

**Jefferson Santos de Gois**

**AVALIAÇÃO ANALÍTICA DE SISTEMAS DE INTRODUÇÃO  
DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS  
TRAÇO EM EXTRATOS LIXIVIADOS CONTENDO ÁCIDO  
ACÉTICO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**Dissertação de Mestrado**

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

Oriendador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis  
2012



Jefferson Santos de Gois

**AVALIAÇÃO ANALÍTICA DE SISTEMAS DE INTRODUÇÃO  
DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS  
TRAÇO EM EXTRATOS LIXIVIADOS CONTENDO ÁCIDO  
ACÉTICO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de  
Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 14 de fevereiro de 2012.

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges  
Orientador

---

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke  
DQ – UFSC

---

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère  
DQ – UFSC

---

Dr. Fernando Jorge Santos de Oliveira  
PETROBRAS

---

Prof. Dr. Luiz Augusto S. Madureira  
DQ - UFSC



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família, com palavras não é possível descrever minha gratidão, entretanto sem o apoio de ambos nenhum dos meus feitos teria sido realizado.

A professora Dra. Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan que foi a primeira pessoa a me aceitar como membro de seu grupo de pesquisa.

Ao meu orientador e professor Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges por todo apoio científico e companheirismo no laboratório e pesquisas.

Ao professor Dr. Adilson José Curtius por compartilhar de seus conhecimentos analíticos, os quais ajudaram quantitativamente no presente trabalho.

A minha companheira Isabela Maia Toaldo por me apoiar em todos os momentos de dificuldades estando sempre ao meu lado.

A todos os companheiros de laboratório, principalmente a Dra. Tatiane de Andrade Maranhão que atuou como uma co-orientadora durante todo o período de meu mestrado e ao Jairo Bez Fontana por todo apoio e ajuda durante os ensaios realizados e manutenções do equipamento.

Ao Dr. Fernando Jorge Santos de Oliveira da Petrobrás por ceder amostra de catalisador utilizada neste trabalho e às agências financiadoras CNPq, CAPES e INCT de Energia e Ambiente do CNPq.



## RESUMO

Este trabalho descreve a investigação e otimização das condições experimentais e instrumentais para suprimir o efeito do ácido acético e do sódio nas determinações de elementos traço em ICP-MS, comparando o desempenho de diferentes sistemas de introdução de amostra, com o objetivo final de selecionar o melhor método de introdução de amostras e calibração para determinação elementar em extratos lixiviados de resíduos sólidos. Quatro sistemas de introdução de amostras foram avaliados para a determinação de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb e Se em extratos lixiviados utilizando ICP-MS. O potencial de RF e vazão de gás de nebulização foram otimizados para cada nebulizador (*cross-flow* (CFN), ultra-sônico (USN), Meinhard (MN) e MicroMist (MMN)) e cada meio de extração. Utilizando o USN, o sinal para Hg permaneceu estável em soluções contendo ácido acético. Um aumento no sinal analítico para  $^{75}\text{As}$  e  $^{82}\text{Se}$  foi observado na presença de ácido acético para o CFN e MN, sendo de menor intensidade para o MN e USN. Interferências espectrais foram observadas para as relações  $m/z$  52 ( $^{52}\text{Cr}$ ) e 208 ( $^{208}\text{Pb}$ ) para CFN e MN, e 82 ( $^{82}\text{Se}$ ) para USN. No entanto, nenhum aumento significativo do sinal analítico foi observado usando MMN, com exceção de  $m/z$  52 ( $^{52}\text{Cr}$ ) que aumentou para todos os sistemas de nebulização. A estabilidade do sinal demonstrou pouca variação para todos os analitos utilizando uma solução pH 2,88 e aspiração contínua por 70 min. No entanto, para Hg foi observado efeito de memória. A formação de íons de dupla carga e óxidos foi pouco influenciada pela concentração de ácido acético para o USN e MMN e a quantidade de carbono ionizada no plasma apresentou-se maior para o USN e MMN em altas concentrações de ácido acético. A eficiência de nebulização variou entre 4,6 e 64% para CFN e MMN, respectivamente. Dois extratos lixiviados (pH 2,88 e 4,93) de resíduo sólido foram analisados, utilizando calibração em três diferentes meios ( $\text{HNO}_3$  0,14 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,88 e pH 4,93), para cada sistema de nebulização, mostrando maior influência do meio para o MN e CFN. Todavia, devido a problemas operacionais o USN não mostrou ser indicado para análises do extrato em pH 4,93, e o MMN mostrou-se eficiente para todos os meios avaliados.

**Palavras-chave:** Nebulizadores; ICP-MS; Análise de amostras orgânicas; Classificação de resíduos.



**ABSTRACT**

This work describes the investigation and optimization of experimental and instrumental conditions, aiming at suppression of the effect of the presence of acetic acid and sodium on the determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with the ultimate goal to perform solid waste residue classification. Several nebulizers were evaluated to determination of Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb and Se using ICP-MS. The optimum RF power and nebulizer gas flow were found to be specific for each nebulizer (cross-flow (CFN), ultrasonic (USN), Meinhard (MN) and MicroMist (MMN)). The signal for Hg improved in solutions containing acetic acid or acetic acid and NaOH using the USN. An enhancement on the analytical signal for  $^{75}\text{As}$  and  $^{82}\text{Se}$  was observed in the presence of acetic acid using CFN and MN, and discrete signal increases were observed using MMN and USN. Increased risk of spectral interferences was observed at the  $m/z$  ratios 52 ( $^{52}\text{Cr}$ ) and 208 ( $^{208}\text{Pb}$ ) for CFN and MN, and at  $m/z$  82 ( $^{82}\text{Se}$ ) for USN with a thermal desolvation system. However, no significant increase in the analytical signal at these  $m/z$  ratios was observed using MMN, except for  $m/z$  52 ( $^{82}\text{Cr}$ ) which is due to formation of the  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  ion. A signal stability study was performed, demonstrating small variations in the analytical signal for all analytes in pH 2.88 solution after continuous aspiration for 70 min. Memory effects were observed for Hg. Formation of doubly charged and oxide ions was not significantly affected by the presence of acetic acid using USN and MMN, and the amount of carbon that reaches the plasma was proven higher using these nebulizers for high acetic acid concentrations. The nebulization efficiency ranged between 4.6 and 64% for CFN and MMN, respectively. Two acetic acid extracts obtained from a solid waste were analyzed, using three different calibration approaches (standard  $\text{HNO}_3$  solutions, pH 2.88 and pH 4.93), for each nebulizer system. The MN and CFN were more severely affected by the calibration medium, whereas for operational reasons the USN could not be used for the analysis of solutions maintained at pH 4.93. The MMN was proven efficient regardless of the calibration solutions used.

**Keywords:** *Nebulizers; ICP-MS; Organic sample introduction; Solid waste classification*



**INDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros operacionais do ICP-MS.	22
<b>Tabela 2.</b> Íons poliatômicos e de dupla carga com possível sobreposição espectral com íons de Ag, As, Cd, Cr, Hg, Pb e Se.	44
<b>Tabela 3.</b> Limites de detecção (3s), em $\mu\text{g L}^{-1}$ , para os diferentes sistemas de nebulização.	53
<b>Tabela 4.</b> Resultados, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , obtidos na análise semi-quantitativa dos extratos lixiviados em pH 2,88 e pH 4,93 utilizando CFN ICP-MS.	55
<b>Tabela 5.</b> Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , de elementos traço no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88, obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).	58
<b>Tabela 6.</b> Concentrações, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , de elementos traço no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).	58
<b>Tabela 7.</b> Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS.	59
<b>Tabela 8.</b> Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS.	60
<b>Tabela 9.</b> Concentrações em, $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).	61
<b>Tabela 10.</b> Concentrações em, $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).	61

- Tabela 11.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS. 62
- Tabela 12.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS. 63
- Tabela 13.** Concentrações em,  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em USN ICP-MS ( $n = 3$ ; I.C. 95%). 63
- Tabela 14.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em USN ICP-MS. 64
- Tabela 15.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS ( $n = 3$ ; I.C. 95%). 65
- Tabela 16.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS ( $n = 3$ ; I.C. 95%). 65
- Tabela 17.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS. 66
- Tabela 18.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS. 66
- Tabela 19.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de USN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno. 79
- Tabela 20.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de CFN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno. 80

*Índice de tabelas*

---

**Tabela 21.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de MMN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno. 81

**Tabela 22.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de MN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno. 82



**INDICE DE FIGURAS**

- Figura 1.** Fluxograma do processo para classificação de resíduos, onde anexos A, B e G, são anexos integrantes da NBR 10004: 2004.<sup>1</sup> 8
- Figura 2.** Ilustração da região da interface e proximidades para o ICP-MS Elan 6000.<sup>28</sup> 11
- Figura 3.** Nebulizadores pneumáticos. a) Nebulizador de fluxo concêntrico e b) Nebulizador de fluxo cruzado.<sup>11</sup> 15
- Figura 4.** Câmaras de nebulização. a) Câmara de dupla passagem e b) Câmara ciclônica.<sup>11</sup> 17
- Figura 5.** Nebulizador ultra-sônico acoplado a sistema dessolvador U5000AT+ Cetac Technologies Inc.<sup>58</sup> 18
- Figura 6.** Otimização da temperatura de aquecimento do sistema de dessolvatação em sistema de nebulização ultra-sônica U-5000AT<sup>+</sup> em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 28
- Figura 7.** Otimização da temperatura de condensação do sistema de dessolvatação em sistema de nebulização ultra-sônica U-5000AT<sup>+</sup> em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 29
- Figura 8.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e CFN com câmara Scott como sistema de introdução de amostras, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 31
- Figura 9.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostra, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ ml min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 33

**Figura 10.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MMN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostra, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 34

**Figura 11.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e USN com sistema térmico de dessolvatação como sistema de introdução de amostras, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 35

**Figura 12.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e CFN com câmara Scott como sistema de introdução de amostras: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 36

**Figura 13.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostras: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 37

**Figura 14.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando MMN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostras e soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 38

**Figura 15.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando USN com sistema térmico de dessolvatação como sistema de introdução de amostras e soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93. 39

**Figura 16.** Influência da concentração de ácido acético na intensidade do sinal analítico para: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. Soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito. 40

*Índice de figuras*

---

**Figura 17.** Influência da concentração de ácido acético até a concentração de 2% v/v na intensidade do sinal analítico: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. Soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito. 42

**Figura 18.** Influência da concentração de ácido acético na formação de íons de dupla carga e poliatômicos em solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca, Co, K, Mo, Na, Pt, Sm, W, Y e Zr,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl, P e S e  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , monitorando-se as razões  $m/z$  52, 75, 82, 107, 111, 138, 202 e 208: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. 45

**Figura 19.** Influência da concentração de ácido acético na formação de íons de dupla carga e poliatômicos em solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca, Co, K, Mo, Na, Pt, Sm, W, Y e Zr,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl, P e S e  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , monitorando-se as razões  $m/z$  75, 82, 107, 111, 138, 202 e 208. a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. 46

**Figura 20.** Formação de óxidos e íons de carga dupla em função da concentração de ácido acético: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. 48

**Figura 21.** Estabilidade em função do tempo para solução contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito em pH 2,88: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. 50

**Figura 22.** Sinal obtido para  $^{13}\text{C}$  em função da concentração de ácido acético em ICP-MS com diferentes sistemas de introdução de amostra. 51

<b>Figura 23.</b> Eficiência de transporte de amostra para os diferentes sistemas de nebulização (n=3).	52
---	----

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ABNT - Agência Brasileira de Normas Técnicas

CFN – Nebulizador de fluxo cruzado (do inglês *cross flow nebulizer*)

ICP - Plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma*)

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

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

MMN – Nebulizador Micromist (do inglês *micromist nebulizer*)

MN – Nebulizador Meinhard (do inglês *meinhard nebulizer*)

NBR - Norma Brasileira Regulamentadora

RF – Rádio frequência

SW – Resíduo sólido (do inglês *solid waste*)

USEPA - United States Environmental Protection Agency

USN – Nebulizador ultra-sônico (do inglês *ultrasonic nebulizer*)



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1. Resíduos sólidos e sua classificação	5
2.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	9
2.2.1. Introdução de compostos orgânicos e sódio em ICP-MS	12
2.2.2. Sistemas de introdução de amostra em ICP-MS	14
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
3.1. Geral	19
3.2. Específicos	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
4.1. Instrumentação	21
4.2. Reagentes e amostras	22
4.3. Obtenção do extrato lixiviado	23
4.4. Procedimentos analíticos	24
4.4.1. Otimização dos parâmetros operacionais	24
4.4.2. Avaliação da influência da concentração de ácido acético na intensidade dos sinais analíticos	24
4.4.3. Investigação da influência da concentração de ácido acético na formação de íons poliatômicos	24
4.4.4. Avaliação de estabilidade de sinal, proporção de íons de dupla carga, óxidos e da eficiência de transporte	25
4.4.5. Parâmetros de mérito e quantificação	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>27</b>
5.1. Efeito das temperaturas do sistema de dessolvatação térmica em USN	27
5.2. Otimização do potencial de radiofrequência	30

5.3.	Otimização da vazão do gás de nebulização	36
5.4.	Influência da concentração de ácido acético na intensidade dos sinais analíticos	39
5.5.	Investigação da influência do ácido acético na formação de íons poliatômicos	43
5.6.	Avaliação de íons óxidos e de dupla carga, da estabilidade de sinal e da eficiência de transporte para os diferentes nebulizadores	47
5.6.1.	Avaliação das populações relativas de íons óxidos e de dupla carga	47
5.6.2.	Avaliação da estabilidade temporal do sinal analítico para soluções de ácido acético	49
5.6.3.	Avaliação da eficiência de transporte para os diferentes nebulizadores	52
5.7.	Parâmetros de mérito	53
5.8.	Análise quantitativa	54
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXO: Parâmetros de calibração.</b>	<b>79</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos no Brasil são classificados em resíduos perigosos e não perigosos, de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004, sendo ainda os não perigosos subdivididos em não inertes e inertes.<sup>1</sup>

Os resíduos não inertes podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Os inertes são classificados submetendo-os a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, conforme a norma ABNT NBR 10006:2004, devendo não apresentar nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade em água.<sup>2</sup>

Os resíduos perigosos são classificados pelas suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, conforme ensaios de lixiviação em ácido acético realizados de acordo com a norma ABNT NBR 10005.<sup>1,2,3</sup>

O processo de lixiviação é o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. O meio extrator é composto por 0,57% v/v ácido acético podendo necessitar da presença de NaOH 0,064 mol L<sup>-1</sup>, o que é definido após ensaios laboratoriais para determinação da solução de extração.<sup>3</sup>

Para as análises químicas deverão ser usados os métodos USEPA – SW 846 ou, quando disponíveis, os métodos nacionais equivalentes elaborados pela ABNT.<sup>1</sup>

De acordo com a USEPA – SW 846, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) pode ser aplicada para a determinação de um grande número de elementos, sendo de responsabilidade do analista demonstrar o rigor e a precisão do método na análise de resíduos, monitorando as possíveis fontes de interferências e tomando as medidas adequadas para garantir dados de qualidade conhecida.<sup>4,5</sup>

Apesar do ICP-MS ser uma poderosa técnica de análise multielementar, ela é suscetível a interferências, que podem ser divididas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são proporcionadas por sobreposição das massas do analito com outras espécies que apresentam a mesma relação  $m/z$  deste. As interferências não espectrais provêm do efeito de supressão ou aumento

do sinal analítico, e são mais complexas e por vezes não muito bem entendidas.<sup>6</sup>

As análises de amostras contendo solventes orgânicos em ICP-MS podem ser acometidas por efeitos indesejáveis, como extinção e instabilidade do plasma, aumento de sensibilidade para elementos com alto potencial de ionização, deposição de carbono nos cones amostrador e *skimmer*, resfriamento do ICP e, conseqüentemente, diminuição na sensibilidade, e interferências espectrais causadas por íons contendo carbono.<sup>7,8</sup>

A introdução de compostos orgânicos no ICP-MS também pode afetar a temperatura e a densidade de elétrons do plasma, efeitos atribuídos ao aumento de energia requerido para dissociar espécies moleculares. Tais fenômenos causam severas interferências quando estas amostras são analisadas, exigindo a diluição da amostra ou a calibração por semelhança de matriz.<sup>9</sup>

Uma etapa crítica nas determinações por ICP-MS, e que pode diminuir o nível de interferências se selecionada e otimizada corretamente, é a técnica de introdução de amostras, sendo que usualmente nebulizadores pneumáticos têm sido largamente utilizados devido a sua simplicidade operacional e baixo custo.<sup>8</sup>

A seleção do melhor procedimento de introdução de amostras para determinações por ICP-MS requer a avaliação de diversos parâmetros, com enfoque no intervalo de concentração dos elementos a serem determinados, a exatidão e a precisão requerida, a quantidade de material disponível, o perigo de manipulação da amostra e o desgaste e possíveis danos ao equipamento. Independente do sistema de detecção, o objetivo do sistema de introdução de amostras é a introdução com boa repetibilidade de uma porção representativa da amostra para o ICP com boa eficiência e sem efeitos adversos.<sup>6</sup>

Alguns problemas foram observados com a utilização de nebulizadores convencionais, como a formação de aerossóis grosseiros, baixa eficiência de nebulização e volume morto alto. Estes efeitos foram minimizados quando utilizados micronebulizadores, que permitem a geração de um aerossol estável e com distribuição mais uniforme do diâmetro das gotas, baixa vazão de amostra, baixo volume morto e conseqüente diminuição do efeito de memória, além de facilidade de acoplamento com outras técnicas analíticas ou de separação e redução de interferências espectrais e não espectrais.<sup>10,11</sup>

## *Introdução*

---

Embora a técnica de ICP-MS tenha sido largamente utilizada para a análise de amostras ambientais, pouco tem sido relatado a respeito de sua utilização visando à classificação de resíduos sólidos. Devido às dificuldades decorrentes da presença de ácido acético e/ou hidróxido de sódio, a classificação de resíduos utilizando ICP-MS deve ser cuidadosamente estudada quanto às potenciais interferências que podem diminuir a qualidade dos resultados analíticos.

Desta forma, considerando as dificuldades relacionadas à introdução de compostos orgânicos em ICP-MS, a importância da utilização de ácido acético para obtenção de extratos lixiviados e o potencial do sistema de introdução de amostras em diminuir ou atenuar os níveis de interferências, um estudo sistemático dos sistemas de introdução de amostras e os possíveis interferentes gerados é de grande importância para determinação de elementos por ICP-MS visando à classificação de resíduos sólidos.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Resíduos sólidos e sua classificação**

No início dos anos 2000, entendia-se por resíduo o produto sem uso ou valor, gerado a partir da atividade humana, que pode ou não conter a mesma composição química do produto útil, sendo muitas vezes encontrado como mistura de compostos desconhecidos devido à sua utilização.<sup>12</sup>

Em épocas passadas os resíduos gerados pela sociedade consistiam basicamente de resíduos biológicos; estes por sua vez começaram a causar medo ao homem, a partir do surgimento de doenças, epidemias e pandemias na idade média.<sup>13</sup>

A visão de resíduos como veículo de enfermidades é levado até os dias atuais, onde preocupações com a saúde pública, meio ambiente e ecossistema têm sido largamente relacionados à geração e gerenciamento de resíduos.<sup>13</sup>

Resíduo sólido tanto de origem industrial ou urbana tem chamado cada vez mais a atenção de países que se dedicam a manter a qualidade ambiental, sendo que independente da posição social estima-se que todos os países produzem uma grande quantidade de resíduos sólidos por dia.<sup>14</sup>

Atualmente, entende-se por resíduos sólidos todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se esta obrigado a proceder, nos estados sólido ou semisólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A destinação final de resíduos sólidos tem chamado a atenção sobre sua classificação e a determinação do potencial risco ao meio ambiente e população. Todavia, a classificação de resíduos é uma atividade complexa e não padronizada mundialmente, podendo diferir para os diferentes países e regiões.<sup>12,15</sup>

Atualmente o gerenciamento de resíduos sólidos pode ter diversas finalidades assim como disposição final sem provocar efeitos adversos ao meio ambiente e sociedade, reutilização do resíduo por

reciclagem, gerar subprodutos e agregar valor aos resíduos, sendo que diversos métodos de tratamento de resíduos são conhecidos.<sup>14,16,17</sup>

A caracterização dos resíduos, incluindo análises químicas, visa estimar os riscos em seu manuseio, armazenamento, transporte e destinação final, sendo o procedimento de obtenção do extrato lixiviado o método utilizado para analisar a potencialidade de transferência de matéria para o meio natural.<sup>18,19</sup>

Dados de 2010 revelam que são gerados cerca de 161.000 toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia no Brasil, sendo de extrema importância seu correto gerenciamento.<sup>20</sup>

A classificação de resíduos sólidos no Brasil para posterior gerenciamento é feita de acordo com a NBR 10004:2004, e os processos para obtenção do extrato lixiviado para análises químicas posteriores são realizados de acordo com a NBR 10005:2004.<sup>1,3</sup>

A NBR 10004:2004 define resíduos sólidos como sendo resíduos nos estados sólido e semi-sólido resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, estando também inclusos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água.<sup>1</sup> Para o processo de classificação de resíduos sólidos no Brasil, não é necessária a identificação da origem e do processo que deu origem ao resíduo, análise dos seus constituintes e comparação com valores estabelecidos de concentrações, seguindo a classificação de acordo com as respectivas classes:<sup>1</sup>

- Resíduos classe I – Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos;
- Resíduos classe II A – Não inertes.
- Resíduos classe II B – Inertes.

Os resíduos de classe I são resíduos que apresentam risco à saúde pública e/ou ao meio ambiente, que apresentem inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade.<sup>1</sup>

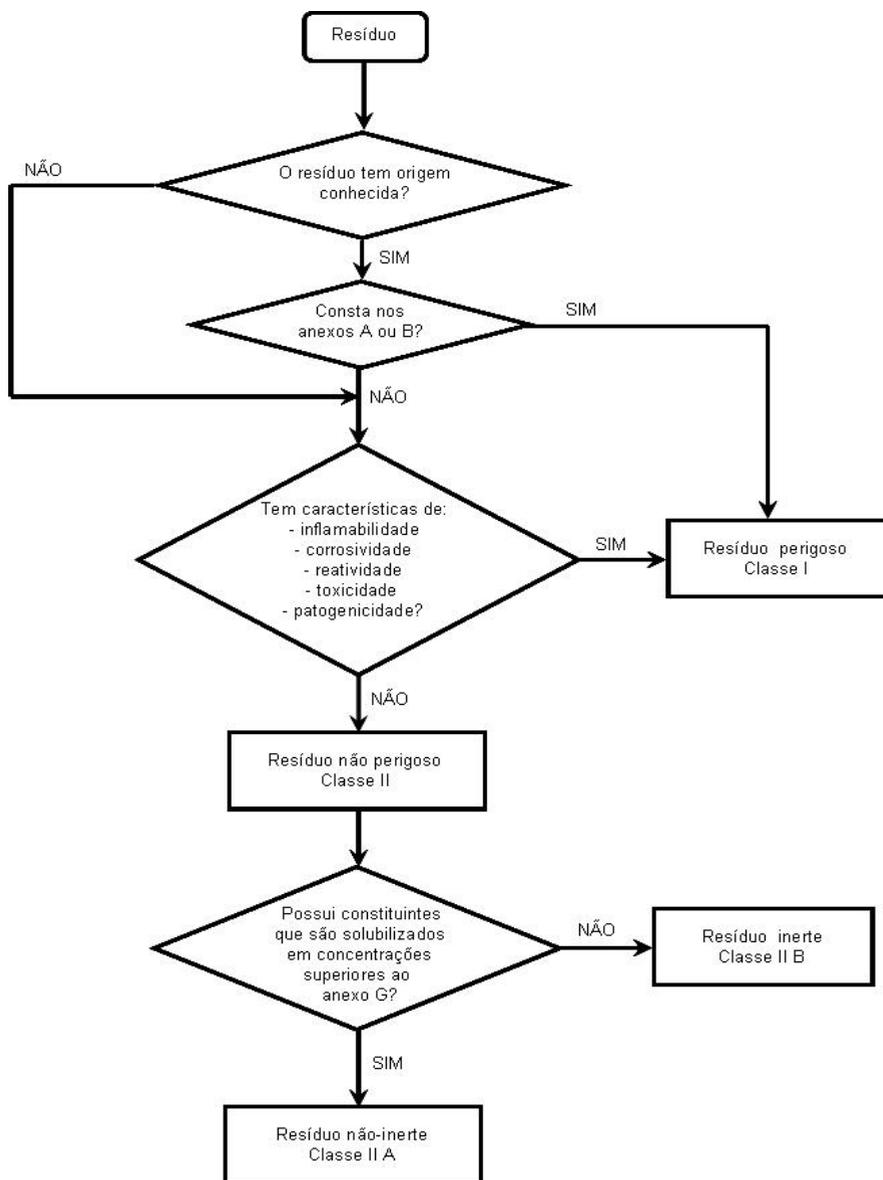
Para os testes de toxicidade, uma amostra representativa do resíduo é coletada de acordo com a NBR 10007:2004, obtido o extrato do resíduo, designado extrato lixiviado, de acordo com a NBR 10005:2004, seguindo pela determinação dos elementos presentes de acordo com a USEPA SW 846 e comparação dos valores com os valores limites presentes nos anexos presentes na NBR 10004: 2004.<sup>1,2,3,4,5,21</sup>

Os resíduos não perigosos, inertes (classe II B), são designados de acordo com a NBR 10006:2004, que envolve ensaio de contato

dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente. A classe II B é atribuída a resíduos cujo lixiviado não apresente nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores a padrões pré estabelecidos.<sup>1,2</sup>

Resíduos não perigosos e não inertes (classe II A) são assim classificados quando não se enquadram nos padrões de resíduos classe I e classe II B, podendo apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.<sup>1</sup>

Um fluxograma resumido do processo de classificação está representado na Figura 1.



**Figura 1.** Fluxograma do processo para classificação de resíduos, onde anexos A, B e G, são anexos integrantes da NBR 10004: 2004. <sup>1</sup>

A obtenção do extrato lixiviado, de acordo com a norma NBR 10005:2004, se faz através da utilização de duas soluções extratoras, uma em pH 2,88, obtida pelo preparo de uma solução contendo 0,57% v/v de ácido acético glacial em água ultrapura e a outra em pH 4,93, obtida pelo preparo de uma solução contendo 0,57% v/v de ácido acético glacial e hidróxido de sódio  $0,064 \text{ mol L}^{-1}$ , em água ultrapura.<sup>2</sup>

A seleção do pH adequado da solução extratora ocorre a partir de um ensaio preliminar utilizando água deionizada, onde dependendo do pH da solução resultante, será selecionado o meio extrator a ser utilizado.<sup>2</sup>

A quantificação dos elementos químicos nos extratos lixiviados segue recomendações da norma USEPA SW 846, que provém diretrizes para as determinações por diversas metodologias, bem como o procedimento para digestão de resíduos para eliminação da matriz orgânica.<sup>2,5</sup>

De acordo com a USEPA SW 846, método 6020A, a técnica de ICP-MS pode ser empregada para a determinação das concentrações de um grande número de elementos, em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em extratos lixiviados de resíduos sólidos, podendo estes serem previamente digeridos ou não. Entretanto, os resultados devem ser devidamente analisados quanto a sua exatidão, o que inclui a avaliação de possíveis interferentes e os procedimentos corretivos adequados, quando aplicáveis.<sup>5</sup>

Maranhão *et al*, estudaram a influência da presença de ácido acético para determinação dos elementos listados pela NBR 10004:2004 em ICP-MS utilizando nebulização pneumática de fluxo cruzado e câmara de nebulização do tipo *Scott*, verificando um aumento do sinal analítico para os elementos As, Se e Cr. Esses autores verificaram também a necessidade de otimizar as condições operacionais para determinação em cada meio de extração descritos na NBR 10005:2004.  
1, 2, 22

## **2.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

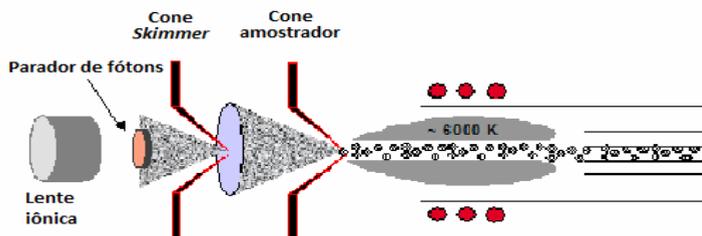
A técnica de ICP-MS é considerada uma poderosa ferramenta para determinação multielementar, permitindo a quantificação elementar em níveis de ultratraços.<sup>23, 24</sup>

Em ICP-MS, a distinção entre isótopos e elementos distintos faz-se por meio da razão massa-carga ( $m/z$ ) do analito. Para isto, um sistema de introdução de amostras apropriado é utilizado, com a função de converter a amostra em um aerossol que é, então, carregado ao plasma, onde ocorrem processos como dessolvatação, volatilização, dissociação e ionização. Após a ionização, o analito é carregado ao analisador de massas, onde ocorre a separação com base na razão  $m/z$ , e o feixe iônico é dirigido a um detector, produzindo um sinal que relaciona-se, em última análise, à quantidade de íons de determinada razão  $m/z$ .<sup>6</sup>

O plasma indutivamente acopado (ICP) é iniciado através de uma descarga em um gás inerte, usualmente argônio, e mantido através da energia acoplada a um gerador de rádio frequência. Sua temperatura pode exceder 10000 K, sendo que em seu canal central a temperatura varia de 5000 a 7000 K.<sup>6, 9, 25, 26</sup>

A técnica de ICP-MS requer a introdução da amostra no canal central do ICP, que pode ser realizada por diversos métodos como nebulização pneumática, nebulização ultra-sônica, vaporização eletrotérmica, ablação a laser e geração de vapor a partir de hidretos e compostos orgânicos de baixa massa molar, entre outras.<sup>6, 25, 26, 27</sup> Depois de inserida no canal central do plasma os processos para a ionização do analito ocorrem, e devido ao alto vácuo presente na região do analisador de massas e à menor pressão na região da interface os íons são extraídos para a região do analisador de massas por diferença de pressão.<sup>6, 9</sup>

A região da interface localiza-se entre o analisador de massas e o ICP, sendo mantida sob baixa pressão por ação de uma bomba de vácuo mecânica. A interface contém dois cones, amostrador e *skimmer*, e o feixe iônico é acelerado em direção ao analisador de massa devido à diferença de pressão e focalizado pelos cones amostrador e *skimmer* e pela lente iônica. Usualmente, entre o plasma e o detector localiza-se um parador de fótons, cuja finalidade é impedir a incidência de fótons no detector.<sup>6, 9, 28</sup> A Figura 2 ilustra a região da tocha à lente iônica de um ICP-MS.



**Figura 2.** Ilustração da região da interface e proximidades para o ICP-MS Elan 6000.<sup>28</sup>

Depois de focalizados pelos cones amostrador e *skimmer*, e lente iônica, os íons são carreados ao sistema analisador de massas, sendo o quadrupolo o mais utilizado.<sup>6, 23, 27</sup> O quadrupolo, assim como outros sistemas analisadores de massa, tem por finalidade a separação dos íons em função da razão  $m/z$ . O sistema consiste em quatro hastes de metal suspensas equidistantes e em paralelo, com pares opostos conectados entre si. Potenciais de corrente direta e rádio frequência de amplitudes  $U$  e  $V$ , respectivamente, são aplicadas a cada par.<sup>6, 9</sup> A combinação de potenciais específicos fazem com que apenas íons de determinada razão  $m/z$  tenham trajetória estável durante o percurso, resultando em sua detecção.<sup>6</sup>

Apesar de apresentar as vantagens de baixo custo, ser compacto e de fácil operação, o analisador de massas de quadrupolo não apresenta resolução suficiente para distinguir íons com pequenas diferenças entre suas massas, como acontece para alguns íons poliatômicos. Analisadores de massa de alta resolução, como os que resultam da combinação de um setor eletrostático e um magnético, cujo princípio básico de funcionamento se baseia na dispersão dos íons em relação às suas energias e massas por campo elétrico e magnético, podem ser utilizados, embora estes instrumentos tenham um custo notoriamente superior se comparado aos instrumentos equipados com quadrupolos.<sup>6,27</sup>

O feixe de íons que deixa o analisador de massa chega, por fim, ao detector, que usualmente consiste em multiplicadores de elétrons. Os multiplicadores de elétrons são constituídos por diversos dínodos. Quando um íon incide na superfície do primeiro dinodo, ele provoca a liberação de elétrons, um segundo dinodo com potencial ligeiramente

maior que o primeiro atrai os elétrons, que colidem na sua superfície liberando mais elétrons, e este efeito prossegue até uma adequada amplificação do sinal analítico, que é então processado por um computador.<sup>6</sup>

### 2.2.1. Introdução de compostos orgânicos e sódio em ICP-MS

A técnica de ICP-MS, apesar de ser uma poderosa ferramenta de análise elementar, é suscetível a interferências. Segundo a IUPAC, as interferências em métodos espectrométricos de análise são divididas em espectrais e não espectrais.<sup>6, 28</sup>

As interferências espectrais em ICP-MS são decorrentes da sobreposição de sinal de espécies concomitantes com a mesma razão  $m/z$  do analito, podendo classificar-se em sobreposição isobárica, por íons poliatômicos, por óxidos refratários e pela formação de íons de dupla carga. As interferências não espectrais são mais complexas, e muitas vezes não muito bem compreendidas podendo causar efeitos adversos como efeitos supressão ou aumento no sinal analítico devido à presença de concomitantes, efeitos por diferença de transporte tanto de solução quanto de íons, efeitos relacionados aos processos de ionização, discriminação de massa e efeito de aumento do sinal na presença de carbono.<sup>6, 27</sup>

A introdução de compostos orgânicos em ICP-MS pode trazer diversos efeitos negativos, proporcionando tanto efeitos de interferência espectrais como não espectrais. Interferências não espectrais são devidas a modificações nas propriedades de geração de aerossol, no caso de introdução de amostras líquidas através da nebulização, deposição de carbono nos orifícios dos cones amostrador e *skimmer* e aumento de sensibilidade para elementos com alto potencial de ionização, sendo que interferências espectrais também podem ocorrer pela formação de íons poliatômicos contendo carbono.<sup>29, 30, 31, 32</sup>

O aumento do sinal analítico para elementos com alto potencial de ionização, geralmente observado na presença de compostos orgânicos como constituintes da matriz, em alguns casos é também relacionado à volatilidade e concentração dos compostos orgânicos presentes, estando diretamente relacionado ao método empregado para introdução das amostras em ICP-MS.<sup>31, 32, 33, 34</sup>

Hu *et al.* estudaram a influência de concentrações crescentes de metanol e acetona nas intensidades dos sinais analíticos para diversos elementos, verificando aumento nas intensidades dos sinais, principalmente para As e Se Os autores reportam ainda que altas concentrações dos solventes orgânicos causaram uma diminuição do sinal analítico, associado ao resfriamento do canal central do ICP. Este mesmo efeito de resfriamento foi observado por Castineira *et al.*, para concentrações crescentes de etanol.<sup>33, 34, 35</sup>

Em um estudo similar, Maranhão *et al.* constataram o mesmo efeito de aumento do sinal analítico para As e Se para concentrações crescentes de ácido acético, observando também a diminuição do sinal analítico para concentrações elevadas, e mudança nas condições do ICP.<sup>22, 36</sup>

O efeito de aumento do sinal analítico para elementos de alto potencial de ionização parece não ter relação com as modificações no processo de nebulização. Kovavevi e Goessler, utilizando um sistema de nebulização modificado, no qual compostos orgânicos voláteis são diretamente introduzidos na câmara de nebulização através de um capilar adicional, no qual os ácido orgânicos não são nebulizados e apenas a parte volatilizada é carreada ao plasma juntamente com os analitos inseridos na câmara de nebulização através de um nebulizador observaram um aumento no sinal analítico para os elementos As, Se e Hg.<sup>37</sup>

O mecanismo para o aumento no sinal analítico na presença de carbono não é muito bem entendido. É sugerido a transferência de carga entre íons positivos de carbono e os átomos do analito, sendo que esta transferência é apenas possível para elementos que possuam potencial de ionização semelhantes ao do carbono. Desta forma, elementos com baixo potencial de ionização não são influenciados.<sup>32</sup>

Interferências não espectrais também são observadas quando são introduzidas no plasma concentrações elevadas de sódio, podendo causar efeitos de supressão do sinal analítico, bloqueio do canal de transporte de amostra quando utilizada nebulização pneumática e bloqueio de orifícios dos cones amostrador e *skimmer*.<sup>6, 9, 38, 39</sup> Estudos avaliando o efeito da introdução de sódio em ICP-MS são relatados, constatando-se modificações na população de elétrons e nas características do ICP, promovendo o efeito de supressão do sinal para todos os elementos.<sup>6, 40</sup> De modo geral, o efeito de supressão do sinal analítico é observado na presença de altas concentrações de elementos

facilmente ionizáveis, que modificam o equilíbrio e a população de elétrons presentes no ICP, muito embora esta ainda seja uma hipótese contestada.<sup>6, 40, 41, 45, 46</sup>

Crain *et al.* e Fraser *et al.*, estudaram a influência dos parâmetros operacionais na supressão do sinal na presença de elementos facilmente ionizáveis, verificando a relação direta entre as variáveis, e verificando que independentemente da mudança nos parâmetros, havia a supressão do sinal analítico.<sup>42, 43</sup>

As interferências espectrais decorrentes da adição de compostos orgânicos em ICP-MS resumem-se à formação de compostos contendo carbono e constituintes da matriz ou do plasma, podendo outros interferentes poliatômicos, sem carbono em sua constituição, serem intensificados devido às alterações nas condições do ICP.<sup>30, 44</sup>

Em geral, as interferências espectrais em instrumentos de ICP-MS quadrupolares são corrigidas utilizando artifícios como a correção por equações matemáticas, uso do plasma “frio” (operado em baixa potência de RF), utilização de células de colisão ou de reação dinâmica ou correções utilizando branco, quando é possível simular a composição da amostra.<sup>6, 44, 45, 46</sup>

Muitos métodos têm sido estudados para diminuição dos efeitos provocados pela matriz. Em geral, estes efeitos são diminuídos significativamente por diluição da amostra, embora nem sempre seja possível realizar a diluição devido à baixa concentração de analito presente na amostra.<sup>42</sup> Tanto os efeitos de interferências espectrais quanto não espectrais podem ser minimizados pela devida otimização dos parâmetros operacionais e seleção do método de introdução de amostras apropriado em ICP-MS.<sup>30, 33, 47</sup>

A utilização de vaporização eletrotérmica (ETV), micronebulização, nebulização ultrassônica (USN) e câmaras de dessolvatação têm sido reportadas na literatura obtendo-se bons resultados na eliminação de interferentes.<sup>10, 11, 33</sup>

### **2.2.2. Sistemas de introdução de amostra em ICP-MS**

Alguns fatores devem ser levados em consideração para a seleção do sistema de introdução de amostras ideal, como o estado físico da amostra, a complexidade da matriz, a concentração do analito e dos concomitantes na amostra, a exatidão e precisão requeridas, a

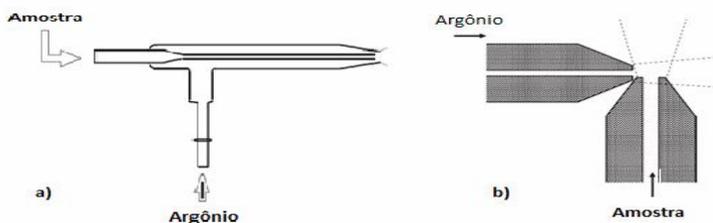
quantidade de amostra disponível e possíveis efeitos que podem ocorrer ao equipamento.<sup>6</sup>

A seleção do sistema ideal de introdução de amostras pode, além de diminuir o risco de interferências espectrais e não espectrais, diminuir significativamente os limites de detecção e quantificação.<sup>33, 48, 49</sup>

Apesar de estarem disponíveis técnicas para introdução de amostras na forma sólida, em ICP-MS usualmente introduz-se a amostra na forma líquida, através de nebulização, sendo que a formação de um aerossol fino e homogêneo é de grande importância para se vaporizar completamente a amostra no ICP.<sup>49</sup> Pequenas modificações na geometria do nebulizador podem modificar severamente o processo de nebulização, bem como a distribuição e diâmetro das gotículas do aerossol gerado.<sup>49, 50</sup>

Diversos sistemas de nebulização acoplados a câmaras de nebulização de diferentes geometrias estão atualmente disponíveis comercialmente. A formação do aerossol da amostra é normalmente realizada por meio da utilização de um gás em alta velocidade através de um pequeno orifício onde é transportada a amostra e a utilização de um transdutor ultra-sônico em contato com a amostra.<sup>6, 25</sup>

Os nebulizadores mais comuns são os nebulizadores pneumáticos de fluxo concêntrico e de fluxo cruzado (Figura 3); entretanto, muitos estudos têm apresentado vantagens em utilizar sistemas de nebulização não triviais.<sup>6, 11</sup>



**Figura 3.** Nebulizadores pneumáticos. a) Nebulizador de fluxo concêntrico e b) Nebulizador de fluxo cruzado.<sup>11</sup>

Nos nebulizadores pneumáticos de fluxo concêntrico (Figura 3a), a amostra é carreada através do capilar central, devido a diferença de pressão causada pelo gás de nebulização ou através de uma bomba peristáltica, e entra em contato com o gás de nebulização paralelamente

na extremidade do nebulização, formando-se o aerossol. Nos nebulizadores pneumáticos de fluxo cruzado (Figura 3b), a amostra é carregada através de um capilar por uma bomba peristáltica, e entra em contato com o gás de nebulização que flui em um capilar perpendicular ao que flui a amostra.<sup>6, 11</sup>

Nos nebulizadores pneumáticos, a utilização de baixas vazões de amostra é um fator favorável para diversas matrizes, uma vez que a influência da matriz sobre as condições do ICP é reduzida. Entretanto, os nebulizadores pneumáticos convencionais apresentam instabilidade na formação do aerossol quando são utilizadas baixas vazões de amostra, devido ao diâmetro largo do capilar de transporte do líquido.<sup>11</sup>

Muitos estudos têm-se voltado à utilização de micronebulizadores, que operam com baixas vazões de líquidos e favorecem a formação de um aerossol fino, promovendo a diminuição do risco de interferências e o baixo consumo de amostra. Atualmente, existem diversos modelos de micronebulizadores com diferentes propriedades.<sup>11, 51</sup>

Como exemplos da utilização da micronebulização pode-se citar Chung *et al.*<sup>52</sup>, que verificaram a diminuição do efeito de supressão do sinal analítico pela formação de óxidos na determinação de terras raras em águas superficiais e subterrâneas quando utilizado um micronebulizador concêntrico. Dressler *et al.*<sup>53</sup> utilizaram micronebulização de alta eficiência acoplada a um sistema de dessolvatação para a diminuição de interferências na determinação de lantanídeos em amostras biológicas e Tormen *et al.*<sup>54</sup> utilizaram um micronebulizador para a determinação direta de elementos traço em amostras biológicas tratadas com ácido fórmico, demonstrando a robustez do sistema.

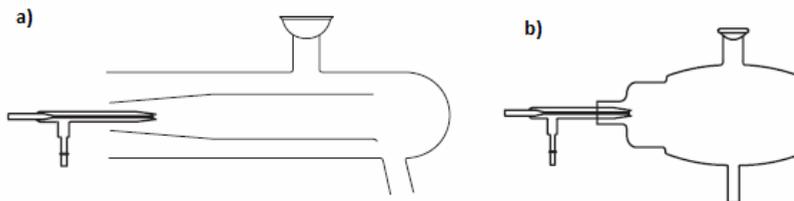
Além dos sistemas pneumáticos para geração de aerossol, existem os sistemas de nebulização ultra-sônica onde o aerossol da amostra é criado a partir do contato da amostra líquida com um transdutor piezolétrico operando a frequências ultra-sônicas.<sup>6, 25</sup>

Os nebulizadores ultra-sônicos têm por característica a alta eficiência na produção do aerossol, não dependência em relação à vazão de gás para a formação do aerossol, alta sensibilidade e baixos limites de detecção.<sup>6</sup>

Além do sistema de nebulização, outro componente importante no sistema de introdução de amostras é a câmara de nebulização, que tem por função evitar que gotículas de diâmetro elevado alcancem o ICP

e provoquem sua extinção, funcionando como uma espécie de seletor de gotículas, melhorando também os processos de dessolvatação da amostra.<sup>6, 9, 25</sup>

As câmaras de nebulização mais comuns são as câmaras de dupla passagem e as câmaras ciclônicas, Figura 4.



**Figura 4.** Câmaras de nebulização. a) Câmara de dupla passagem e b) Câmara ciclônica.<sup>11</sup>

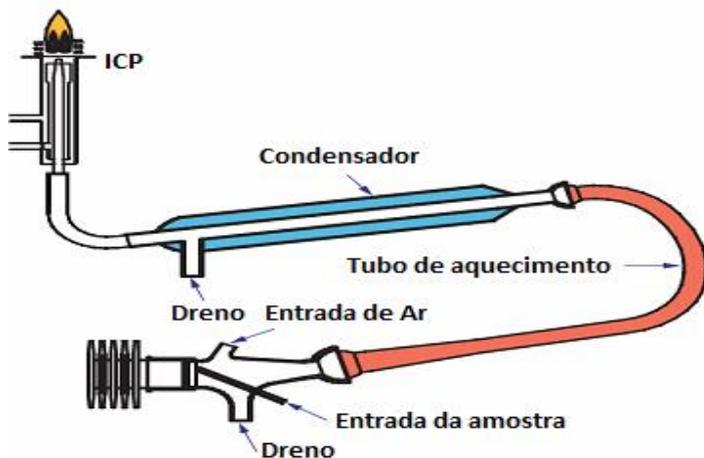
Na câmara de nebulização de dupla passagem ou *Scott* (Figura 4a) a amostra é introduzida e forçada a mudar sua direção em 180° para um segundo compartimento, as gotículas que não se condensaram e foram drenadas, são carreadas ao ICP.<sup>26</sup> A câmara ciclônica (Figura 4b) é desenhada de forma que o aerossol adquira movimento em espiral, provocando a condensação das gotículas maiores pela força centrífuga e contato com as paredes da câmara.<sup>25</sup>

A geometria da câmara de nebulização é de crucial importância no desempenho das determinações em ICP-MS, podendo reduzir o volume morto, diminuir os efeitos de interferências tanto espectrais como não espectrais e possibilitar ou não a utilização de baixas vazões de amostra.<sup>11</sup>

Com o intuito de minimizar a carga de solvente que alcança o ICP, sistemas de dessolvatação e câmaras de nebulização resfriadas, onde as temperaturas de dessolvatação são controladas, têm sido projetados e aliados a diferentes meios de nebulização.<sup>6, 25</sup> Em geral, a dessolvatação da amostra tem por vantagem diminuir a carga de solvente que alcança o ICP e aumentar a eficiência de transporte de analito, sendo que a eficiência do sistema em eliminar o solvente depende do tipo de sistema utilizado e das propriedades dos solventes presentes.<sup>11</sup>

Diversos trabalhos relatam a utilização de sistemas de dessolvatação, que podem utilizar aquecimento, resfriamento, utilização de membranas e/ou sistemas criogênicos acoplados a diversos métodos de nebulização a fim de minimizar consideravelmente os níveis de potenciais interferentes nas determinações em ICP-MS.<sup>55, 56, 57</sup>

A Figura 5 apresenta um esquema de um nebulizador ultra-sônico acoplado a um sistema térmico de dessolvatação, onde primeiro há o aquecimento da amostra com posterior resfriamento para condensação do solvente.<sup>58</sup>



**Figura 5.** Nebulizador ultra-sônico acoplado a sistema dessolvatador U5000AT+ Cetac Technologies Inc.<sup>58</sup>

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Geral**

Avaliar a influência da presença de ácido acético na promoção de interferências espectrais e não espectrais, bem como na integridade do equipamento, utilizando diferentes métodos de introdução de amostras em ICP-MS, visando a determinação elementar em extratos lixiviados de resíduos sólidos.

#### **3.2. Específicos**

Ø Avaliar as condições operacionais em ICP-MS para os diferentes meios de obtenção de extrato lixiviado de acordo com a norma ABNT 10005:2004 utilizando diferentes meios de introdução de amostras.

Ø Avaliar a influência do ácido acético na promoção de interferências espectrais e não espectrais em ICP-MS, para diferentes sistemas de introdução de amostra.

Ø Avaliar a estabilidade e a robustez de cada método de introdução de amostras para determinação elementar em extratos lixiviados de resíduos sólidos em ICP-MS.

Ø Selecionar o meio de calibração adequado para cada sistema de introdução de amostras para análise elementar em extratos lixiviados de resíduos sólidos em ICP-MS.

Ø Determinar os parâmetros de mérito para cada sistema de introdução de amostras em cada uma das condições preconizadas na norma ABNT 10005:2004

Ø Aplicar os procedimentos desenvolvidos e estudados à análise do extrato lixiviado de catalisador por ICP-MS.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Instrumentação

Para todas as análises foi utilizado um ICP-MS modelo ELAN 6000 (Perkin-Elmer-Sciex, Thornhill, Canada), cujos parâmetros operacionais encontram-se listados na Tabela 1. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins) foi utilizado como gás de suporte para o plasma, carreador de aerossol e nebulizador.

Quatro sistemas de nebulização foram utilizados: um nebulizador de fluxo cruzado (CFN) com câmara de nebulização de dupla passagem tipo Scott operando com uma bomba peristáltica (Perkin-Elmer-Sciex), um nebulizador ultrassônico (USN) com sistema de dissolvatação térmica por aquecimento e efeito Peltier modelo U-5000AT<sup>+</sup> (Cetac Technologies Inc., Omaha, USA), um nebulizador Meinhard (MN) e um nebulizador Micromist (MMN) (Glass Expansion, West Melbourne, Austrália) acoplados a câmaras ciclônicas, com introdução das amostras líquidas por meio de uma bomba peristáltica modelo 7331-15 (Ismatec, Suíça). As vazões de amostras utilizadas foram de 1,3 mL min<sup>-1</sup> para o CFN com câmara de nebulização tipo Scott, 0,7 mL min<sup>-1</sup> para o USN com sistema térmico de dissolvatação, 0,4 mL min<sup>-1</sup> para o MN com câmara ciclônica e 0,02 mL min<sup>-1</sup> para o MMN com câmara ciclônica.

**Tabela 1.** Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Cones amostrador e <i>Skimmer</i>	Pt	
Modo de medida	<i>Peak hopping</i>	
Voltagem da lente	7,25 V	
Voltagem do detector	Pulso: 1300V	Analogico: - 2925V
Gás principal	15 L min <sup>-1</sup>	
Gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>	
Tempo morto	50 ns	
Equações de correção:	$- 0,000901 * {}^{139}\text{La} - 0,002838 * {}^{140}\text{Ce}$ para ${}^{138}\text{Ba}$ $- 1,0078 * {}^{83}\text{Kr}$ para ${}^{82}\text{Se}$ $- 3,1273 * {}^{40}\text{Ar} {}^{37}\text{Cl} + 0,8738 * {}^{82}\text{Se}$ para ${}^{75}\text{As}$	

Para a obtenção do extrato lixiviado utilizou-se um moinho de martelo SL 33 (Solab, São Paulo), balança analítica (Mettler Toledo, São Paulo), frascos de lixiviação de PTFE, um agitador rotatório modelo TE-743 (Tecnal, São Paulo), sistema de filtração a vácuo (Millipore, Billerica, EUA) com bomba de vácuo TE-058 (Tecnal) e filtros de acetato de celulose com poros de 0,45 µm (Sartorius, Aubagne, França). Para o procedimento de digestão dos lixiviados foi utilizado um forno microondas Ethos Plus (Milestone, Sorisole, Itália).

Para purificação de ácido nítrico utilizou-se um destilador ácido de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) e para purificação da água utilizou-se um sistema de purificação de água Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, EUA).

#### 4.2. Reagentes e amostras

Utilizou-se água destilada em um sistema Mili-Q a uma resistividade de 18,2 MΩ cm, ácido nítrico 65% m/m (Merck, Darmstadt, Alemanha) bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em destilador de ácido de quartzo, ácido acético glacial (Merck), hidróxido de sódio (Carlo Erba, Milão, Italia) e ácido clorídrico 37% m/m (Vetec, Rio de Janeiro). Soluções estoque individuais contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Ag, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Eu, Hg, K, Mo, Na, Nd, P, Pb, Pt, Rh,

S, Se, Sm, W, Y ou Zr em meio de ácido nítrico 0,28 mol L<sup>-1</sup> (Spex Industries, Eddison, EUA), e solução ICP 3 Multi Element (Perkin-Elmer-Sciex, Thornhill, Canada) foram utilizadas após diluição apropriada.

Como amostra foi utilizado resíduo sólido de catalisador a base de Ni e Co após seu uso no hidrotratamento de correntes de nafta e diesel cedido pela Petrobras.

### **4.3. Obtenção do extrato lixiviado**

A obtenção do extrato lixiviado de catalisador seguiu-se de acordo com a NBR ISO 10005:2004.<sup>4</sup> O resíduo de catalisador foi moído em moinho de martelo e submetido à tamisação em peneira de malhas com orifícios menores que 9 mm. Dois procedimentos de lixiviação foram empregados, em meio de pH 2,88 e pH 4,93. Para a obtenção dos extratos lixiviados, 100 g de resíduo sólido (catalisador) com tamanho de partícula menor que 9 mm foram adicionados a 2,0 L de solução extratora, compreendendo 0,57% v/v de ácido acético glacial para a solução extratora de pH 2,88 e 0,57% v/v de ácido acético glacial e NaOH 0,064 mol L<sup>-1</sup> para a solução extratora em pH 4,93.

Para os dois meios extratores a mistura foi submetida à agitação em agitador rotatório a  $30 \pm 2$  rpm por 18 horas em tubos de PTFE próprios para a obtenção de extrato lixiviado. Após agitação o extrato foi filtrado em membranas com poros de 0,45 µm através de um sistema de filtração a vácuo, sendo a fase líquida designada extrato lixiviado, preservada em meio de ácido nítrico 0,14 mol L<sup>-1</sup>, para evitar possível perda por adsorção ou precipitação dos elementos traço.

O procedimento de digestão dos extratos lixiviados seguiu-se de acordo com a USEPA SW-846 METHOD 3015a.<sup>59</sup> Adicionou-se 1,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a alíquotas de 9,00 mL de cada extrato em tubos de PTFE fechados, que foram levados ao forno microondas e submetidos a um programa de aquecimento a 170°C em 10 min, permanecendo em 170°C por 10 min.

#### **4.4. Procedimentos analíticos**

##### **4.4.1. Otimização dos parâmetros operacionais**

Os parâmetros de rádio frequência (RF) e vazão de gás de nebulização foram otimizados para cada sistema de introdução de amostras, sendo que para o USN otimizou-se também as temperaturas do sistema de dessolvatação.

Todas as otimizações foram realizadas para os três diferentes meios, compreendendo uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  adicionada de ácido acético glacial até a concentração de 0,57% v/v (pH 2,88), e a solução contendo  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido acético 0,57% v/v e  $\text{NaOH}$   $0,064 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,93). Cada solução foi enriquecida para conter concentrações individuais de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Hg.

##### **4.4.2. Avaliação da influência da concentração de ácido acético na intensidade dos sinais analíticos**

O estudo da influência da concentração de ácido acético na intensidade do sinal analítico foi conduzido utilizando os diferentes sistemas de nebulização, com os parâmetros operacionais otimizados, utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Hg individualmente em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração de ácido acético foi variada de 0,1 a 15% v/v, sendo o sinal normalizado em relação à solução contendo apenas os analitos em meio de  $\text{HNO}_3$ . Um “branco” para cada concentração de ácido acético foi analisado em paralelo às soluções teste. Os isótopos monitorados foram  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  e  $^{82}\text{Se}$ .

##### **4.4.3. Investigação da influência da concentração de ácido acético na formação de íons poliatômicos**

A investigação da influência da concentração de ácido acético na formação de potenciais interferentes espectrais foi conduzida para

cada sistema de nebulização, utilizando soluções contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de Ca, Co, Eu, K, Mo, Na, Nd, Pt, Sm, W, Y e Zr, 200 mg L<sup>-1</sup> de Cl (HCl), P (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) e S (NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>), HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> e concentrações de ácido acético variando de 0,1 a 15% v/v. O sinal foi normalizado em relação à solução contendo apenas HNO<sub>3</sub>. As razões *m/z* monitoradas foram 52, 75, 82, 107, 111, 138, 202 e 208. Soluções “branco” contendo HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> nas concentrações supracitadas de ácido acético foram analisadas em paralelo a cada solução teste.

#### **4.4.4. Avaliação de estabilidade de sinal, proporção de íons de dupla carga, óxidos e da eficiência de transporte**

Para o estudo da proporção de íons de dupla carga e de óxidos no plasma em função da concentração de ácido acético, utilizou-se soluções contendo 10 µg L<sup>-1</sup> Ba e Ce em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 a 15% v/v de ácido acético, monitorando as intensidades relativas às razões <sup>140</sup>Ce<sup>16</sup>O<sup>+</sup>/<sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> e <sup>138</sup>Ba<sup>++</sup>/<sup>138</sup>Ba<sup>+</sup> para os diferentes sistemas de nebulização.

O estudo da estabilidade do plasma em função do tempo foi conduzido utilizando uma solução contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Hg em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 0,57% v/v, monitorando os isótopos <sup>107</sup>Ag, <sup>75</sup>As, <sup>138</sup>Ba, <sup>111</sup>Cd, <sup>52</sup>Cr, <sup>208</sup>Pb, <sup>202</sup>Hg e <sup>82</sup>Se utilizando o intervalo de 1 a 70 min, para os diferentes sistemas de nebulização.

A eficiência de transporte de amostra para o ICP foi determinada por simples cálculo de balanço de massas, medindo-se separadamente a massa do sistema de nebulização completo incluindo recipiente de resíduos antes e depois de certa massa de água deionizada ser aspirada. A diferença fornece, de maneira aproximada, a quantidade em massa de amostra aquosa que é carregada ao ICP. Para a avaliação da eficiência de transporte no USN, por questões práticas, apenas as massas de amostra aspirada e drenada foram medidas e comparadas para fornecer a eficiência aproximada.

A quantidade de carbono que é carregada ao ICP e convertida a C<sup>+</sup> foi apurada para cada sistema de nebulização utilizando soluções de 0,1 a 15% v/v de ácido acético glacial em meio de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>, monitorando-se o isótopo <sup>13</sup>C.

#### **4.4.5. Parâmetros de mérito e quantificação**

O limite de detecção (LOD) foi obtido para cada sistema de nebulização e para os três diferentes meios, utilizando uma faixa de trabalho de 1 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb e Se.

A fim de obter uma estimativa da composição elementar do extrato lixiviado, uma alíquota de cada extrato, sem diluição, foi analisada através de um processo semi-quantitativo em ICP-MS utilizando CFN acoplado à câmara Scott e como padrão de calibração uma solução contendo 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Mg, Rh e Pb em meio de  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Realizou-se a determinação de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Hg nos extratos lixiviados de catalisador em pH 2,88 e 4,93, sem diluição, utilizando calibração externa com a utilização de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  Rh como padrão interno, nos três diferentes meios (meio aquoso, pH 2,88 e pH 4,93) para cada sistema de nebulização.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

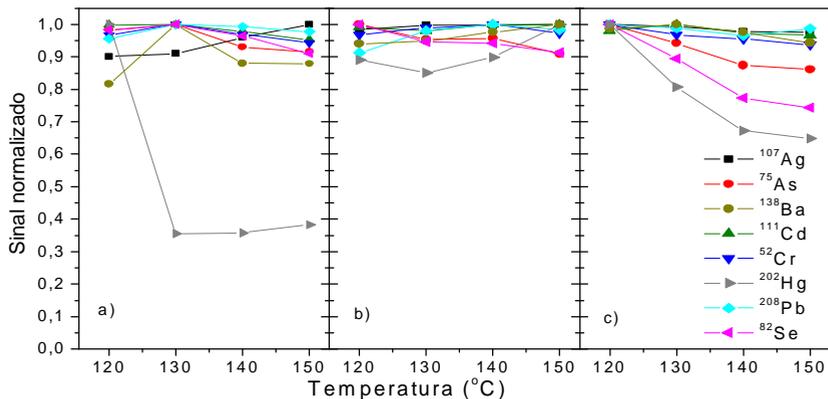
### 5.1. Efeito das temperaturas do sistema de dessolvatação térmica em USN

O acoplamento da nebulização ultra-sônica a um sistema de dessolvatação térmico alia, em tese, a alta eficiência de nebulização à diminuição da carga de solvente carregada ao ICP, sendo considerado por muitos autores como um sistema de introdução de aerossol “seco”.<sup>56, 57</sup>

A avaliação das temperaturas do estágio de dessolvatação é de grande importância para se obter o máximo de dessolvatação da amostra sem que haja perda de analito, principalmente de analitos voláteis. O sistema de nebulização ultra-sônica U-5000AT<sup>+</sup> proporciona duas temperaturas de dessolvatação, sendo uma de aquecimento que pode variar de 120 °C a 160 °C, e uma de resfriamento que pode variar de -20 °C a 10 °C.<sup>58</sup> Assume-se que, com este sistema, o solvente é evaporado, condensado e removido do sistema com a intenção de que apenas os analitos sejam carregados ao plasma, reduzindo o risco de interferências.

As temperaturas de dessolvatação foram avaliadas utilizando os três meios, com valores de potencial de RF e vazão de gás de nebulização fixos de 1100 W e 1,1 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a temperatura de aquecimento, fez-se a otimização utilizando-se uma temperatura de condensação fixa de -5 °C, para os três meios. Os resultados obtidos podem ser observados através da Figura 6, na qual o sinal obtido foi normalizado em relação ao sinal de maior intensidade para cada analito.



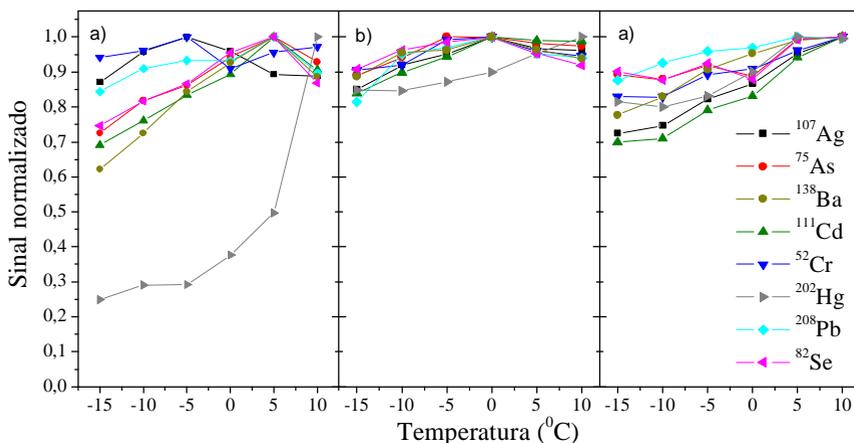
**Figura 6.** Otimização da temperatura de aquecimento do sistema de dessolvatação em sistema de nebulização ultra-sônica U-5000AT<sup>+</sup> em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

A Figura 6a demonstra que a temperatura ideal é de  $120^\circ\text{C}$  para solução contendo  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , uma vez que temperaturas superiores de dessolvatação provocam expressiva diminuição do sinal analítico para Hg, devido a sua alta volatilidade. Para este elemento, uma diminuição de 65% do sinal analítico em  $130^\circ\text{C}$  já pôde ser observada. Para o meio em pH 2,88 (Figura 6b), houve estabilização do sinal para o Hg e pequena variação na intensidade dos sinais analíticos em função das temperaturas aplicadas, podendo este efeito estar relacionado à complexação dos metais pelo ácido acético evitando a perda de analitos. Assim, a temperatura de  $140^\circ\text{C}$  foi selecionada para o meio em pH 2,88, com a intenção de promover uma maior dessolvatação sem haver a perda de analitos. Já para a solução pH 4,93 (Figura 6c), considera-se ideal a temperatura de  $120^\circ\text{C}$  novamente, sendo que temperaturas superiores provocaram a diminuição do sinal observado para a maioria dos elementos, especialmente para Hg. A solução em pH 4,93 provocou modificações na coloração do plasma, para uma coloração alaranjada, estando relacionada à presença de Na que alcança o plasma. Temperaturas de dessolvatação altas podem ter provocado a diminuição de água que alcança o plasma e desta forma

## Resultados e discussões

uma alta carga de Na “seco” alcança o plasma, modificando também a densidade de elétrons e diminuindo a eficiência de ionização, podendo ser observada diminuição do sinal analítico para os elementos que necessitam de maior energia de ionização, como As, Se e Hg.

Utilizando as temperaturas otimizadas do estágio de aquecimento ( $120^{\circ}\text{C}$  para o meio em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$  para o pH 2,88 e  $120^{\circ}\text{C}$  para o pH 4,93), realizou-se a otimização das temperaturas de condensação. A Figura 7 exibe a influência da temperatura de condensação na intensidade do sinal analítico para os três meios, considerando-se o sinal normalizado em função do sinal de maior intensidade para cada analito.



**Figura 7.** Otimização da temperatura de condensação do sistema de dessolvatação em sistema de nebulização ultra-sônica U-5000AT<sup>+</sup> em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Apesar de o intervalo de temperaturas de resfriamento do equipamento abranger a faixa de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}$ , a temperatura mínima utilizada foi de  $-15^{\circ}\text{C}$ , uma vez que o sistema apresenta-se instável em temperaturas inferiores.

Para a solução em  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$  (Figura 7a), a temperatura ótima para o estágio de condensação foi de 10 °C, uma vez que o uso de temperaturas inferiores resultou em diminuição acentuada na intensidade do sinal analítico principalmente para Hg, com decréscimo de 75% na sensibilidade. Para os demais elementos, perdas de até 40% na intensidade do sinal analítico foram observadas, em -15 °C.

A adição de ácido acético, para soluções em pH 2,88 e 4,93 proporcionou a estabilização relativa do sinal analítico, principalmente para Hg (Figuras 7b e 7c), sendo que para o pH 2,88 não foi possível observar uma grande variação no sinal analítico em função das temperaturas aplicadas. Neste caso, observou-se uma temperatura ótima de 0 °C para solução em pH 2,88, com diminuição de até 20% no sinal analítico em -15 °C. Entretanto, para a solução em pH 4,93, à qual além de ácido acético é adicionado NaOH, as intensidades máximas de sinal foram obtidas a 10 °C para todos os elementos, com diminuição de até 30% na intensidade em -15 °C. Assim como para as temperaturas superiores, a adição de ácido acético pode ter provocado a complexação dos analitos, e consequente estabilização do sinal, sendo que para o meio em pH 4,93, baixas temperaturas de condensação podem ter acarretado em uma maior eficiência de dessolvatação, resultando em uma alta carga de Na “seco” carregada ao plasma.

Em geral, a temperatura de -15 °C provocou a diminuição do sinal analítico, podendo os analitos estarem sendo condensados concomitantemente ao solvente no estágio de dessolvatação do USN.

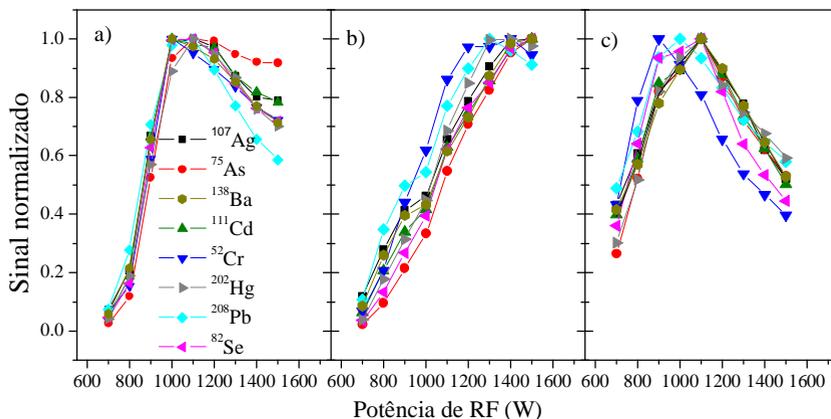
## **5.2. Otimização do potencial de radiofrequência**

A energia associada ao ICP é diretamente relacionada ao potencial de RF aplicado. Potenciais altos tendem a aumentar a população de íons de dupla carga, ao passo que potenciais baixos podem induzir o aumento da população de óxidos e de outros íons poliatômicos. Desta forma, a otimização do potencial de RF é de grande importância para se obter uma alta eficiência de ionização e uma alta sensibilidade e diminuir os níveis de recombinação de elementos diminuindo os níveis de interferências.

O potencial de RF foi otimizado para cada sistema de nebulização para a solução em  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2,88 e 4,93,

## Resultados e discussões

utilizando uma vazão de gás de nebulização fixa de  $1,1 \text{ L min}^{-1}$ , e o sinal normalizado em relação ao maior sinal para cada analito. Os resultados obtidos para o CFN podem ser observados através da Figura 8.



**Figura 8.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e CFN com câmara Scott como sistema de introdução de amostras, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

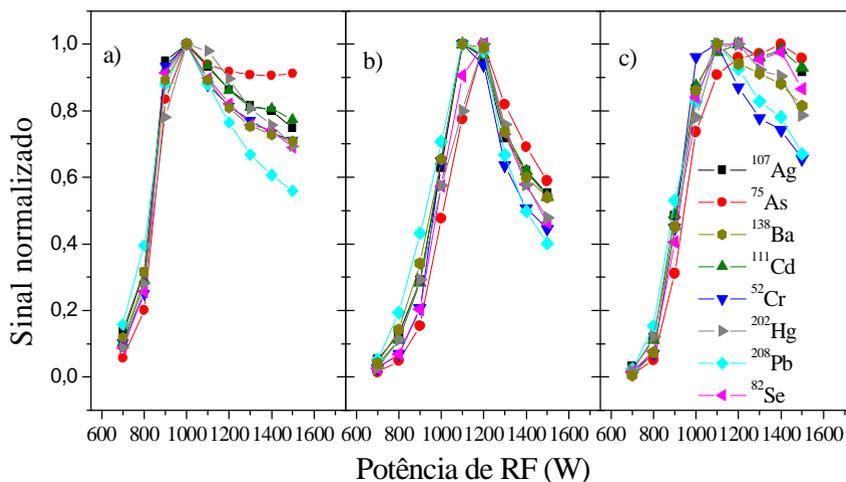
Através da Figura 8 é possível observar que o CFN apresentou-se sensível à mudança do meio, uma vez que para a solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  o sinal máximo foi observado em aproximadamente 1100 W de potência, ao passo que para o meio em 0,57% v/v de ácido acético glacial (pH 2,88) verificou-se o deslocamento do sinal máximo para maiores potenciais de RF, aproximadamente 1400 W, e quando utilizado meio 0,57% v/v de ácido acético glacial e NaOH  $0,064 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,93) o sinal ótimo é novamente deslocado para potenciais de RF de aproximadamente 1100 W, assemelhando-se à condição obtida para a solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ . Em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , o potencial de RF necessário para provocar a dessolvatação, volatilização, dissociação e ionização dos analitos eficientemente sem provocar a segunda ionização foi de 1100 W. Todavia, quando solventes orgânicos são carregados ao plasma, há um consumo maior de energia, requerida para

romper as ligações presentes nos compostos orgânicos.<sup>30</sup> Desta forma, o potencial de RF é deslocado para potenciais de maior energia, neste caso 1400 W, como observado na Figura 8b.

Para as soluções em pH 4,93, contendo NaOH além de ácido acético, os potenciais de rádio frequência ótimos assemelham-se aos observado para solução em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>.

A população de íons no plasma é demasiadamente alta, e não é esperado que a adição de elementos facilmente ionizáveis como o sódio modifique significativamente sua população de íons. Entretanto, a ionização representativa dos elementos constituintes da amostra ocorre no canal axial do plasma, que apresenta uma temperatura mais baixa devido ao carreamento de solvente e passagem do gás nebulização. Assim, um aumento na população de íons nesta região pode resultar em efeitos expressivos,<sup>45,46</sup> como o observado na Figura 8c, com deslocamento para potenciais menores de RF se comparado à solução contendo apenas ácido acético (Figura 8b). Para o Cr utilizando o meio em pH 4,93 (Figura 8c), o sinal máximo foi observado em um potencial de RF ainda menor, 900 W, podendo estar relacionado à formação de <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> que se sobrepõe à razão *m/z* do <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>. Os mecanismos exatos decorrentes da adição de grandes concentrações de concomitantes, como sódio, no plasma, todavia, são ainda desconhecidos.

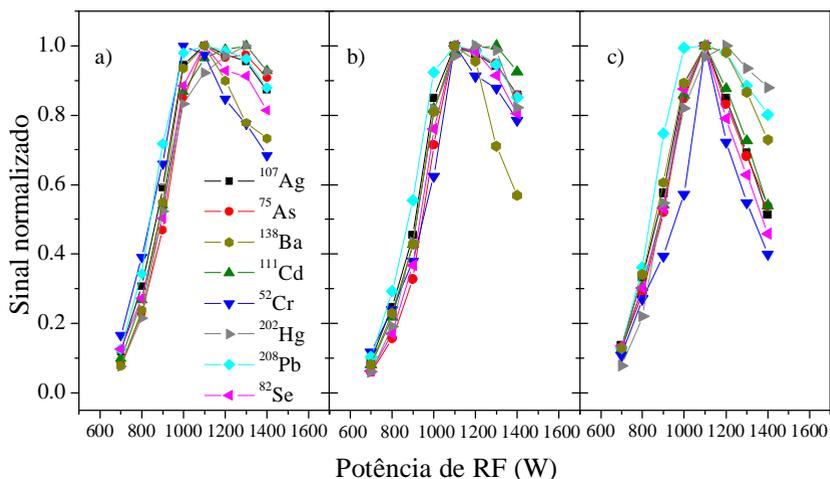
A Figura 9 mostra o resultado da variação da potência de RF no sinal analítico utilizando MN. Um efeito semelhante ao obtido com CFN foi observado utilizando o sistema MN acoplado a uma câmara ciclônica para os três meios estudados.



**Figura 9.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostra, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ ml min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Para o MN acoplado à câmara de nebulização ciclônica, um potencial de RF de 1100 W foi necessário para obter-se o sinal máximo para os analitos em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9a); entretanto, um potencial de RF de 1200 W foi necessário para os analitos em pH 2,88 (Figura 9b) e, como observado para CFN, há diminuição do potencial de RF ótimo para 1100 W em pH 4,93, embora com um deslocamento do As e Se para maiores potenciais de RF (Figura 9c). Arsênio e Se são elementos que apresentam alto potencial de ionização, requerendo maior energia do plasma para que ocorra ionização eficiente.

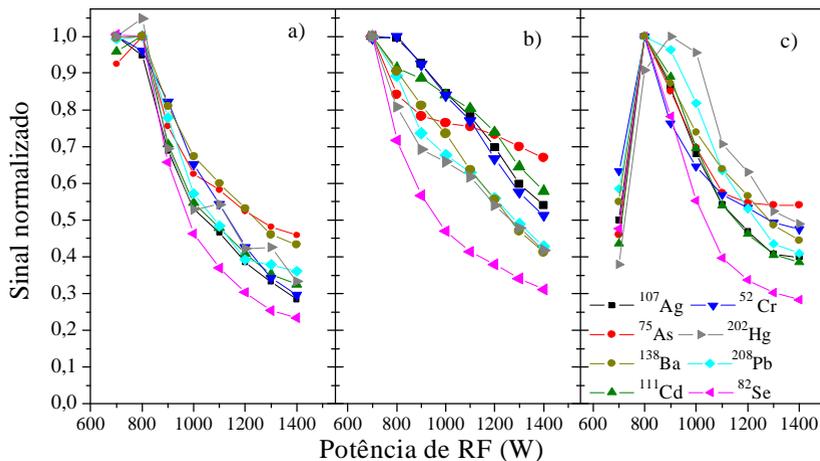
A otimização do potencial de RF utilizando o MMN com câmara ciclônica como sistema de introdução de amostras foi realizado, e os resultados estão expostos na Figura 10.



**Figura 10.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MMN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostra, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Através da Figura 10 é possível observar que para os três meios, o sinal analítico máximo foi obtido em potencial de RF de 1100 W. A baixa influência dos meios nos valores de potenciais de RF para o MMN pode estar relacionado à baixa vazão de amostra requerida pelo sistema, indicando baixa sobrecarga do plasma não modificando significativamente as condições do ICP. Portanto, no MMN a introdução de soluções contendo ácido acético resulta em um comportamento analítico semelhante ao das soluções em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ .

Espera-se, com a utilização do sistema USN, onde há a dessolvatação do aerossol, minimizar a influência de concomitantes. Todavia, tal comportamento não foi exatamente observado, como mostra a Figura 11.



**Figura 11.** Otimização do potencial de RF em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e USN com sistema térmico de dessolvatação como sistema de introdução de amostras, vazão do gás de nebulização de  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$ : a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Os valores ótimos de potencial de RF para o USN observados foram de 800 W para a solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 11a), 700 W para o meio em pH 2,88 (Figura 11b) e 800 W para o meio em pH 4,93 (Figura 11c). Em função do comportamento diversificado frente às diferentes soluções, sugere-se a incompleta dessolvatação do aerossol quando utilizado o USN.

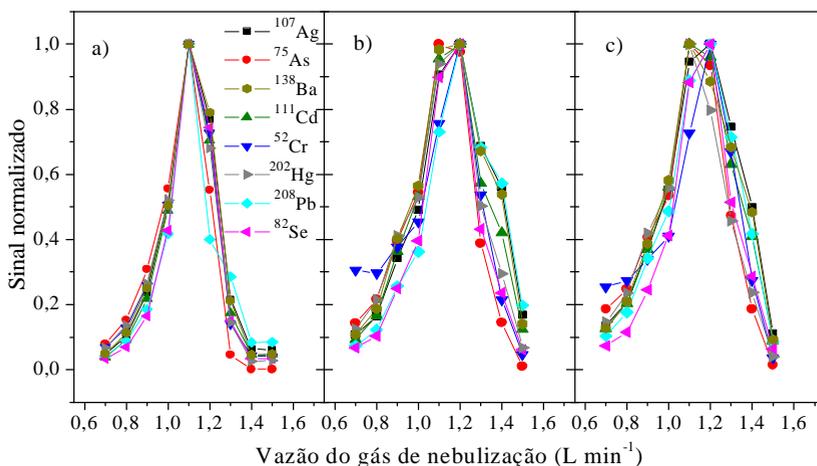
Valores menores de potencial de RF foram observados se comparados aos obtidos utilizando os sistemas de nebulização na ausência de um sistema de dessolvatação. Além de diminuir a quantidade de concomitantes que alcançam o plasma, a remoção de parte da matriz aquosa a partir de um sistema dessolvador pode diminuir a energia requerida para o processo de dessolvatação no ICP.

### 5.3. Otimização da vazão do gás de nebulização

A nebulização e condução da amostra do nebulizador até o plasma é realizada através de um fluxo de gás inerte denominado gás de nebulização. Em geral, utiliza-se o mesmo gás utilizado como suporte do plasma, neste caso argônio.<sup>6, 9, 25</sup> Além de nebulizar a amostra e carregá-la ao ICP, a vazão de gás de nebulização está relacionada ao tempo de residência do analito no ICP e, conseqüentemente, à posição onde a dissociação e ionização das moléculas ocorrerão, influenciando na formação de íons moleculares e íons de carga dupla, além de provocar o resfriamento do canal central do plasma.<sup>6</sup>

As otimizações das vazões de gás de nebulização foram realizadas para cada sistema de nebulização e para os três meios, utilizando os potenciais de RF otimizados.

Pequenas alterações foram observadas na vazão de gás de nebulização com a alteração do meio para o CFN acoplado a uma câmara Scott (Figura 12).

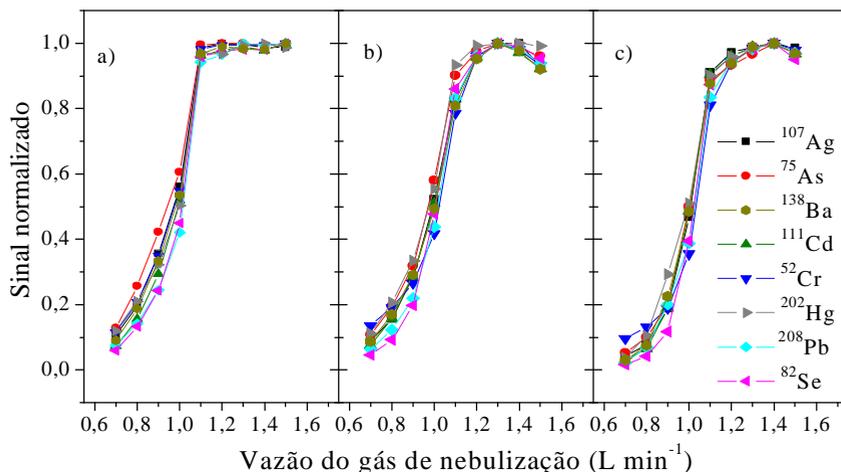


**Figura 12.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e CFN com câmara Scott como sistema de introdução de amostras: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

## Resultados e discussões

Os valores ótimos para vazão do gás de nebulização para o CFN foram de  $1,1 \text{ L min}^{-1}$  para a solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 4,93 (Figura 12a e Figura 12c) e  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  para o meio em pH 2,88 (Figura 12b). Uma leve dispersão do sinal analítico é observada para os meios em pH 2,88 e pH 4,93, demonstrando uma possível alteração nas propriedades do ICP.

Para o MN, verifica-se a formação de um platô para valores acima de  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  (Figura 13), devido à impossibilidade física de se utilizar maiores vazões de gás de nebulização. A vazão máxima permitida para o MN é de  $1,19 \text{ L min}^{-1}$ .

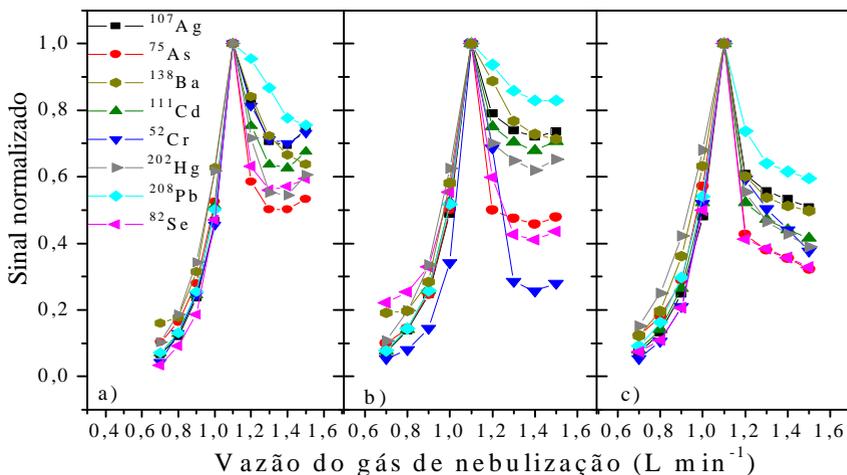


**Figura 13.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios e MN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostras: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Devido à restrição do sistema, para os três meios a vazão de gás de nebulização selecionada foi de  $1,19 \text{ L min}^{-1}$ .

Diferenças nas vazões ótimas não foram observadas utilizando MMN acoplado a uma câmara ciclônica (Figura 14), sendo o valor otimizado de  $1,1 \text{ L min}^{-1}$  para todos os meios utilizados. A utilização da

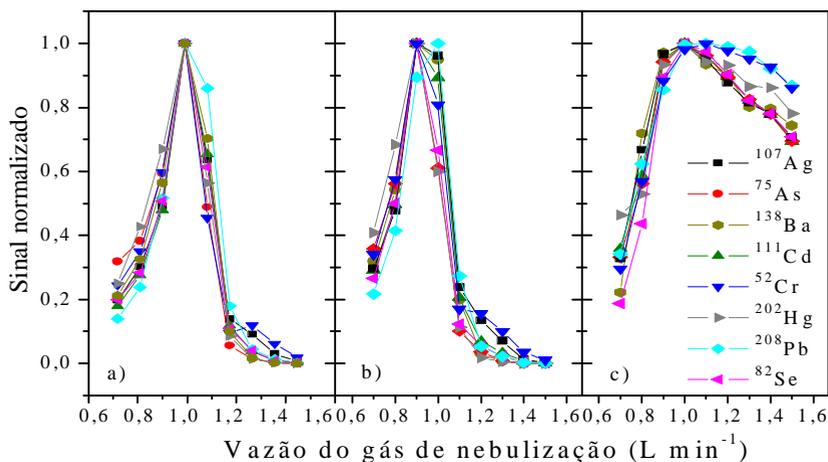
micronebulização, além de proporcionar a formação de um aerossol mais fino, possibilita a utilização de baixas vazões de amostras, evitando sobrecarga e modificação das propriedades do plasma, e neste caso foi possível observar a semelhança nas condições requeridas para os processos de ionização dos analitos no plasma para os três meios utilizados.



**Figura 14.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando MMN acoplado a uma câmara ciclônica como sistema de introdução de amostras e soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Em USN, a vazão do gás de nebulização não influencia no processo de nebulização, embora apresente influência no carreamento do aerossol através do sistema de dessolvatação e esteja relacionada à quantidade de analito e concomitantes não eliminados durante o processo de dessolvatação que alcançarão o ICP.

A otimização da vazão do gás de nebulização foi realizada utilizando-se as temperaturas e potencial de rádio frequência otimizados em USN para cada meio (Figura 15).

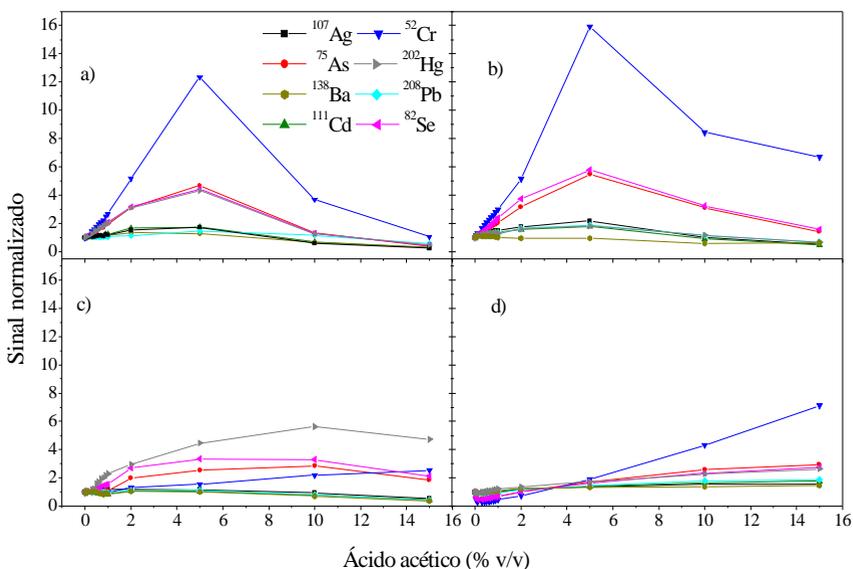


**Figura 15.** Otimização da vazão de gás de nebulização em ICP-MS utilizando USN com sistema térmico de dessolvatação como sistema de introdução de amostras e soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito nos diferentes meios: a)  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , b) pH 2,88 e c) pH 4,93.

Para a solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 15a) e em pH 2,88 (Figura 15b), verifica-se um valor ótimo de vazão de gás de nebulização de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ ; entretanto, para as soluções em pH 4,93, altas vazões de gás de nebulização provocaram a instabilidade do ICP, resultando em baixa repetibilidade nas medidas. Altas vazões de gás de nebulização implicam indiretamente em modificações da formação do aerossol e estão diretamente relacionadas à velocidade com que a solução atravessará o sistema de dessolvatação, implicando na formação de um aerossol instável e em menor dessolvatação da solução. Estes fatores provocam instabilidade nas medidas realizadas e a injeção de quantidades elevadas de solvente no plasma. Como observado na Figura 15c, este efeito é mais pronunciado para soluções contendo Na.

#### 5.4. Influência da concentração de ácido acético na intensidade dos sinais analíticos

A fim de avaliar a influência do ácido acético na intensidade do sinal analítico dos isótopos  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  e  $^{82}\text{Se}$  para cada sistema de nebulização, efetuou-se o estudo utilizando concentrações de ácido acético de 0,1 a 15% v/v em meio de ácido nítrico  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 16 apresenta os resultados obtidos para cada sistema de nebulização, sendo o sinal normalizado para o sinal da solução na ausência de ácido acético.



**Figura 16.** Influência da concentração de ácido acético na intensidade do sinal analítico para: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. Soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito.

Através das Figuras 16a e 16b, é possível observar um aumento no sinal analítico com o aumento da concentração de ácido acético para os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{52}\text{Cr}$  quando utilizado CFN e MN. O sinal para o

## Resultados e discussões

---

isótopo  $^{202}\text{Hg}$  aumentou apenas com uso do CFN, com subsequente decréscimo do sinal analítico.

Para o CFN, foi possível verificar um aumento de intensidade de sinal de aproximadamente 12 vezes para o isótopo  $^{52}\text{Cr}$  e 4,5 vezes para os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{202}\text{Hg}$ , sendo que para o MN o aumento observado foi de aproximadamente 16 vezes para  $^{52}\text{Cr}$  e 6 vezes para os isótopos  $^{75}\text{As}$  e  $^{82}\text{Se}$ .

A presença de compostos contendo carbono no plasma provoca o aumento da sensibilidade para elementos com altos potenciais de ionização,<sup>30,31</sup> neste caso As (9,82 eV), Se (9,75 eV) e Hg (10,44 eV). Átomos de carbono podem, ainda, se recombinar com outras espécies presentes no plasma, formando íons poliatômicos que se sobrepõem à razão  $m/z$  dos analitos. Neste caso, o carbono decorrente da presença de ácido acético recombina-se com átomos de Ar formando  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , cuja razão  $m/z$  é coincidente (em baixa resolução) com a razão  $m/z$  do isótopo  $^{52}\text{Cr}$ . A correção utilizando branco é eficiente para a correção de íons poliatômicos que sobrepõem à  $^{52}\text{Cr}^+$ ; entretanto, a precisão das medidas mostrou-se severamente afetada utilizando este método. Outro efeito decorrente da adição de concentrações crescentes de compostos orgânicos no plasma consiste no resfriamento do canal axial,<sup>30</sup> devido à alta energia requerida para dissociar os compostos orgânicos. Isto possivelmente explica o observado nas Figuras 16a e 16b, em que concentrações superiores a 5% v/v de ácido acético promovem a diminuição do sinal analítico para todas as espécies.

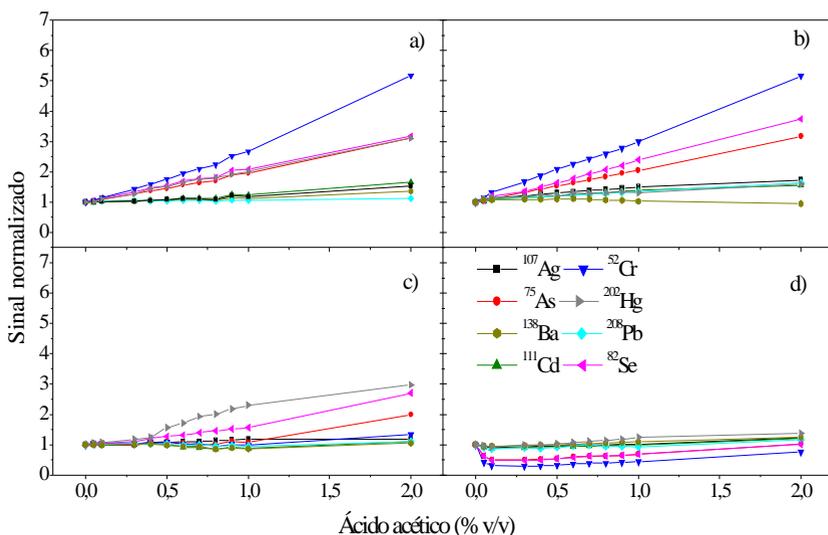
Para o sistema USN (Figura 16c), foi observado o aumento no sinal analítico para o isótopo  $^{202}\text{Hg}$  em função da concentração de ácido acético, podendo estar relacionado à sua estabilização pela formação de complexos resultando em menor perda durante o processo de dessolvatação. Os sinais relativos para os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{52}\text{Cr}$  também foram magnificados, embora com menor intensidade quando comparado ao CFN e MN, com um aumento máximo de intensidade de 300% para o isótopo  $^{82}\text{Se}$ , sugerindo a incompleta dessolvatação utilizando USN. Com a adição de concentrações crescentes de ácido acético, pode haver modificações na eficiência de dessolvatação uma vez que as temperaturas de dessolvatação foram otimizadas em função de 0,57% v/v de ácido acético.

O MMN (Figura 16d) demonstrou-se sensível à variação da concentração de ácido acético, demonstrando um decréscimo de 50% do sinal analítico para  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{52}\text{Cr}$  na presença deste concomitante.

## Resultados e discussões

Entretanto, o sistema não apresentou aumentos significativos nas intensidades dos sinais analíticos até a concentração de 5% v/v de ácido acético, sendo que posteriormente é possível observar um aumento para o sinal do isótopo  $^{52}\text{Cr}$  e um aumento de aproximadamente 250% para o sinal dos isótopos  $^{75}\text{As}$  e  $^{82}\text{Se}$ .

Devido à concentração de ácido acético estabelecida pelas normas para a obtenção do extrato lixiviado ser de 0,57% v/v, optou-se por ampliar a Figura 16 na região que demonstra os dados obtidos até a concentração de 2% v/v de ácido acético. Esta ampliação está mostrada na Figura 17.



**Figura 17.** Influência da concentração de ácido acético até a concentração de 2% v/v na intensidade do sinal analítico: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica. Soluções contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito.

Através da ampliação representada na Figura 17, é possível verificar que na concentração de 0,57% v/v de ácido acético há um

aumento na intensidade do sinal analítico em aproximadamente duas vezes para os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{52}\text{Cr}$  utilizando CFN (Fig. 17a) e MN (Fig. 17b), sendo que para o CFN houve também o aumento de sinal para o isótopo  $^{202}\text{Hg}$ .

Um comportamento semelhante, embora menos pronunciado, foi observado para o USN (Fig. 17c), com aumento significativo especialmente para o isótopo  $^{202}\text{Hg}$ . Para o MMN não foi observado aumento no sinal analítico nesta região, mas sim um decréscimo de aproximadamente 50% na intensidade de sinal para os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{52}\text{Cr}$ .

Com a adição de ácido acético em concentrações crescentes na presença dos analitos, os nebulizadores USN e MMN apresentaram menor aumento do sinal analítico, demonstrando maior robustez quando comparados ao CFN e MN.

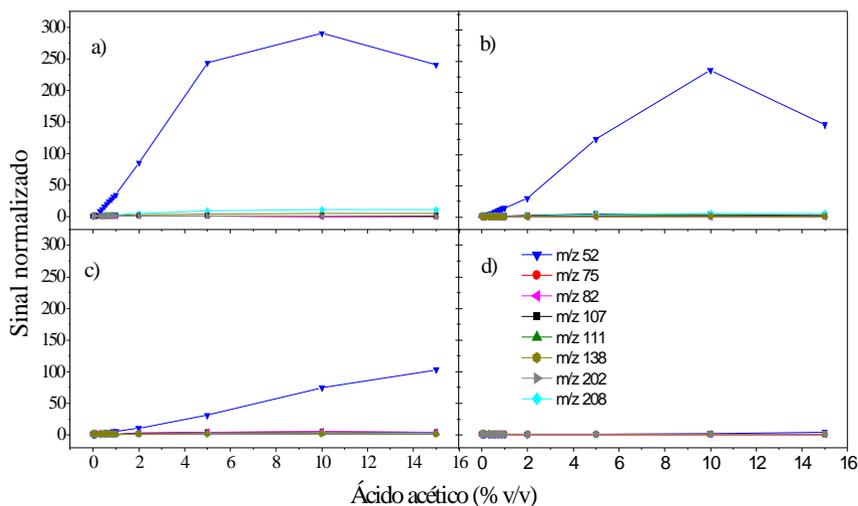
### **5.5. Investigação da influência do ácido acético na formação de íons poliatômicos**

Foi realizado o estudo sobre a influência da concentração de ácido acético na formação de íons poliatômicos e de dupla carga envolvendo Ca, Cl, Co, K, Mo, Na, P, Pt, S, Sm, W, Y e Zr que podem ter suas razões  $m/z$  sobrepostas às razões  $m/z$  dos isótopos  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{82}\text{Se}$ . A Tabela 2 apresenta os possíveis íons formados que constituem potenciais interferentes aos isótopos dos analitos.

**Tabela 2.** Íons poliatômicos e de dupla carga com possível sobreposição espectral com íons de Ag, As, Cd, Cr, Hg, Pb e Se.

Isótopo	Potenciais interferentes espectrais
$^{107}\text{Ag}$	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ , $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ , $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{12}\text{C}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{150}\text{Sm}^{++}$
$^{111}\text{Cd}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ , $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$
$^{52}\text{Cr}$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ , $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
$^{202}\text{Hg}$	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}^+$
$^{208}\text{Pb}$	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
$^{82}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$ , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}_2^+$

A Figura 18 apresenta os sinais obtidos para soluções na ausência de Ag, As, Cd, Cr, Hg, Pb e Se e na presença dos elementos Zr, Y, Co, K, Ca, Na, Eu, Cl, Sm, Mo, Pt, S, Cl, P e W em função do aumento na concentração de ácido acético para cada sistema de nebulização.

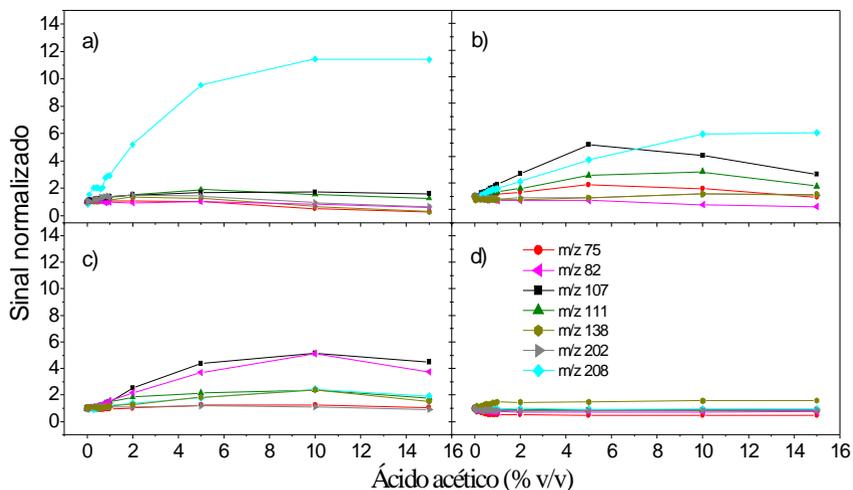


**Figura 18.** Influência da concentração de ácido acético na formação de íons de dupla carga e poliatômicos em solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca, Co, K, Mo, Na, Pt, Sm, W, Y e Zr,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl, P e S e  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , monitorando-se as razões  $m/z$  52, 75, 82, 107, 111, 138, 202 e 208: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica.

A Figura 18 permite observar um aumento elevado para a razão  $m/z$  52, coincidente com a razão  $m/z$  do isótopo  $^{52}\text{Cr}$  para todos os sistemas de nebulização, à exceção do MMN. Este aumento considerável é devido à grande população de íons poliatômicos que podem ser formados (Tabela 2), principalmente íons  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , que seriam teoricamente formados em maior proporção nas condições do experimento. Para o MMN, o aumento do sinal analítico correspondente à razão  $m/z$  52 foi de aproximadamente 6 vezes, sendo imperceptível o seu aumento na escala apresentada.

Devido ao aumento demasiado da razão  $m/z$  52 em relação às demais razões  $m/z$  monitoradas, a escala apresentada na Figura 18 é desfavorável para uma análise dos resultados obtidos para os demais

elementos. Desta forma, optou-se por excluir dados para a razão  $m/z$  52 dos plots, resultando nos dados mostrados na Figura 19.



**Figura 19.** Influência da concentração de ácido acético na formação de íons de dupla carga e poliatômicos em solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca, Co, K, Mo, Na, Pt, Sm, W, Y e Zr,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl, P e S e  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , monitorando-se as razões  $m/z$  75, 82, 107, 111, 138, 202 e 208. a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica.

A Figura 19 permite observar comportamentos distintos para os diferentes sistemas de introdução de amostras. Para o CFN (Fig. 19a) observou-se um aumento de aproximadamente 12 vezes no sinal medido na razão  $m/z$  208; para o MN (Fig. 19b) verificou-se aumentos de seis vezes na razão  $m/z$  208, cinco vezes na razão  $m/z$  107 e três vezes na razão  $m/z$  111; para o USN (Fig. 19c) verificou-se um aumento de cinco vezes para as razões  $m/z$  107 e 82, ao passo que não foi observado aumento significativo nas intensidades de sinal com uso de MMN (Fig. 19d).

## **5.6. Avaliação de íons óxidos e de dupla carga, da estabilidade de sinal e da eficiência de transporte para os diferentes nebulizadores**

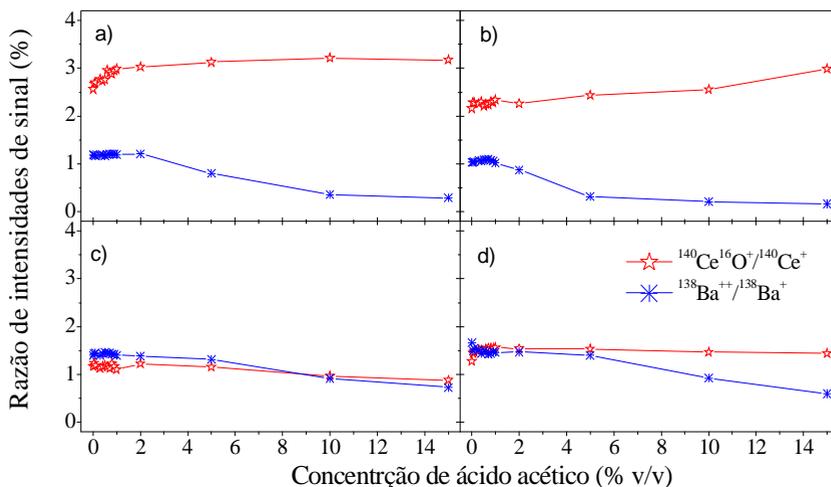
### **5.6.1. Avaliação das populações relativas de íons óxidos e de dupla carga**

Algumas interferências em ICP-MS são causadas pela formação de íons poliatômicos contendo oxigênio, geralmente monóxidos, decorrentes da presença de oxigênio no ICP pela dissociação do vapor de água das soluções.<sup>6</sup> Elementos (M) com maior energia de ligação com o oxigênio são os que formarão maior abundância de íons  $MO^+$ , sendo os níveis de óxidos usualmente representados em função do sinal percentual relativo à razão  $MO^+/M^+$ .<sup>6</sup>

Outro fator importante é a formação de íons de dupla carga, que dependem da energia requerida para a segunda ionização do elemento e das condições do ICP. Em geral, apenas elementos com baixa energia para a segunda ionização formarão populações detectáveis de íons de dupla carga, cujo monitoramento envolve a medida das razões  $M^{++}/M^+$ .<sup>6</sup>

Para estudar a influência da concentração de ácido acético na formação de óxidos utilizou-se cério como formador de óxidos, devido à sua alta energia de ligação com o oxigênio ( $795 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e para monitorar a formação de íons de dupla carga utilizou-se bário, devido ao baixo potencial para sua segunda ionização (10 eV).

O estudo da influência da concentração de ácido acético na formação de íons óxidos e de dupla carga foi realizado para cada um dos quatro sistemas de introdução de amostras, e os resultados encontram-se na Figura 20.



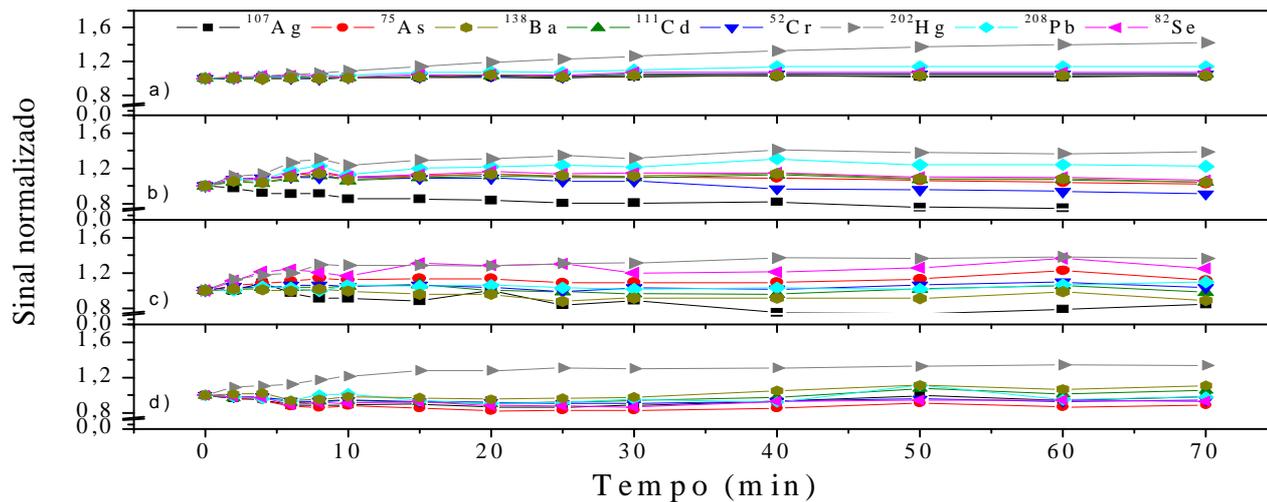
**Figura 20.** Formação de óxidos e íons de carga dupla em função da concentração de ácido acético: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica.

Em geral, é desejável manter a proporção de íons óxidos e íons de dupla carga inferiores a 3% do sinal do íon atômico correspondente. Na Figura 20, é possível observar que todos os sistemas introdução de amostras atendem a estes requisitos, embora maiores níveis de íons óxidos tenham sido observados em CFN (Figura 20a) e MN (Figura 20b), em comparação com USN (Figura 20c) e MMN (Figura 20d).

De modo geral, observa-se que a adição de quantidades crescentes de ácido acético acarreta na diminuição das populações íons de dupla carga e no aumento dos níveis de óxidos, o que corrobora com a hipótese de resfriamento do canal axial do plasma e das mudanças nas condições energéticas do ICP.

### **5.6.2. Avaliação da estabilidade temporal do sinal analítico para soluções de ácido acético**

A introdução de ácido acético em ICP-MS pode também provocar deposição de material carbonáceo na superfície dos cones, com eventual bloqueio dos orifícios, potencializando a diminuição da eficiência de transporte de íons ao analisador de massas e detector. Desta forma, a avaliação da estabilidade temporal do sinal obtido a partir de soluções contendo ácido acético 0,57% v/v e  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$  foi conduzida, e os resultados são mostrados na Figura 21.

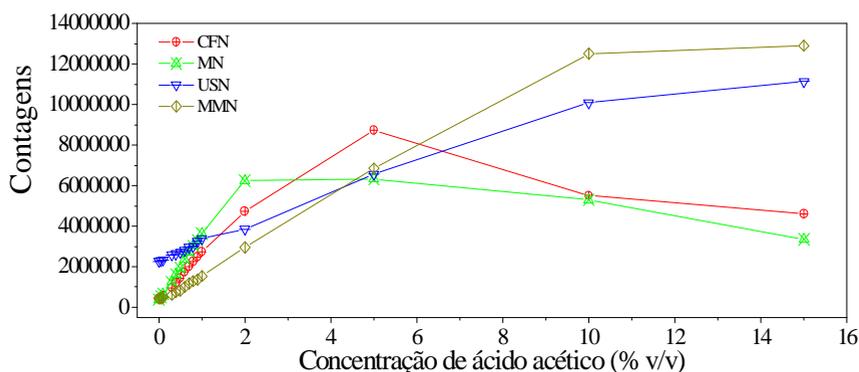


**Figura 21.** Estabilidade em função do tempo para solução contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito em pH 2,88: a) CFN acoplado a uma câmara de nebulização Scott, b) MN acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, c) USN com sistema térmico de dessolvatação e d) MMN acoplado a uma câmara ciclônica.

## Resultados e discussões

Observa-se que, no intervalo de tempo estudado (70 min), não houve variação significativa do sinal analítico para nenhum dos sistemas de nebulização, o que indica que não há diminuição na eficiência de transporte do feixe de íons. Entretanto, observa-se um aumento no sinal para Hg, que pode ser relacionado à sua alta volatilidade e saturação na câmara de nebulização, resultando em um efeito de memória.

Almejando verificar qual sistema de nebulização provém maior quantidade de carbono ao ICP, realizou-se o monitoramento de  $^{13}\text{C}^+$ , utilizando soluções contendo concentrações crescentes de ácido acético em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , para cada sistema de introdução de amostras. Os resultados encontram-se na Figura 22.

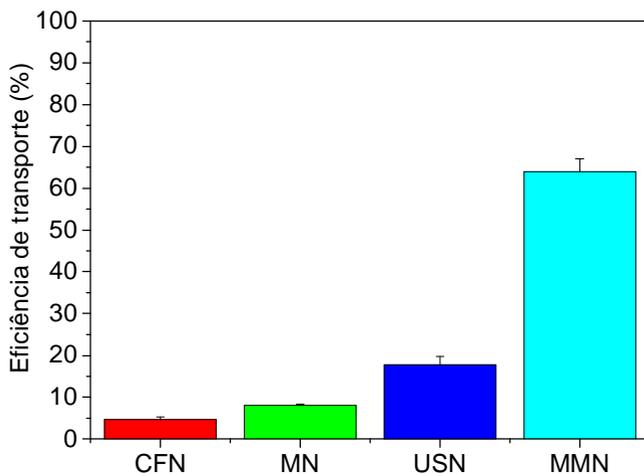


**Figura 22.** Sinal obtido para  $^{13}\text{C}$  em função da concentração de ácido acético em ICP-MS com diferentes sistemas de introdução de amostra.

A Figura 22 revela que os sistemas de introdução de amostra que apresentaram menores níveis de potenciais interferentes, MMN e USN, são os que provêm maiores quantidades de carbono no plasma para concentrações de ácido acético superiores a 7% v/v. Todavia, para a concentração utilizável para fins de classificação de resíduos (0,57% v/v), o MMN é o nebulizador com menor eficiência de introdução de carbono no plasma, o que corrobora com os resultados anteriores que sugerem que este nebulizador é o menos afetado pela presença de ácido acético na solução sendo nebulizada.

### 5.6.3. Avaliação da eficiência de transporte para os diferentes nebulizadores

A eficiência de transporte foi avaliada por diferença de massas. Inicialmente, mediu-se a massa de cada sistema, incluindo câmara de nebulização, nebulizador, mangueiras de transporte de amostra e frasco de descarte antes e após a aspiração de certa quantidade de amostra em meio aquoso por um período de uma hora. Através da diferença das massas antes e após este período, a relação entre as massas permite verificar a quantidade de amostra que foi efetivamente carregada ao ICP e, desta forma, calcular de maneira aproximada a eficiência de transporte de cada sistema. Os resultados estão representados na Figura 23.



**Figura 23.** Eficiência de transporte de amostra para os diferentes sistemas de nebulização (n=3).

Através da Figura 23 é possível verificar uma alta eficiência de transporte de amostra para o MMN ( $64,0 \pm 3,0\%$ ;  $n = 3$ ), seguido pelo USN ( $17,7 \pm 2,0\%$ ). Os sistemas de nebulização MN e CFN apresentaram menores eficiências,  $8,0 \pm 0,3\%$  e  $4,6 \pm 0,6\%$ , respectivamente.

### 5.7. Parâmetros de mérito

Foram calculados os limites de detecção (LOD) para cada meio e cada sistema de introdução de amostras utilizando o desvio padrão da intensidade do sinal analítico do branco (n=10), dividido pela inclinação da curva de calibração.

A Tabela 3 expressa os resultados obtidos para cada sistema de introdução de amostras, sendo possível observar uma pequena influência do meio nos valores de LOD obtidos, em geral havendo um pequeno aumento para os meios em pH 2,88 e 4,93 se comparados com solução contendo apenas HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.** Limites de detecção (3s), em µg L<sup>-1</sup>, para os diferentes sistemas de nebulização.

Análito	CFN			MN			MMN			USN	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B
<sup>107</sup> Ag	0,02	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06
<sup>75</sup> As	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,1	0,07
<sup>138</sup> Ba	0,01	0,02	0,08	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01	0,1	0,08	0,09
<sup>111</sup> Cd	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,05	0,09
<sup>52</sup> Cr	0,4	0,6	1,5	0,04	1,4	2,7	0,5	1,3	1,1	0,1	0,2
<sup>202</sup> Hg	0,05	0,4	0,8	0,2	0,2	0,3	0,8	1,4	0,8	0,5	2,4
<sup>208</sup> Pb	0,01	0,1	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06	0,1
<sup>82</sup> Se	0,2	0,4	0,4	0,1	0,07	0,1	0,08	0,1	0,1	0,08	0,07

A: Meio em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>; B: Meio em pH 2,88. C: Meio em pH 4,93.

Apesar de os sistemas de introdução de amostras serem distintos, os valores de LOD obtidos (Tabela 4) não diferiram muito entre os sistemas. Isto pode estar relacionado ao fato de os sistemas terem sido previamente otimizados para cada meio, e está diretamente relacionado à eficiência de transporte de amostra, vazão de operação para cada sistema e ao desvio padrão que cada sistema proporciona.

A análise prévia da vazão de amostra e da eficiência de transporte para cada sistema de nebulização permite calcular a quantidade de amostra que alcança o ICP para cada sistema de nebulização, sendo 0,05 mL min<sup>-1</sup> para o CFN, 0,03 mL min<sup>-1</sup> para o

MN, 0,013 mL min<sup>-1</sup> para o MMN e o 0,12 mL min<sup>-1</sup> para USN. De acordo com estes valores, seria esperado que o sistema USN fornecesse os menores valores de LOD; entretanto, este sistema provém maiores valores de desvio padrão, prejudicando o LOD.

Devido à alta carga de sódio que alcança o ICP quando utilizada a solução pH 4,93 em USN, alterações severas foram observadas, como modificação na coloração do ICP para uma coloração laranja e depósitos de material (possivelmente óxido de sódio) nos cones amostrador e *skimmer*. Desta forma, os estudos de parâmetros de mérito e quantificação não foram realizadas para o pH 4,93 utilizando o USN.

Foram avaliadas as curvas de calibração em cada meio para cada sistema de introdução de amostras abrangendo a faixa de 1 a 150 µg L<sup>-1</sup> de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb e Se em meio de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>. De modo geral os valores de inclinação para as curvas de calibração não foram significativamente diferentes entre os meios para cada sistema de introdução de amostras (Anexo A); entretanto, para a obtenção das curvas de calibração foram utilizadas as condições operacionais otimizadas para cada meio e para cada sistema de nebulização, propiciando desta forma o máximo de eficiência e diminuição de risco de interferências para cada meio.

## 5.8. Análise quantitativa

A fim de obter-se uma estimativa dos elementos e de suas respectivas concentrações presentes nos extratos lixiviados de catalisador, realizou-se uma análise semi-quantitativa em ICP-MS.

Determinações semi-quantitativas são estimativas dos elementos presentes e suas concentrações em amostras de composição desconhecida, baseando-se nas relações entre sensibilidade, potencial de ionização e abundância isotópica dos elementos, criando uma superfície de resposta relacionando a sensibilidade e as razões  $m/z$ .<sup>6</sup> Normalmente, para criar-se a superfície de resposta, utilizam-se elementos abrangendo toda relação de faixa de massas. Neste estudo, utilizou-se Mg, Rh e Pb.

Os catalisadores à base de Ni e Co são empregados na remoção de N, S, O e insaturações de cargas e destilados de petróleo no processo denominado hidrotreatamento. Devido a sua utilização o catalisador pode ser contaminado por elementos tais como, Fe, As, Si e C. A origem desta contaminação é variada, podendo ser atribuída à corrosão dos

*Resultados e discussões*

equipamentos da unidade de hidrotreatamento, a reações ocorridas no próprio catalisador (formação de coque, envenenamentos) e à presença desses elementos como contaminantes das próprias cargas que são tratadas na unidade do hidrotreatamento.<sup>60</sup>

Os resultados das determinações semi-quantitativas dos extratos lixiviados de catalisador em pH 2,88 e 4,93 (Tabela 4) possibilitou estimar as concentrações dos elementos presentes nos extratos, bem como os dos potenciais concomitantes interferentes.

**Tabela 4.** Resultados, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , obtidos na análise semi-quantitativa dos extratos lixiviados em pH 2,88 e pH 4,93 utilizando CFN ICP-MS.

Analito	Concentração	
	pH 2,88	pH 4,93
*Al	47,18	8,72
As	2,00	1,00
Ba	92,00	48,00
*Ca	220,12	132,51
Ce	43,00	10,00
Co	21,00	5,00
Cr	13,00	4,00
Cu	189,00	82,00
Dy	2,00	<LOD
Er	1,00	<LOD
*Fe	2,64	0,17
Ga	2,00	<LOD
Gd	2,00	<LOD
Ge	1,00	<LOD
*K	11,99	5,95
La	9,00	3,00
Li	3,00	1,00
*Mg	33,23	5,55
Mn	607,00	90,00

Tabela 4. Continuação.

Analito	Concentração	
	pH 2,88	pH 4,93
Nd	7,00	2,00
*Ni	50,74	13,86
P	10,00	<LOD
Pb	1,00	<LOD
Pr	2,00	1,00
Rb	13,00	6,00
Sc	20,00	4,00
Sr	177,00	93,00
Th	2,00	<LOD
Ti	363,00	3,00
Y	13,00	3,00
Yb	1,00	<LOD
Zn	287,00	194,00
Zr	4,00	<LOD

\*Valores em mg L<sup>-1</sup>.

Neste caso, verificou-se a presença de Co, Na, Nd, P, Sm, Y e Zr em baixas concentrações e Ca e K em concentrações relativamente elevadas para os extratos lixiviados de resíduos sólidos, que podem exercer influência nas determinações com base nos isótopos <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd e <sup>75</sup>As (os potenciais interferentes estão listados na Tabela 2).

Utilizando curvas de calibração a partir de soluções compatíveis com o pH do extrato lixiviado analisado, foram determinadas as concentrações de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb e Se nos extratos lixiviados em pH 2,88 e 4,93 de uma amostra de resíduo sólido (catalisador), e realizados testes de adição e recuperação.

Para a construção da curva de calibração, três elementos, Ir, Y e Rh, foram estudados quanto à sua utilização como padrões internos. A adoção de Y como padrão interno foi inviabilizada devido à sua presença como constituinte traço da amostra, o que prejudicaria a exatidão dos resultados. A utilização de Ir ou Rh mostrou-se eficiente e

equivalente para as determinações. Desta forma, devido à pouca abundância de Rh em amostras reais, utilizou-se Rh como padrão interno para todas as determinações.

Para verificar a exatidão dos resultados obtidos para cada curva de calibração e cada sistema de introdução de amostras, utilizou-se como referência os resultados obtidos a partir do extrato lixiviado de resíduo sólido em pH 2,88 e pH 4,93 após digestão em forno microondas para eliminar a presença de ácido acético e de outros compostos orgânicos que poderiam estar presentes.

Os resultados obtidos demonstram perfis distintos para cada sistema de introdução de amostras, mostrando maior robustez para o MMN, sendo que para o sistema USN o pH 4,93 não foi avaliado.

Para todos os sistemas de introdução de amostra a recuperação de Ba adicionado na concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentou-se ineficiente, o que pode ser relacionado à sua alta concentração nas amostras analisadas, fazendo com que a adição de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba não provocasse aumento significativo no sinal para distingui-lo do desvio padrão.

A determinação de Hg também se mostrou problemática, uma vez que sua quantificação com exatidão e precisão não foi possível com nenhum dos sistemas de introdução de amostra. O Hg é um elemento altamente volátil e com alto potencial de ionização,<sup>32</sup> o que dificulta sua determinação por ICP-MS, pois alia alto efeito de memória devido à sua alta volatilidade e retenção na câmara de nebulização com efeitos de interferência não espectral pela presença de carbono decorrente da introdução de soluções contendo ácido acético.

Para o CFN, os resultados de quantificação demonstraram que a utilização da calibração contra padrões em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  para a quantificação nos extratos lixiviados em pH 2,88 (Tabelas 5) e 4,93 (Tabelas 6) provém resultados inexatos para os elementos As e Ba para ambos os extratos e o elemento Pb para o extrato em pH 4,93. Entretanto a calibração contra padrões em pH 2,88 e 4,93 apresentaram boa exatidão se comparado às concentrações do extrato digerido para ambos os extratos, sendo que o elemento Ba apresentou boa exatidão para o extrato em pH 4,93 apenas para a calibração em mesmo meio.

**Tabela 5.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de elementos traço no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88, obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS ( $n = 3$ ; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 $\text{mol L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$2,92 \pm 0,19$	$3,85 \pm 0,15$	$3,21 \pm 0,12$	$2,84 \pm 0,20$
Ba	$128,00 \pm 1,40$	$141,25 \pm 21,00$	$130,21 \pm 2,93$	$126,16 \pm 0,45$
Cd	$0,21 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$
Cr	$40 \pm 2$	$42 \pm 1$	$42 \pm 3$	$41 \pm 1$
Pb	$1,03 \pm 0,27$	$1,24 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,01$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

**Tabela 6.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de elementos traço no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS ( $n = 3$ ; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 $\text{mol L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$1,33 \pm 0,16$	$1,67 \pm 0,12$	$1,22 \pm 0,07$	$1,22 \pm 0,07$
Ba	$62,97 \pm 5,33$	$84,51 \pm 2,43$	$73,67 \pm 1,04$	$68,09 \pm 0,84$
Cd	$0,12 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$
Cr	$12 \pm 4$	$10 \pm 1$	$8 \pm 1$	$11 \pm 1$
Pb	$0,22 \pm 0,07$	$0,38 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,02$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Os resultados de adição e recuperação para o CFN (Tabelas 7 e 8) mostraram que a utilização da calibração contra padrões em  $\text{HNO}_3$  0,14  $\text{mol L}^{-1}$  para quantificação de elementos traço em extratos lixiviados em pH 2,88 (Tabela 7) provém resultados inexatos principalmente para os elementos As e Se, excendendo 120% de

## Resultados e discussões

recuperação, e para o Ba apenas as adições de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  excederam 120% de recuperação em todos os meios, devido à alta concentração de Ba na amostra. A calibração contra padrões em pH 2,88 e 4,93 demonstrou-se adequada; entretanto, as adições de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr e Se para a curva em pH 4,93 resultaram em valores altos de recuperação, a alta recuperação para o Cr pode ser relacionada à presença significativa de íons  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  promovendo alto desvio padrão. Utilizando CFN as determinações e testes de adição e recuperação de Hg não mostraram-se satisfatórias.

**Tabela 7.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS.

Analito	Curva em $\text{HNO}_3$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	102	92	95	101	87	85	104	90	88
As	137	125	129	119	103	101	108	92	89
Ba	289	115	119	239	118	109	113	120	105
Cd	117	105	110	119	101	99	112	97	94
Cr	110	108	110	204	98	95	457	94	93
Hg	185	196	218	168	172	194	149	140	137
Pb	137	119	122	116	115	113	117	111	110
Se	134	122	128	117	98	96	130	90	86

\*Adições realizadas em 5, 50 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para o extrato lixiviado em pH 4,93 (Tabela 8), utilizando CFN, a utilização da calibração contra padrões em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  proveu resultados inexatos nos testes de adição e recuperação para os elementos Ag e Ba, considerando uma faixa de recuperação entre 80% a 120%. A calibração em pH 2,88 resultou em boa exatidão, com exceção dos elementos Ba em todas as concentrações e Cr a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . A calibração em pH 4,93 resultou em alta recuperação apenas para Cr e Ba, na concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , devido à alta concentração desses elementos na amostra. A recuperação de Hg apresentou-se inexata para ambos os meios, com exceção da solução em  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ; entretanto, os resultados para este elemento não são reprodutíveis.

**Tabela 8.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em CFN ICP-MS.

Analito	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	43	32	36	92	85	79	95	81	82
As	107	110	109	115	100	93	101	82	81
Ba	77	141	141	313	169	148	188	116	109
Cd	87	87	85	107	97	88	103	81	84
Cr	97	91	88	178	97	86	162	85	80
Hg	3	98	98	196	194	228	151	170	186
Pb	122	115	109	112	118	118	113	116	120
Se	90	103	101	106	93	87	100	85	88

\*Adições realizadas em 5, 50 e 100 µg L<sup>-1</sup>.

Para o MN (Tabelas 9 e 10), a quantificação no extrato lixiviado em pH 2,88 (Tabela 9) resultou em boa exatidão para todos os analitos apenas com a calibração contra padrões em pH 2,88, sendo que a calibração contra padrões em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> resultou em valores inexatos para os elementos As, Cr e Ba e a curva em pH 4,93 apresentou resultados inexatos para os elementos Cd e Cr. Para o extrato em pH 4,93 (Tabela 10), boa exatidão foi obtida independentemente do meio das soluções de calibração, com exceção do Ba para a curva em pH 2,88.

*Resultados e discussões***Tabela 9.** Concentrações em,  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$2,92 \pm 0,19$	$4,51 \pm 0,57$	$2,69 \pm 0,30$	$2,84 \pm 0,10$
Ba	$128,00 \pm 1,40$	$253,05 \pm 15,29$	$126,96 \pm 1,51$	$131,61 \pm 2,04$
Cd	$0,21 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,10$	$0,20 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$
Cr	$40 \pm 2$	$30 \pm 2$	$43 \pm 3$	$87 \pm 1,69$
Pb	$1,03 \pm 0,27$	$1,53 \pm 0,27$	$1,10 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,07$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

**Tabela 10.** Concentrações em,  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$1,33 \pm 0,16$	$1,29 \pm 0,37$	$1,14 \pm 0,10$	$1,10 \pm 0,05$
Ba	$62,97 \pm 5,33$	$65,52 \pm 14,25$	$90,38 \pm 3,05$	$64,04 \pm 1,94$
Cd	$0,12 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,04$
Cr	$12 \pm 4$	$18 \pm 4$	$13 \pm 1$	$12 \pm 2$
Pb	$0,22 \pm 0,07$	$0,60 \pm 0,25$	$0,37 \pm 0,10$	$0,27 \pm 0,10$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Os testes de adição e recuperação utilizando MN (Tabelas 11 e 12), demonstraram que para o extrato lixiviado em pH 2,88 (Tabela 11) apenas a curva em pH 2,88 apresentou resultados satisfatórios; entretanto, para o extrato lixiviado em pH 4,93 (Tabela 12), a calibração em meio de  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$  proporcionou resultados excedendo os

*Resultados e discussões*

limites de recuperação para o Cr, Pb, Se e Ba. Para a calibração em pH 2,88, os elementos Cr na concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e Ba em todas as concentrações excederam os limites de recuperação, sendo que a calibração em pH 4,93 excedeu os limites de recuperação apenas para Cr e Ba a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , devido à alta concentração destes elementos na amostra. Não foram obtidos resultados condizentes para Hg utilizando MN como sistema de introdução de amostra.

**Tabela 11.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS.

Analito	Curva em $\text{HNO}_3$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	123	98	101	105	86	90	112	95	95
As	144	119	123	120	101	105	101	108	109
Ba	96	209	202	113	108	101	115	93	117
Cd	165	140	137	103	102	107	125	103	106
Cr	89	74	76	101	99	106	175	113	117
Hg	154	156	156	166	165	179	139	133	137
Pb	119	116	120	106	115	111	116	105	104
Se	148	130	134	110	92	95	120	101	102

\*Adições realizadas em 5, 50 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .

*Resultados e discussões*

**Tabela 12.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MN ICP-MS.

Analito	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	98	94	94	92	83	85	97	90	93
As	118	112	118	113	103	104	118	109	111
Ba	178	266	278	207	129	169	144	117	120
Cd	105	112	117	103	97	98	109	99	101
Cr	70	74	75	123	102	102	169	113	116
Hg	129	151	154	173	182	204	131	141	160
Pb	144	132	124	94	104	119	104	112	118
Se	128	129	125	100	90	92	103	95	99

\*Adições realizadas em 5, 50 e 100 µg L

Devido a problemas operacionais na utilização do USN para o pH 4,93, a quantificação e os testes de adição e recuperação foram realizados apenas em meio de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> e pH 2,88, demonstrando boa exatidão nos resultados obtidos para ambas as curvas de calibração, apresentando menores valores apenas para o elemento Cr com a utilização da curva em meio de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> (Tabela 13).

**Tabela 13.** Concentrações em, µg L<sup>-1</sup>, de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em USN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>	Curva em pH 2,88
Ag	< LOD	< LOD	< LOD
As	2,92 ± 0,19	2,63 ± 0,12	3,02 ± 0,30
Ba	128,00 ± 1,40	131,38 ± 4,37	129,54 ± 3,18
Cd	0,21 ± 0,06	0,16 ± 0,01	0,26 ± 0,05
Cr	40 ± 2	34 ± 1	40 ± 3
Pb	1,03 ± 0,27	1,09 ± 0,22	1,09 ± 0,10
Se	< LOD	< LOD	< LOD

*Resultados e discussões*

Apesar de os estudos realizados previamente revelarem a incompleta dessolvatação, os testes de adição e recuperação para o USN (Tabela 14) demonstraram que o sistema proveu resultados de recuperação na faixa compreendida entre 80% e 120% para ambos os meios de calibração estudados, demonstrando pouca influência da presença de ácido acético para as determinações. As exceções são Ba em  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e Hg, em todas as concentrações.

**Tabela 14.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em USN ICP-MS.

Analito	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$			Curva em pH 2,88		
	5	50	100	5	50	100
Ag	88	99	104	104	89	95
As	120	119	109	115	103	109
Ba	156	105	103	269	105	112
Cd	96	89	103	101	113	116
Cr	82	80	74	93	85	83
Hg	139	275	267	134	244	164
Pb	87	98	87	120	113	116
Se	96	110	111	109	102	98

\*Adições realizadas em 5, 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

As quantificações utilizando o MMN (Tabelas 15 e 16), a exemplo do constatado nos estudos de otimização de parâmetros, demonstraram a robustez deste sistema, resultando em valores concordantes para todos os meios utilizados para as soluções de calibração. A única ressalva consiste nos valores de desvio padrão elevados obtidos para Cr.

*Resultados e discussões*

**Tabela 15.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$2,92 \pm 0,19$	$3,09 \pm 0,07$	$2,70 \pm 0,07$	$2,66 \pm 0,11$
Ba	$128,00 \pm 1,40$	$130,16 \pm 1,99$	$128,48 \pm 1,96$	$124,05 \pm 2,89$
Cd	$0,21 \pm 0,06$	$0,17 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,05$
Cr	$40 \pm 2$	$43 \pm 8$	$40 \pm 7$	$43 \pm 7$
Pb	$1,03 \pm 0,27$	$0,99 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

**Tabela 16.** Concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de analitos no extrato lixiviado de catalisador em pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS (n = 3; I.C. 95%).

Analito	Digerido	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$	Curva em pH 2,88	Curva em pH 4,93
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	$1,33 \pm 0,16$	$1,29 \pm 0,12$	$1,12 \pm 0,10$	$1,11 \pm 0,10$
Ba	$62,97 \pm 5,33$	$65,52 \pm 2,09$	$64,67 \pm 2,06$	$62,44 \pm 2,01$
Cd	$0,12 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,10$	$0,16 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,10$
Cr	$12 \pm 4$	$18 \pm 7$	$17 \pm 6$	$18 \pm 7$
Pb	$0,22 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,09$	$0,18 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,07$
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Recuperações entre 81 e 120% foram obtidas nos testes de adição e recuperação utilizando o MMN (Tabelas 17 e 18), exceto para Cr e Ba nas concentrações de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , cujos valores de recuperação excederam 120%.

**Tabela 17.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 2,88 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS.

Analito	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	98	88	82	100	90	82	100	90	81
As	118	120	108	120	105	94	119	104	93
Ba	233	138	119	230	136	117	222	131	113
Cd	108	98	89	105	95	86	106	95	87
Cr	199	111	98	186	103	92	199	111	98
Hg	53	83	89	48	75	80	59	92	99
Pb	115	112	101	117	104	94	119	106	96
Se	116	120	107	115	102	91	114	101	90

\*Adições realizadas em 5, 50 e 100 µg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 18.** Recuperações, em porcentagem, para os analitos no extrato lixiviado de catalisador pH 4,93 obtidas através dos diferentes meios de calibração em MMN ICP-MS.

Analito	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>			Curva em pH 2,88			Curva em pH 4,93		
	5	50	100	5	50	100	5	50	100
Ag	88	80	82	91	82	84	90	82	93
As	139	119	105	122	106	91	120	104	90
Ba	131	110	119	128	138	118	172	104	114
Cd	95	86	85	92	83	82	93	84	93
Cr	159	102	82	148	95	76	159	102	81
Hg	58	75	88	52	68	79	64	83	97
Pb	113	112	98	115	104	91	117	106	93
Se	112	119	103	113	101	87	112	100	87

\*Adições realizadas em 5, 50 e 100 µg L<sup>-1</sup>.

Os sistemas de introdução de amostras CFN e MN mostraram-se sensíveis à variação do meio utilizado, ao passo que os sistemas USN e MMN apresentaram maior robustez, podendo-se utilizar ambos os meios de calibração para a determinação dos elementos listados na norma. Em geral, a calibração por semelhança de matriz forneceu melhores

*Resultados e discussões*

---

resultados para ambos os sistemas de introdução de amostras, embora a quantificação de Hg não seja possível nas condições estudadas.



## 6. CONCLUSÕES

A introdução de soluções contendo ácido acético em ICP-MS pode promover mudanças nas condições gerais do plasma e a promoção de interferências tanto espectrais quanto não espectrais, com alto grau de dependência do sistema de introdução de amostras empregado. Em geral, os sistemas USN com sistema de dessolvatação térmica e MMN acoplado a uma câmara ciclônica promoveram menores alterações nas condições do plasma com a mudança do meio de modo a reduzir potenciais efeitos de interferências espectrais e não espectrais, embora o sistema USN não tenha se mostrado adequado para determinações em soluções em pH 4,93.

Todos os sistemas permitiram a obtenção de sinais estáveis em função do tempo e proveram relação de óxidos e íons de dupla carga a níveis menores que 3%. Pronunciado efeito de memória para Hg foi observado, o que atua como fator adicional dificultando sua determinação. O MMN apresentou maior eficiência de transporte de amostra, seguido por USN, MN e CFN.

Para a quantificação de elementos traço, tanto nos extratos em pH 2,88 quanto 4,93, o sistema de introdução de amostra deve ser cuidadosamente selecionado. Foi verificado que cada meio para obtenção do extrato lixiviado proporcionou diferentes condições no plasma, sugerindo que cada extrato lixiviado seja tratado individualmente para as determinações.

Dependendo do meio no qual foi obtido o extrato lixiviado, e qual o sistema de introdução de amostras selecionado, deve-se atentar-se principalmente ao meio da curva de calibração. Os estudos sugeriram que o mesmo meio de obtenção do extrato lixiviado seja utilizado para as soluções de calibração quando utilizado CFN e MN como sistemas de introdução de amostras, entretanto para o USN e o MMN todos os meios de calibração podem ser selecionados provendo resultados exatos. Com o propósito de classificar resíduos quanto à presença dos elementos traço estudados, sugere-se que o MMN seja mais adequado, sendo apto a analisar extratos lixiviados em ambos os pH preconizados nas normas ABNT e USEPA.



## 7. REFERÊNCIAS

---

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: Classificação**, NBR 10004: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**, NBR 10006: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**, NBR 10005: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.
4. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid waste: Physical/chemical methods**, SW 846.
5. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry**, Method 6020A - SW 846. 2007. 30 p.
6. Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S., **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric**. London: Blackie Academic & Professional, 1992. 379 p.
7. Tormen, L. *et al*, Determination of trace elements in fuel ethanol by ICP-MS using direct sample introduction by a microconcentric nebulizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 1300, 2008.
8. Nam, S. H. *et al*, Mass Background Spectra of ICP-MS with Various Acids. **Bull. Korean Chem. Soc.** 2008, Vol. 29, No. 11.
9. Nelms, S.M., **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook**. Blackwell Publishing Ltd., 2005, 498p.
10. Maestre, S. E., Todolí, J. L., Mermet, J. M., Evaluation of several pneumatic micronebulizers with different designs for use in ICP–AES

and ICP-MS. Future directions for further improvement. **Anal Bioanal Chem**, 2004, Vol. 379: 888–899.

11. Todolí, J. L., Mermet, J. M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 61, 239–283, 2006.

12. McDougall, *et al*, **Integrated Solid Waste Management: a Life Cycle Inventory**. 2<sup>a</sup> ed. Malden: Blackwell Science, 2001.

13. Velloso, M. P. **Os restos na história: percepções sobre resíduos**. Ciência & Saúde Coletiva, Vol. 6, 1953-1964, 2008.

14. Oliveira, M. R. C. de., Martins, J.; Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: Estudo de um caso na região de sete Lagoas/MG. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 1, 5-9, 2003.

15. Ferreira, J. A., Solid Waste and Nosocomial Waste: An Ethical Discussion, **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, Vol.11, 314-320, 1995.

16. Finet, C., Heating value of municipal solid waste. **Waste Management & Research**, Vol. 5, 141-145, 1987.

17. Cloquell, B. V. A. *et al*, Indicators validation for the improvement of environmental and social impact quantitative assessment, **Environmental Impact Assessment Review**, Vol. 26, 79– 105, 2006.

18. Hoenig, M., Inorganic analysis of solid wastes: an analyst's viewpoint. **trends in analytical chemistry**, Vol. 17, no. 5, 1998.

19. Cauduro, F.; Roberto, S., **Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos**. XVIII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental. México, 2002.

20. Meio ambiente: **Resíduos sólidos**. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/residuos-solidos>>. Acessado em 26 de dezembro de 2012.

- 
21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos sólidos**, NBR 10007: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 24 p.
  22. Maranhão, T. A. *et al*, Analysis of acetic acid extraction solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry for classification of solid waste. **Microchemical Journal**, Vol. 98, 32–38, 2011.
  23. Beauchemin, D., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Anal. Chem.**, Vol. 80, 4455–4486. 2008.
  24. Rahmi, D.; *et al*, Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. **Talanta**, Vol. 72 600–606, 2007.
  25. Giné, M. F., **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP- AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148 p.
  26. Hill, S. J., **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2<sup>a</sup> ed. Blackwell Publishing Ltd: Carlton, 2007. 423p.
  27. Thomas, R., **Practical guide to ICP-MS**. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2005, 297p.
  28. Perkin Elmer Sciex. **ICP-MS Training : Introduction to ICP-MS & the Elan 6000**. Seção 1. 17p.
  29. Jakubowski, N., Feldmann, I., Stuewer, D., Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation. **Spectrochimica Acta**, Vol 47 B. No 1, pp 107-118, 1992.
  30. Duyck, C. *et al*, The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 629, 939–951, 2007.
  31. Hu, Z., *et al*, Volatile organic solvent induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of

methanol and acetone. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 59, 1463–1470, 2004.

32. Grindlay, G. *et al*, Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 63, 234–243, 2008.

33. Jian, L., Goessler, W., Irgolic, K. J.; Mercury determination with ICP-MS: signal suppression by acids. **Fresenius J Anal Chem**. Vol. 366, 48–53, 2000.

34. Allah, P. *et al.*; Signal Enhancement of Elements Due to the Presence of Carbon-Containing Compounds in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Anal. Chem**. Vol. 63, 1497-1498, 1991.

35. Castiñeira, M. M., *et al*, Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. **Fresenius J Anal Chem** Vol. 370, 553–558, 2001.

36. Maranhão, T. A. **Classificação de resíduos sólidos com relação à toxicidade e inércia de elementos empregando espectrometria atômica**. Tese de doutorado: Departamento de Química, UFSC, Santa Catarina, 2011.

37. Kovavevi, M., Goessler, W.; Direct introduction of volatile carbon compounds into the spray chamber of an inductively coupled plasma mass spectrometer: Sensitivity enhancement for selenium. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 60, 1357 – 1362, 2005.

38. Jakubowski, N., Moens, L., Vanhaecke, Frank., Sector field mass spectrometers in ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 53, 1739–1763, 1998.

39. Houk, R.S., Zhai, Y., Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled plasma during mass spectrometric sampling. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 56, 1055-1067, 2001.

*Referências*

---

40. Gregoire, D. C., The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Vol.42B. 895-907, 1987.
41. Crain, J. S., Houk, R. S., Smith. F. G., Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltages. **Spectrochimica Acta**, Vol. 43B,1355-1364, 1988.
42. Fraser, M. M., Beauchemin, D., Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental íons. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 55. 1705-1731, 2000.
43. Fraser, M. M., Beauchemin, D., Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. part 2: polyatomic ions. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 56. 2479-2495, 2001.
44. Pick, D., Leiterer, M., Einax, J. W.; Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS. **Microchemical Journal**. Vol. 95, 315–319, 2010.
45. Ferguson, J. W.; Houk, R.S., High resolution studies of the origins of polyatomic ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry, Part I. Identification methods and effects of neutral gas density assumptions, extraction voltage, and cone material. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 61, 905–915, 2006.
46. Tanner, S. D. *et al*, Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 57, 1361–1452, 2002.
47. Goossens, J. *et al*, Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 137-143, 1993.
48. Coedo, A.G, Dorado, M.T, Padilla I. Evaluation of different sample introduction approaches for the determination of boron in unalloyed

steels by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 60, 73–79, 2005.

49. Paredes, E. *et al*, Influence of nebulizer design and aerosol impact bead on analytical sensitivities of inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 6, 908–917, 2010.

50. Nixon, D. E. Comparison of two Meinhard nebulizers operating at the same argon flow but different pressures. **Spectrochimica Acta**, Vol 48B. 447-459, 1993.

51. Cheng, H. *et al*. A simple and demountable capillary microflow nebulizer with a tapered tip for inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, Vol. 85, 794–799, 2011.

52. Chung, C. H.; Brenner, I. You, C. F.; Comparison of microconcentric and membrane-desolvation sample introduction systems for determination of low rare earth element concentrations in surface and subsurface waters using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 64. 849–856, 2009.

53. Dressler, V. L. *et al*, Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, Vol. 266, 25–33, 2007.

54. Tormen, L. *et al*, Determination of trace elements in biological samples treated with formic acid by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer. **Spectrochimica Acta Part B**. Vol. 65, 959–966, 2010.

55. Minnich, M. G.. S. Houk, R. Comparison of cryogenic and membrane desolvation for attenuation of oxide, hydride and hydroxide ions and ions containing chlorine in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. Vol. 13,167–174, 1998.

56. Sungu, Y, Lim, H.B.; Double membrane desolvator for direct analysis of isopropyl alcohol in inductively coupled plasma atomic

emission spectrometry ICP-AES/ and inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS. **Microchemical Journal**. Vol. 64, 51-57, 2000.

57. Brenner, I. B., *et al*, Characterization of an Ultrasonic Nebulizer–Membrane Separation Interface with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Trace Elements by Solvent Extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 12, 273–279, 1997.

58. Cetac Technologies Inc. U5000AT<sup>+</sup>: Ultrassônico nebulizer for ICP-AES/ ICP-MS. Brochure.

59. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, Method 3015A - SW 84, 2007. 25p.

60. Afonso, J. C, Lajter, Góes K. R. S.; Recuperação de metais de catalisadores usados de hidrotratamento (NiMo e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Química Nova**, Vol. 20,1997.

*Referências*

---

---

**ANEXO:** Parâmetros de calibração.**Tabela 19.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de USN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno.

Isótopo	Curva em $\text{HNO}_3$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$			Curva pH 2,88		
	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$R^2$	Intercepto	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$R^2$	Intercepto
<sup>107</sup> Ag	0,04474	0,99998	0	0,03702	0,99998	0
<sup>75</sup> As	0,00754	0,99987	0	0,00805	0,99964	0
<sup>138</sup> Ba	0,11922	0,99951	0	0,12204	0,99992	0
<sup>111</sup> Cd	0,01197	0,99997	0	0,00078	0,99993	0
<sup>52</sup> Cr	0,05217	0,99996	0	0,04049	0,99996	0
<sup>202</sup> Hg	0,00097	0,99930	0	0,00300	0,99324	0
<sup>208</sup> Pb	0,09857	0,99985	0	0,00075	0,99975	0
<sup>82</sup> Se	0,00095	0,99963	0	0,00059	0,99915	0

## Anexos

**Tabela 20.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de CFN ICP-MS, utilizando 10 µg L<sup>-1</sup> de Rh como drão interno.

Isótopo	Curva em HNO <sub>3</sub> 0,14 mol L <sup>-1</sup>			Curva pH 2,88			Curva pH 4,93		
	Inclinação L µg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Intercepto	Inclinação L µg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Intercepto	Inclinação L µg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Intercepto
<sup>107</sup> Ag	0,04535	0,99997	0	0,04486	0,99996	0	0,04339	0,99999	0
<sup>75</sup> As	0,00924	0,99999	0	0,01137	0,99995	0	0,01259	0,99999	0
<sup>138</sup> Ba	0,10067	0,99998	0	0,09623	0,99997	0	0,10643	0,99999	0
<sup>111</sup> Cd	0,01105	0,99999	0	0,01076	0,99991	0	0,01106	0,99999	0
<sup>52</sup> Cr	0,04268	0,99992	0	0,04565	0,99969	0	0,04623	0,99985	0,08473
<sup>202</sup> Hg	0,01232	0,99992	0	0,01139	0,99996	-0,06927	0,01179	0,99941	-0,03713
<sup>208</sup> Pb	0,08432	0,99999	0	0,07687	0,99999	0	0,07839	0,99998	0
<sup>82</sup> Se	0,00124	0,99998	0	0,00154	0,99986	0	0,00166	0,99997	0

## Anexos

**Tabela 21.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de MMN ICP-MS, utilizando 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Rh mo padrão interno.

Isótopo	Curva em $\text{HNO}_3$ 0,14 mol $\text{L}^{-1}$			Curva pH 2,88			Curva pH 4,93		
	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$\text{R}^2$	Intercepto	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$\text{R}^2$	Intercepto	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$\text{R}^2$	Intercepto
$^{107}\text{Ag}$	0,04453	0,99943	0	0,04352	0,99998	0	0,04378	0,99991	0
$^{75}\text{As}$	0,01067	0,99999	0	0,01221	0,99998	0	0,01237	0,99999	0
$^{138}\text{Ba}$	0,09510	0,99999	0	0,09635	0,99998	0	0,09979	0,99999	0
$^{111}\text{Cd}$	0,01034	0,99999	0	0,01069	0,99999	0	0,01060	0,99999	0
$^{52}\text{Cr}$	0,05259	0,99952	0	0,05649	0,99937	0,50625	0,05255	0,99993	0
$^{202}\text{Hg}$	0,01039	0,99934	-0,05438	0,01112	0,99959	-0,03076	0,00874	0,99944	0
$^{208}\text{Pb}$	0,06871	0,99995	0	0,07353	0,99998	0	0,07242	0,99999	0
$^{82}\text{Se}$	0,00129	0,99996	0	0,00151	0,99998	0	0,00153	0,99997	0

## Anexos

**Tabela 22.** Parâmetros das curvas de calibração, para os diferentes meios, obtidas através de MN ICP-MS, utilizando  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh como padrão interno.

Isótopo	Curva em $\text{HNO}_3$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$			Curva pH 2,88			Curva pH 4,93		
	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$R^2$	Intercepto	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$R^2$	Intercepto	Inclinação $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$R^2$	Intercepto
<sup>107</sup> Ag	0,04753	0,99996	0	0,04558	0,99996	0	0,04258	0,99999	0
<sup>75</sup> As	0,00852	0,99999	0	0,01082	0,99997	0	0,01148	0,99999	0
<sup>138</sup> Ba	0,09253	0,99957	0	0,09808	0,99999	0	0,11387	0,99996	0
<sup>111</sup> Cd	0,00973	0,99998	0	0,01053	0,99998	0	0,01066	0,99999	0
<sup>52</sup> Cr	0,05496	0,99986	0	0,04128	0,99993	0	0,03678	0,99999	0
<sup>202</sup> Hg	0,00757	0,99987	0	0,00996	0,99965	0	0,01253	0,99987	0
<sup>208</sup> Pb	0,06533	0,99989	0	0,07130	0,99990	0	0,08409	0,99994	0
<sup>82</sup> Se	0,00115	0,99989	0	0,00144	0,99991	0	0,00144	0,99998	0