependente, resultado de processos de ionização e recombinação no canal axial e/ou na interface.

As Figuras 7(h) e 7(i) mostram as superfícies de resposta obtidas na presença de  $NaNO_3$  e  $NaCl$ , respectivamente. Nas duas condições, superfícies do tipo “calha” foram obtidas sem padrão interno e com uso de Tl ou Be como padrões internos. Destoa novamente a superfície obtida com uso de Rh como padrão interno. As “calhas” podem ser reflexo da supercompensação discutida anteriormente, ao passo que permanece a hipótese de um processo diferenciado de ionização para Rh, gerando as superfícies distintas.

Nas Figuras 7(j)-(l) encontram-se as superfícies de resposta para o Zn, elemento de mais alta energia de ionização investigado nessa seção. A Figura 7(j) traz as superfícies de resposta obtidas na ausência de eletrólitos. Não houve variações substanciais na intensidade com a mudança dos parâmetros, mas os pontos de máximo foram obtidos em regiões de maior potência de radiofrequência e menor voltagem da lente iônica. Um comportamento análogo foi observado com uso de Rh como padrão interno nesta condição, embora em uma superfície com baixo ajuste, associada a uma variação pouco significativa de resposta. Com uso de Tl e Be como padrões internos, a resposta tornou-se independente da voltagem da lente iônica e com regiões de máximo deslocadas para valores maiores de potência de RF - algo esperado, dada a energia de ionização elevada do analito.

Na presença de  $NaCl$  ou  $NaNO_3$ , como mostrado nas Figuras 7(k) e 7(l), as regiões ótimas foram deslocadas para valores menores de potência de RF,

independentemente do uso ou não de padrão interno. As superfícies obtidas sem padrão interno e na presença de Tl ou Be como padrões internos são semelhantes e indicam uma razoável independência da voltagem da lente iônica. Novamente, observa-se a atuação relativamente inexpressiva de Tl e Be como padrões internos, sugerindo que o efeito dominante seria a presença abundante de íons  $\text{Na}^+$  no canal axial. Observou-se, novamente, a divergência em relação ao padrão de comportamento quando Rh foi empregado como padrão interno, com um deslocamento ainda mais significativo da região de máximo para valores inferiores de potência de RF, possivelmente oriunda de um mecanismo de ionização distinto, como especulado anteriormente.

A presença dos sais afeta de forma diferente os analitos, o que seria esperado, devido à variação das massas atômicas e energias de ionização. Isso se deve ao fato de o Na ser um elemento facilmente ionizável, fazendo com que o canal do ICP seja composto principalmente desse íon, o que, em teoria, diminui a ionização dos demais analitos e aumenta a densidade de elétrons no plasma. Dessa forma, há uma mudança no equilíbrio átomo-íon no ICP (Olivares e Houk, 1986; Jiao e Olesik, 2020).

Os resultados dos experimentos demonstraram a dependência da maior parte dos analitos estudados da potência de radiofrequência. Na presença de um elemento facilmente ionizável, é necessário um aumento na temperatura do plasma, ou seja, maiores potências de radiofrequência, para inibir a recombinação íon-elétron. Essa dependência é ainda maior se o elemento tiver uma energia de ionização muito alta, como o Zn (Rodushkin, Ruth e Klockare, 1998). Todavia, esse efeito não foi absolutamente claro para todos os elementos avaliados.

Figura 7 – Superfícies de resposta do planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de 12 mmol L<sup>-1</sup> de NaCl e NaNO<sub>3</sub>. Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados TI, Rh e Be.

(continua)

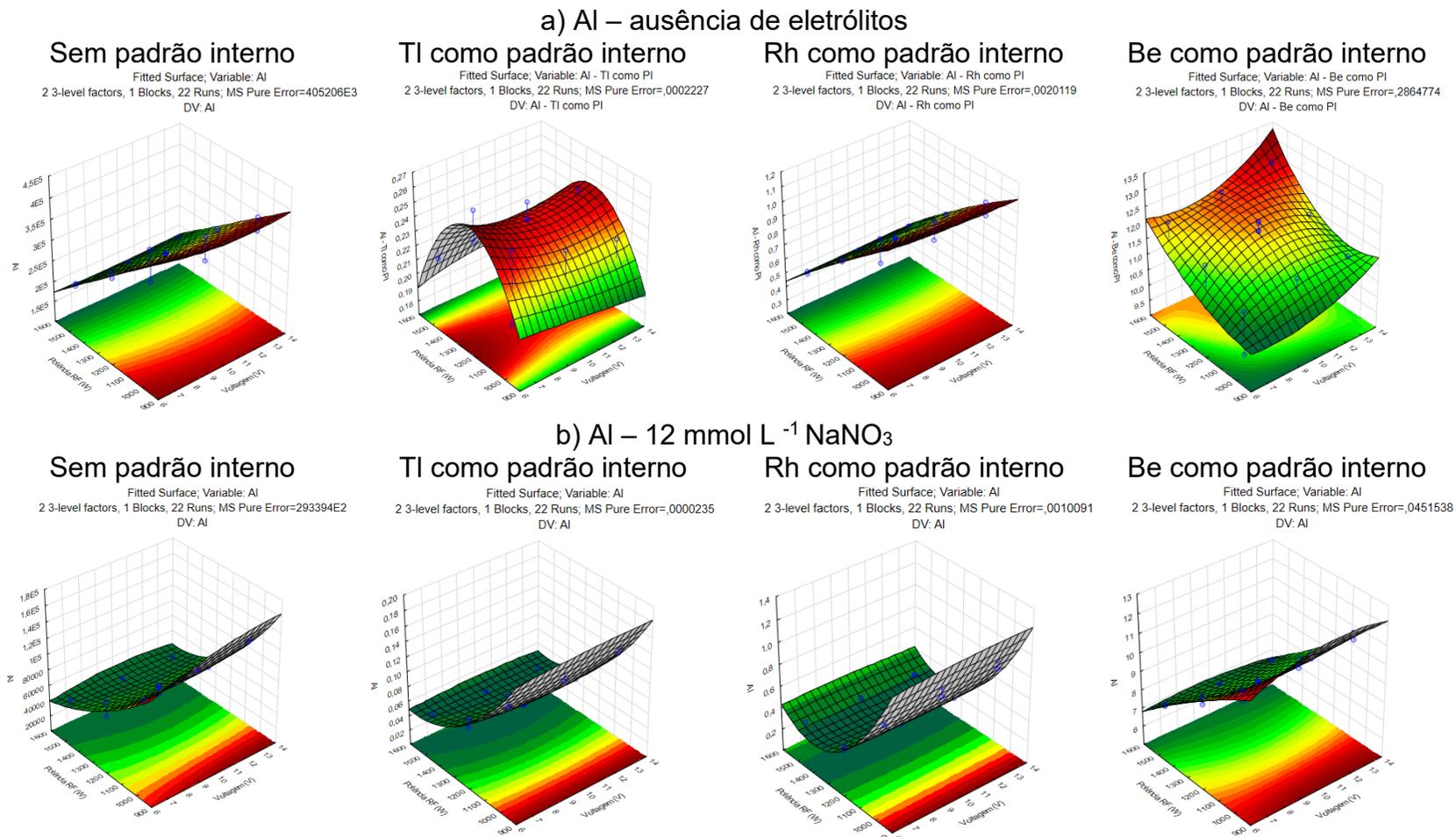


Figura 7 – Superfícies de resposta do planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados TI, Rh e Be.

(continua)

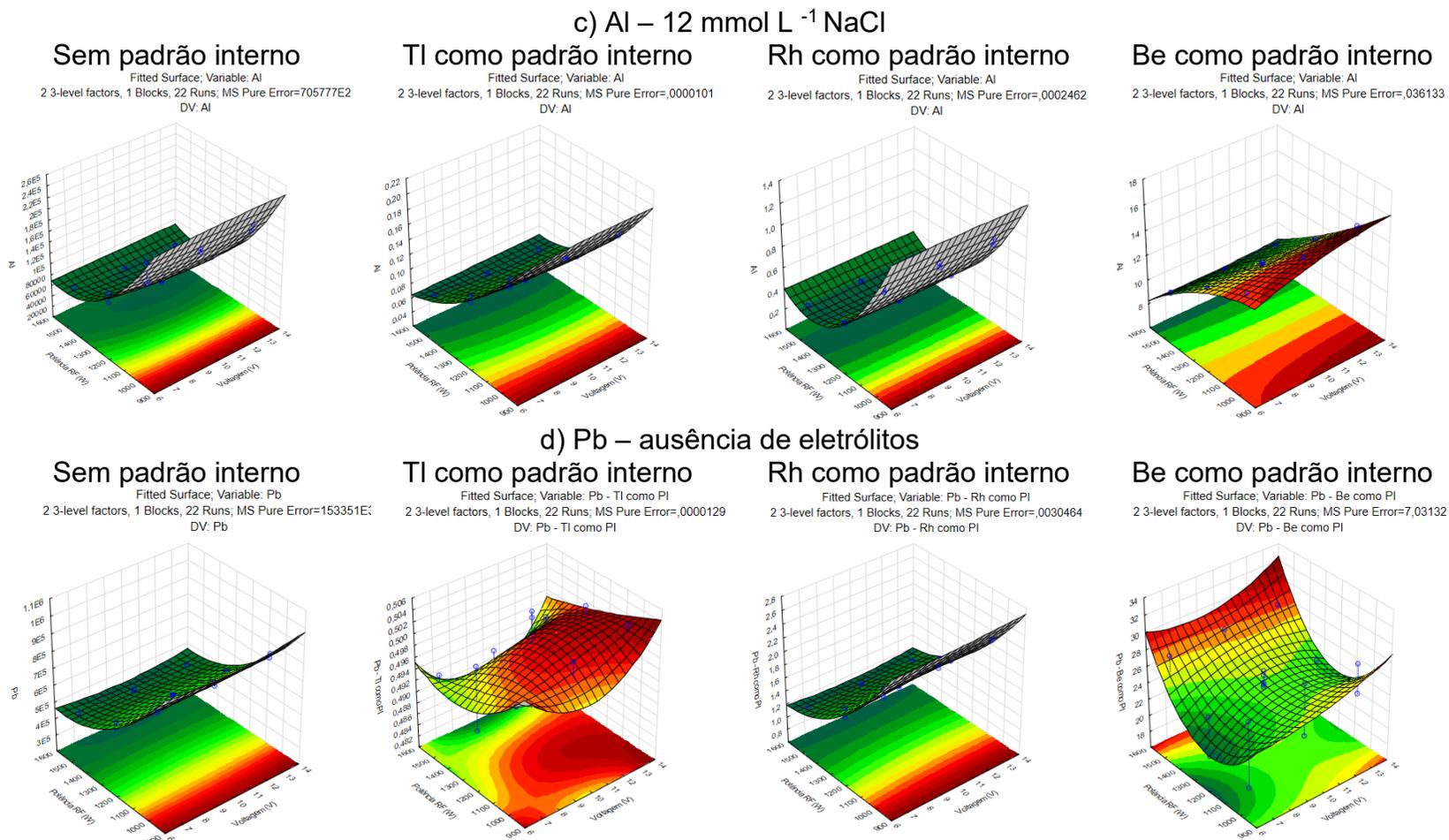


Figura 7 – Superfícies de resposta do planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados TI, Rh e Be.

(continua)

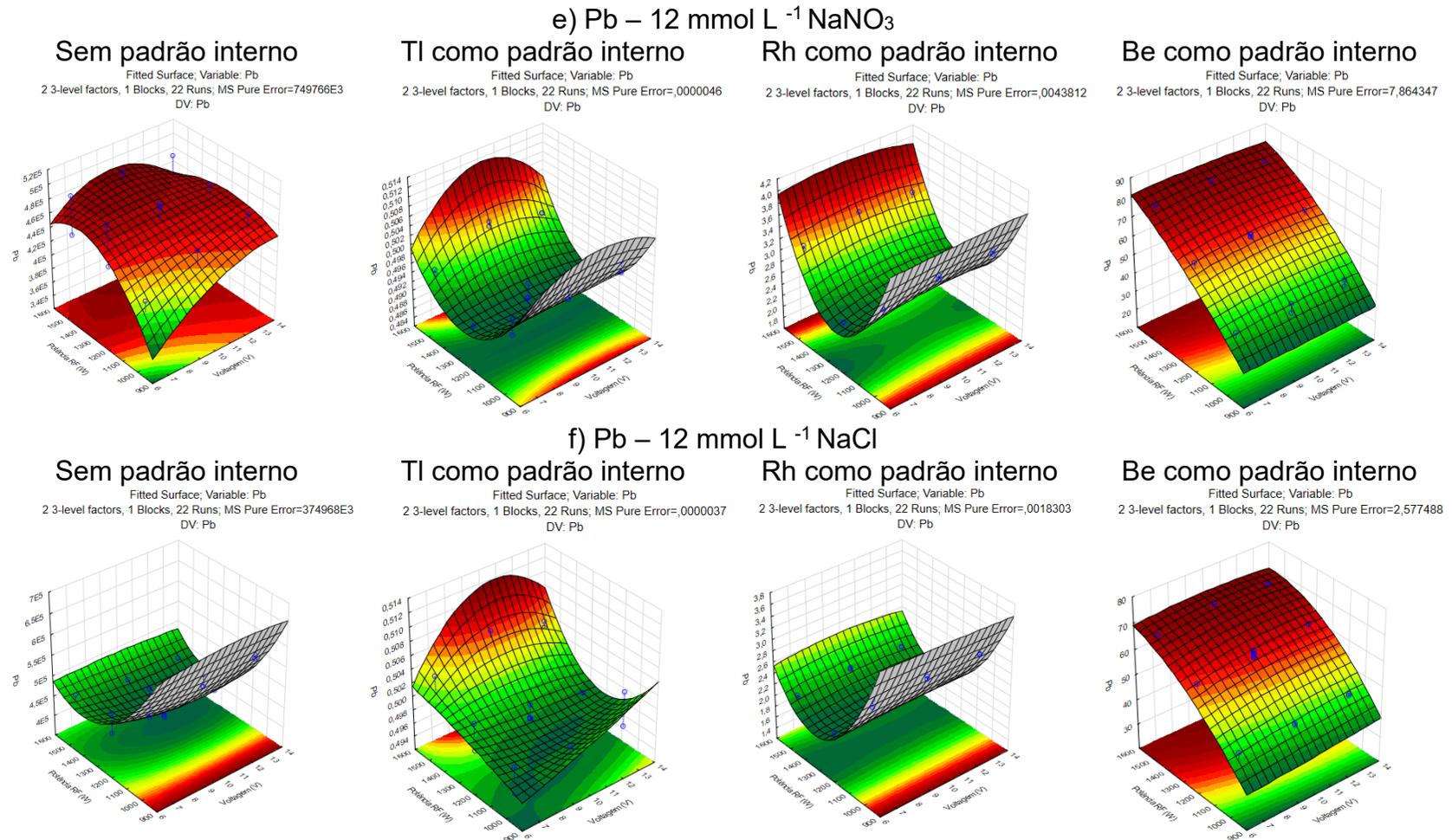


Figura 7 – Superfícies de resposta do planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados TI, Rh e Be.

(continua)

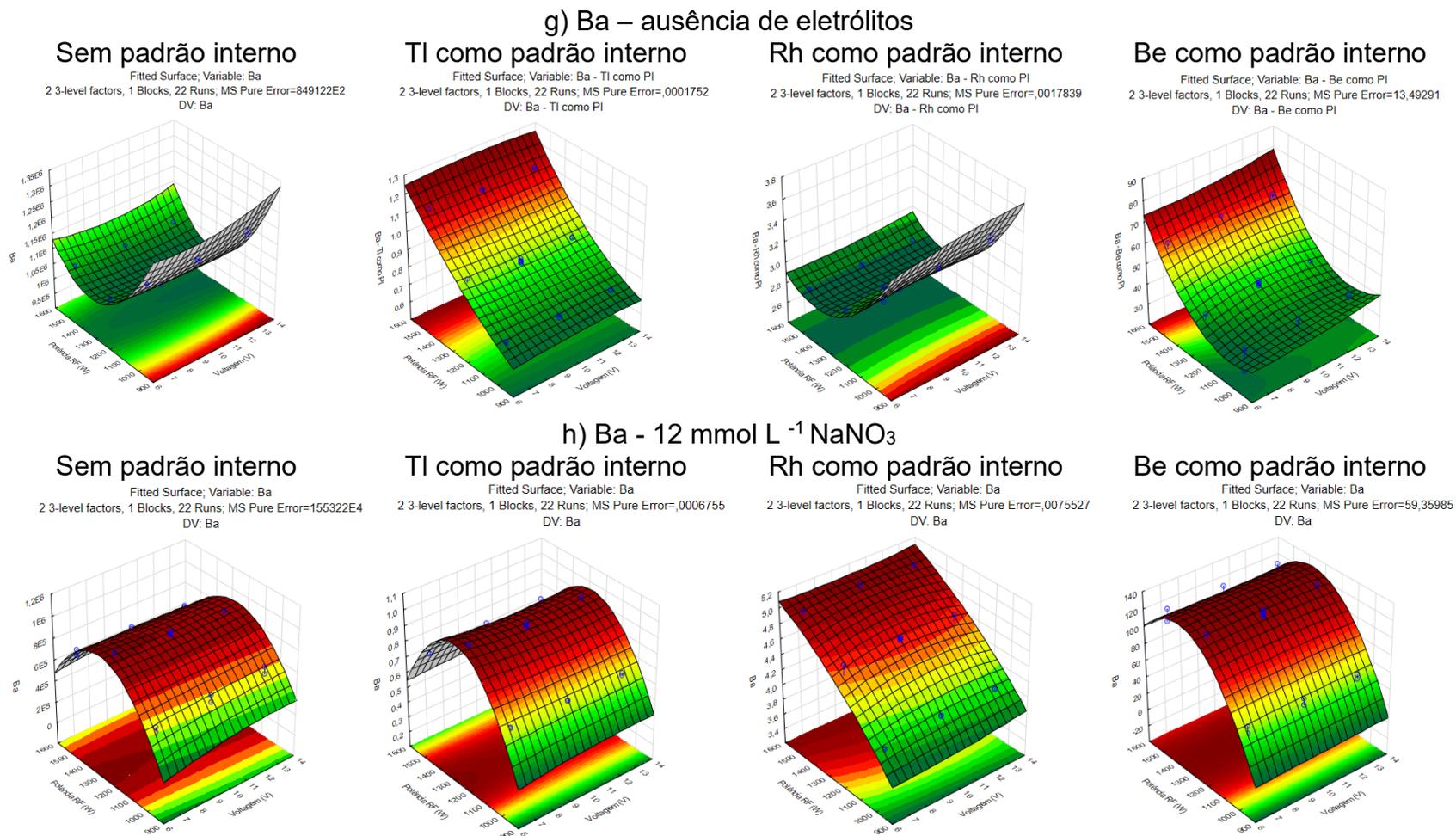


Figura 7 – Superfícies de resposta dos planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados TI, Rh e Be.

(continua)

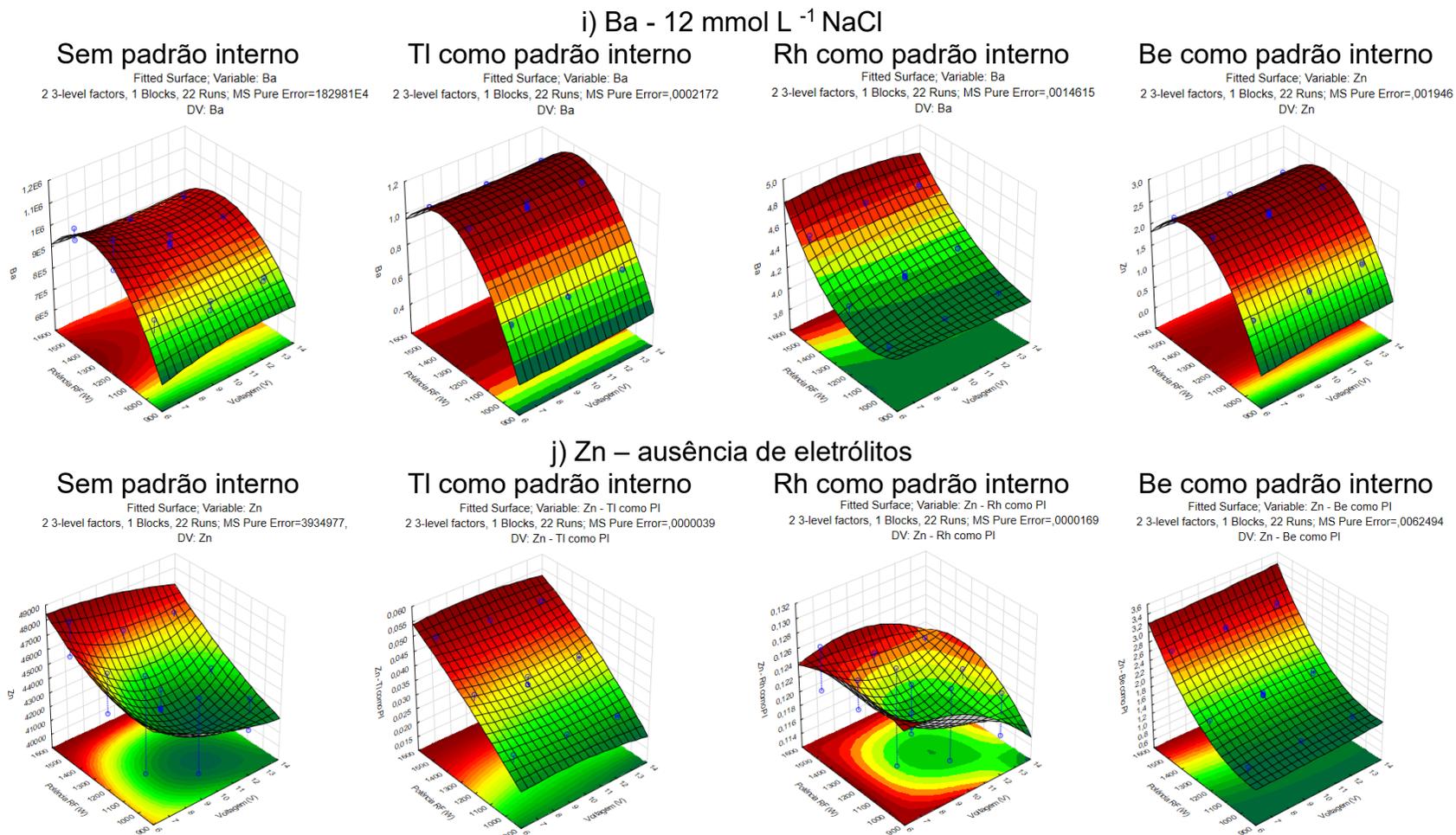
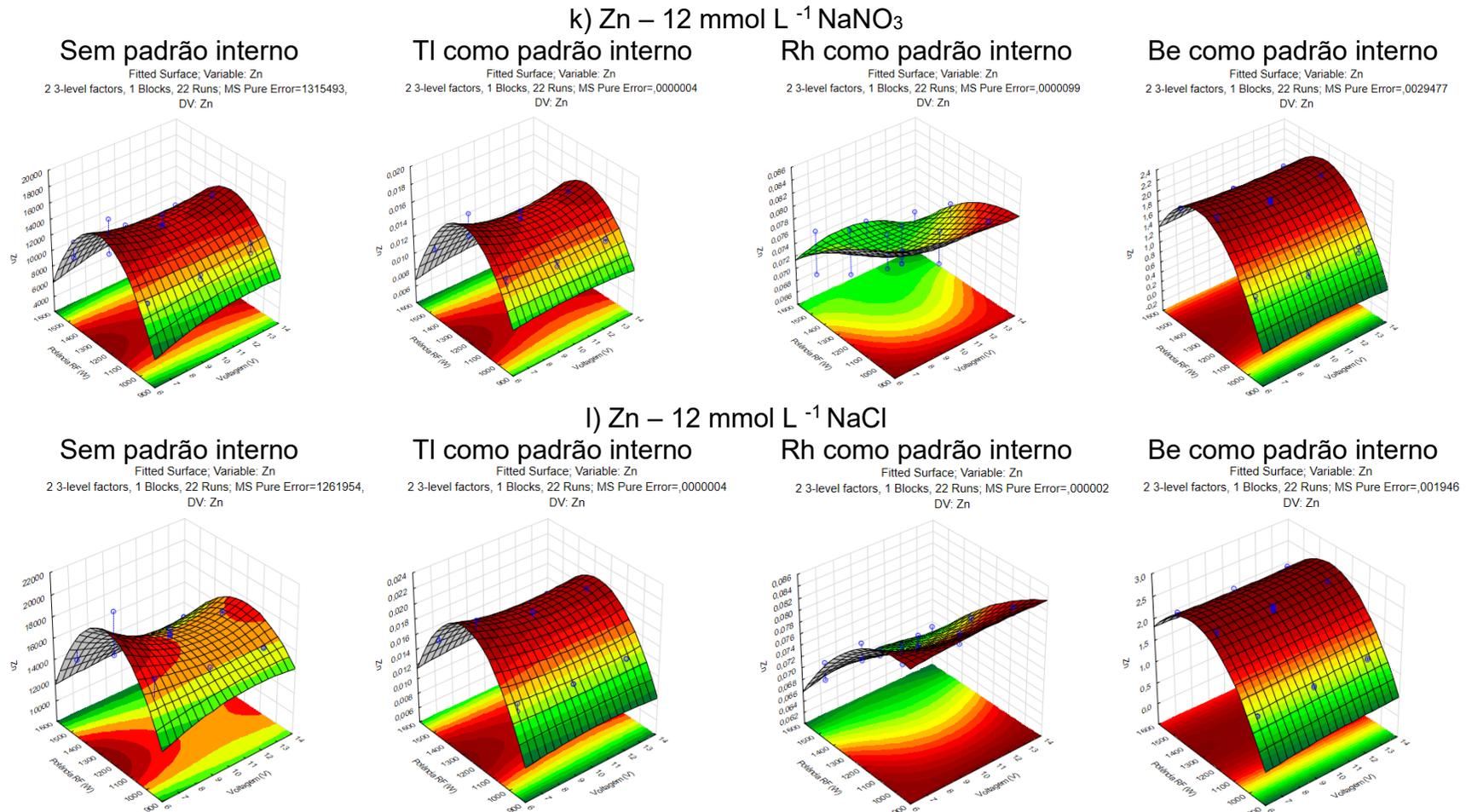


Figura 7 – Superfícies de resposta dos planejamento experimental  $3^2$ , tendo como fatores a potência de radiofrequência e a voltagem das lentes iônicas, na ausência e na presença de  $12 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl e  $\text{NaNO}_3$ . Analitos selecionados: Al, Pb, Ba e Zn, padrões internos selecionados Tl, Rh e Be.

(conclusão)



Fonte: elaborado pela autora

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que soluções salinas causam efeitos não-espectrais nos sinais dos analitos no ICP-MS, o que tem o potencial de prejudicar a exatidão nas análises. Com concentrações crescentes dos eletrólitos, pôde-se observar a supressão de sinal para maioria dos analitos estudados. O efeito de supressão parece ser dependente da massa do analito, uma vez que os analitos mais "pesados" foram menos afetados do que os mais leves, o que sugere uma contribuição do efeito espaço-carga. No entanto, sugere-se que a interferência não-espectral seja causada por um elemento facilmente ionizável, como o Na, que faz com que aumente a densidade eletrônica no plasma. Isso pôde ser explicado pelo planejamento multivariado, no qual a potência de radiofrequência pareceu ser o fator dominante nas condições experimentais estudadas.

Com relação à escolha dos padrões internos, deve-se considerar diferentes aspectos, como a similaridade da massa e primeira energia de ionização com os analitos, e o quanto é afetado na presença dos sais. Na maioria dos casos avaliados, em condições de elevadas concentrações dos eletrólitos, os padrões internos avaliados (Be, Rh e Tl) mostraram-se ineficazes em corrigir os efeitos de matriz. Assim, o uso indistinto de padrões internos na análise de soluções salinas é ineficaz e sua adoção deve ser cuidadosamente avaliada. É provável que a calibração por adição de padrão ou por diluição isotópica sejam as únicas alternativas seguras de obter resultados exatos na análise de soluções salinas.

## REFERÊNCIAS

AGATEMOR, C., BEAUCHEMIN, D. Matrix effect in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, p. 66, 2011.

BARROS, A. I., PINHEIRO, F. C., NÓBREGA, J. A. Space charge effects and internal standardization in a four ion lenses interface: What is changing in quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry? **Spectrochimica Acta B**, v. 157, p.2, 2020.

CHEN, G., FU, Q., TAN, X., YANG, H., LUO, Y., SHEN, M., GU, Y. Speciation and release risk of heavy metals bonded on simulated naturally-aged microplastics prepared from artificially broken macroplastics. **Environmental Pollution**, v. 295, p. 1, 2, 20220.

DAMS, R. F. J., GOOSSENS, J., MOENS, L. Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Mikrochimica Acta**, v. 119, p. 278, 1995.

GREGOIRE, D. C. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 42B, n. 7, p. 896, 1987.

HAYNES, W. M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 95<sup>a</sup> edição. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2014.

HOLMES, L. A., THOMPSON, R. C., TURNER, A. In vitro avian bioaccessibility of metals adsorbed to microplastic pellets. **Environmental Pollution**, v. 261, p. 1, 2020.

JIAO, S., OLESIK, J. W. Characterization of matrix effects using an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 2035, 2020.

KARANDASHEV, V. K., LEYKIN, A. Y., ZHERNOKLEEVA, K. V. Reduction of matrix effect in ICP-MS by optimizing settings of ion optics. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 22, 2014.

KUMAR, R.; VERMA, A.; SHOME, A; SINHA, R.; SINHA, S.; JHA, P. K.; KUMAR, R.; KUMAR, P.; SHUBHAM; Das, S.; SHARMA, P.; PRASAD, P. V. V. Impacts of Plastic Pollution on Ecosystem Services, Sustainable Development Goals, and Need to Focus on Circular Economy and Policy Interventions. **Sustainability**, v. 13, n. 17, p. 9963, 2021.

KUTRALAM-MUNIASAMY, G.; PEREZ-GUEVARA, F.; MARTINEZ, I. E.; SHRUTI, V. C. Overview of Microplastics Pollution with Heavy Metals: Analytical Methods, Occurrence, Transfer Risks and Call for Standardization. **Journal of Hazardous Material**, 2021.

LEE, A., MONDON, J., MERENDA, A., DUMÉE, L. F., CALLAHAN, D. L. Surface adsorption of metallic species onto microplastics with long-term exposure to the natural marine environment. **Science of The Total Environment**, v. 780, 2021.

LIU, S., HUANG, J., ZHANG, W., SHI, L., YI, K., ZHANG, C., PANG, H., LI, J., LI, S. Investigation of the adsorption behavior of Pb (II) onto natural-aged microplastics as affected by salt ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 431, p. 2, 2022.

NURUBEYLI, T. K. The effect of plasma density on the degree of suppression of analyte signals in ICP-MS. **Technical Physics**, v. 65, n. 12, p. 1963.

OLESIK, J. W, JIAO, S. Matrix effect using an ICP-MS with a single positive ion lens and grounded stop: analyte mass dependent? **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 952, 2017.

OLIVARES, J A., HOUK, R. S. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v 58, n. 1, 1986.

PRAPHAIRAKSIT, N., HOUK, R. S. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: ion transmission and mass spectral characteristics. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 2356, 2000.

RODUSHKIN, I., RUTH, T., KLOCKARE, D. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 159, 164, 1998.

TAN, S. H., HORLICK, G. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 2, p. 745, 1987.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. 2ª edição: Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2008.

THOMPSON, J. J., HOUK, R. S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 41, p. 801-806, 1987

VANHAECKE, F., VANHOE, H., DAMS, R., VANDECASTEELE, C. The use of internal standards in ICP-MS. **Talanta**, v. 39, n. 7, p. 737, 1992.

VOGL, J. **Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook**. Boca Raton: Blackwell Publishing LTD. Oxford/CRC Press, 2005

WANG, Q., ZHANG, Y., WANGJIN, X., WANG, Y.; MENG, G.; CHEN, Y. The Adsorption Behavior of Metals in Aqueous Solution by Microplastics Effected by UV Radiation. **Journal of Environmental. Science**, v. 87, p. 272–280, 2020.

WANG, X., ZHANG, R., LI, Z., YAN, B. Adsorption properties and influencing factors of Cu (II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater. **Science of the Total Environment**, v. 812, n. 152573, p. 4, 2022.

YU, F.; LI, Y.; HUANG, G.; YANG, C.; CHEN, C.; ZHOU, T.; ZHAO, Y.; MA, J. Adsorption Behavior of the Antibiotic Levofloxacin on Microplastics in the Presence of Different Heavy Metals in an Aqueous Solution. **Chemosphere** v. 260, 2020.

ZHOU, Z.; SUN, Y.; WANG, Y.; YU, F.; MA, J. Adsorption Behavior of Cu(II) and Cr(VI) on Aged Microplastics in Antibiotics-Heavy Metals Coexisting System. **Chemosphere**, v. 291, 2022.