

Graziela Salvador

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR  
COMO SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM EXTRATOS  
LIXIVIADOS DE BORRAS OLEOSAS POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

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

Florianópolis  
2018

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

Salvador, Graziela

AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR COMO  
SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO  
DE ELEMENTOS-TRAÇO EM EXTRATOS LIXIVIADOS DE BORRAS  
OLEOSAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO / Graziela Salvador ; orientador, Daniel  
Lázaro Gallindo Borges, 2018.

124 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de  
Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,  
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

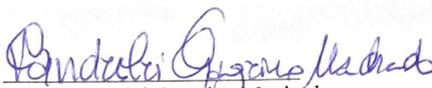
1. Química. 2. Geração fotoquímica de vapor . 3. ICP-MS. 4. Elementos  
traço. 5. Borra oleosa. I. Lázaro Gallindo Borges, Daniel . II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Graziela Salvador

**AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR  
COMO SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM EXTRATOS  
LIXIVIADOS DE BORRAS OLEOSAS POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

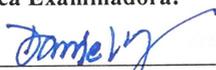
Florianópolis, 3 de agosto de 2018.



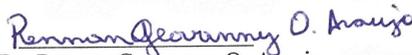
Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado,

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC

**Banca Examinadora:**



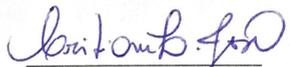
Prof. Dr. Daniel Lázaro G. Borges,  
Orientador  
DQ-Universidade Federal de Santa  
Catarina



Prof. Dr. Rennan Geovanny O. Araujo,  
IQ-Universidade Federal de Bahia



Prof.<sup>a</sup>. Dra. Sandra Maria Maia,  
IQ-Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul



Prof.<sup>a</sup>. Dra. Cristiane Luísa Jost,  
DQ- Universidade Federal de Santa  
Catarina

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha,  
DQ-Universidade Federal de Santa  
Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus  
amigos e à minha família.

## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Daniel L. G. Borges, meu orientador pela orientação e complacência;
- a professora Vera Lúcia A. Frescura e a Professora Tatiane de A. Maranhão pela parceria e apoio durante o trabalho desenvolvido;
- aos professores membros da comissão examinadora deste trabalho;
- aos amigos que ainda estão e que já passaram pelo laboratório 211: Juliano, Tarcísio, Jessee, Thebny, Letícia P., Letícia Z., Adriana, Bianca, Daiane, Patrícia, Pacheco, Beatriz e em especial à Bárbara pela amizade, carinho e companheirismo e ao Jairo pelo apoio prestado durante todo o processo;
- a todos os amigos;
- ao CNPQ por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;
- ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC;
- a Deus;
- por fim, mas não com menor importância, aos meus pais Neusa e Marcio, meus irmãos Greicy, Gerônimo e Gustavo que me apoiaram, me incentivaram e me sustentaram com muito amor durante essa etapa da minha vida.



“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.” (Benjamin Disraeli)



## RESUMO

Este trabalho avaliou a aplicação da geração fotoquímica de vapor (PVG) como alternativa de introdução de amostra por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl em amostras de borra oleosa submetidas ao processo de lixiviação de acordo com a norma NBR 10005:2004. Para isso foi utilizado um reator fotoquímico simples, composto por uma lâmpada UV de 40 W, operando num comprimento de onda de 254 nm, um capilar de quartzo por onde transita a amostra, posicionado sobre a lâmpada UV, um separador gás-líquido de três canais e uma bomba peristáltica responsável pela vazão da amostra através do fotorreator. As variáveis experimentais associadas à eficiência da geração de vapor, como tempo de exposição à radiação UV, natureza e concentração dos ácidos orgânicos utilizados como precursores fotoquímicos e vazão do gás carreador, foram otimizadas. Estudos sobre a influência da presença de ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{PO}_4^-$ ) e cátions (provenientes dos elementos: Al, Co, Ca, Fe, Na, Pd, Pb e Cu) na eficiência da geração fotoquímica de vapor para Ag, Ni, Pd e Tl foram conduzidos. A aplicação de fotocatalisadores, com a adição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , foi também avaliada. Efeitos, como o aumento da intensidade do sinal analítico, foram observados, porém a aplicação das nanopartículas em fluxo mostrou-se um desafio devido à impregnação no sistema. Com as condições otimizadas, 150 s de exposição à radiação UV para As, Ag, Co, Ni, Pd e Tl, 25% v/v de concentração de cada ácido (acético e fórmico) para As, Co e Ni, e para Ag, Pd e Tl as concentrações de ácidos acético e fórmico fixados em 10% v/v cada, a vazão do gás de arraste em  $0,8 \text{ L min}^{-1}$ , foram realizadas as tentativas de determinação para os analitos estudados empregando a técnica de PVG-ICP-MS com as estratégias de calibração por adição de analito e calibração externa. Entretanto, não foi obtido sucesso na determinação de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl utilizando calibração por adição de analito e calibração externa, já que os concomitantes da amostra exerceram forte efeito na eficiência do processo fotoquímico. A determinação de Ni em extratos lixiviados a pH 2,88 e 4,93 de borras oleosas foi possível com o uso da calibração por diluição isotópica, resultando em boa exatidão quando comparados os resultados com os obtidos utilizando a introdução da amostra por nebulização pneumática. Conclui-se que a configuração proposta de geração de vapor fotoquímica foi comprovada eficiente para a

determinação de Ni nas amostras lixiviadas, embora a técnica seja sensível à presença de concomitantes.

Palavras chave: Geração fotoquímica de vapor. ICP-MS. Elementos traço. Diluição Isotópica. Borra oleosa.

## ABSTRACT

The feasibility photochemical vapor generation (PVG) associated to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of Ag, As, Co, Ni, Pd and Tl in oily sludge samples leachates was evaluated. A simplified photochemical reactor, composed by two 40W UV lamps operating at 254 nm, a quartz capillary arranged on top of the UV lamps and a gas-liquid separator was assembled to carry out the photochemical process. The experimental variables associated to the efficiency of PVG, such as time of exposure to UV radiation, nature and concentration of the organic acids used to produce radical species and carrier gas flow rate were optimized. Studies focusing on the evaluation of the influence of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  on the photochemical vapor generation for Ag, Ni, Pd e Tl were conducted. Cations were also evaluated on this same aspect. Possible alterations in the analytical signal were evaluated for Ni in the presence of Al, Co, Fe, Pd and Cu, and significant suppression of the Ni signal was observed in the presence of Pb. Three different crystalline nanostructures of  $\text{TiO}_2$  were investigated as photocatalysts for the PVG process in solutions containing As, Co and Ni in 15% v/v acetic and formic acid. Despite the increased sensitivity, the application of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles was proven unpractical due to the characteristics of the flow injection setup. Quantification was attempted for a series of analytes using PVG-ICP-MS following analyte addition and external calibration, but both resulted in poor accuracy. The determination of Ni in leached extracts from oily sludge samples obtained at pH 2.88 and 4.93 was possible with the use of isotope dilution calibration, resulting in good statistically-proven accuracy. The conclusion is that the proposed photochemical vapor generation setup was proven efficient to carry out the determination of Ni the leachates, although the technique is highly sensitive to the presence of concomitants.

Keywords: Photochemical vapor generation. ICP-MS. Trace elements. , Isotope Dilution. Oily Sludge

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação esquemática simplificada de reações redox fotocatalíticas ocorrendo na superfície de uma partícula de  $\text{TiO}_2$ . Em sistemas PVG, o ácido fórmico atua como um eliminador de lacunas para minimizar a recombinação direta de elétrons e lacunas liberadas das bandas de condução (CB) e valência (VB) do  $\text{TiO}_2$ , respectivamente [65]. ..... 38
- Figura 2. Representação esquemática do sistema de PVG. *Adaptado de* [18]. ..... 52
- Figura 3. Imagens ilustrativas do sistema de PVG-ICP-MS utilizado nos experimentos. .... 53
- Figura 4. Efeito do tempo de irradiação UV nos sinais analíticos obtidos para Ag (A), As (B), Co (C), Ni (D), Pd (E) e Tl (F) em amostras de borra oleosa lixiviadas a pH 2,88 (●) e 4,93 (▲) (enriquecido com  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada analito) e em solução aquosa com uma concentração de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  (■). Todas as soluções foram diluídas em meio de ácido acético e ácido fórmico com uma concentração de 15% v/v cada. .... 57
- Figura 5. Influência da vazão do gás carreador nos sinais obtidos para Ag (□), As (●), Co (●), Ni (●), Pd (☆) e Tl (◁) em soluções contendo padrão aquoso mais os ácidos acético e fórmico em concentrações de 15% v/v cada, utilizando RF de 1100 W, tempo de exposição à radiação UV de 150 s. .... 63
- Figura 6. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Ag nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ■ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 65
- Figura 7. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para As nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ■ Amostra lixiviada a

pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 66

Figura 8. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Co nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 66

Figura 9. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Ni nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 67

Figura 10. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Pd nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 67

Figura 11. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Tl nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s. .... 68

Figura 12(A). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Ag nas soluções padrões contendo 80  $\mu\text{g}$   $\text{L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de 0,80  $\text{L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 70

Figura 12(B). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para As nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 70

Figura 12(C). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Co nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 71

Figura 12(D). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Ni nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 71

Figura 12(E). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Pd nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 72

Figura 12(F). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Tl nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético. .... 72

Figura 13. Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência da PVG para Ag (□), As (●), Co (●), Ni (■), Pd (★) e Tl (◀) (adicionado  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de soluções padrão dos analitos) nas amostras de borra oleosas a pH 2,88 (A) e 4,93(B). Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV

de 150 s. .... 74

Figura 14. Sinais analíticos normalizados obtidos por PVG-ICP-MS para 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v na presença íons nitrato introduzidos como  $\text{HNO}_3$  (-■-) e (-■-) ou  $\text{NaNO}_3$  (-○-) e (-○-). O eixo horizontal superior refere-se à faixa de menores concentrações (0-5  $\text{mg L}^{-1}$ , curvas em vermelho) e o eixo inferior refere-se à faixa de concentrações elevadas (curvas em preto). .... 76

Figura 15. Sinais analíticos normalizados obtidos para soluções contendo 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v por PVG-ICP-MS na presença de íons cloreto (-■-HCl, -○-NaCl, -■-HCl, -○-NaCl). O eixo horizontal superior refere-se a baixas concentrações (0-5  $\text{mg L}^{-1}$ ), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até 10  $\text{g L}^{-1}$ ). .... 79

Figura 16. Sinais analíticos normalizados obtidos para 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético e fórmico a 15% v/v cada, por PVG-ICP-MS na presença íons sulfato (-■-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , -○-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , -■-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , -○-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). O eixo horizontal superior refere-se a baixas concentrações (0-5  $\text{mg L}^{-1}$ ), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até 10  $\text{g L}^{-1}$ ). .... 81

Figura 17. Sinais analíticos normalizados obtidos para soluções contendo 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v por PVG-ICP-MS na presença de íons fosfato (-■-  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , -○-  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , -■-  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , -○-  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). O eixo horizontal superior refere-se a baixas concentrações (0-5  $\text{mg L}^{-1}$ ), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até 10  $\text{g L}^{-1}$ ). .... 84

Figura 18. Sinais analíticos obtidos para soluções contendo 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  de Ag, Ni, Pd e Tl em ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico, preparadas individualmente, por PVG-ICP-MS na presença de  $\text{Na}^+$ . .... 87

Figura 19. Sinais analíticos obtidos para soluções contendo 80 µg de L-1 de Ag, Ni, Pd e Tl em ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico, preparadas individualmente, por PVG-ICP-MS na presença de $Ca^{2+}$ .....	88
Figura 20. Sinais analíticos obtidos para 80 µg de $L^{-1}$ de Ni em meio de ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico por PVG-ICP-MS: (A) na presença de diferentes concomitantes, $Al^{3+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Pd^{2+}$ ; (B) na presença de $Pb^{2+}$ .....	89
Figura 21. Imagem ilustrativa do sistema de PVG construído em laboratório. ....	92
Figura 22. Sinais analíticos obtidos para solução de 80 µg de $L^{-1}$ de As (A), Co (B) e Ni (C) em meio de ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico e 2g $L^{-1}$ de $HNO_3$ por PVG-ICP-MS na presença de a $TiO_2$ anatase/rutlo (■), $TiO_2$ -anatase (●), e $CaTiO_2$ (▲). ....	93
Figura 23. Curvas de calibração para Co obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 2,88 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas. ....	96
Figura 24. Curvas de calibração para Co obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 4,93 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas. ....	96
Figura 25. Curvas de calibração para Ni obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 2,88 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As	

barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas. .... 97

Figura 26. Curvas de calibração para Ni obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 4,93 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas. .... 98

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS para introdução de elementos usando PVG. ....	51
Tabela 2. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Co em amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS; calibração com adição de analito. ....	99
Tabela 3. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Ni em amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS; calibração com padrões aquosos. ....	99
Tabela 4. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Ni e Co em amostras lixiviadas de borra oleosa por PN-ICP-MS; calibração externa. ....	99
Tabela 5. Porcentagens de recuperação obtidos pelo estudo de adição e recuperação, utilizando a técnica de calibração com padrões aquosos, para as amostras de borra lixiviadas em pH 2,88 e 4,93, com concentrações do analito de 20, 80 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ . ....	100
Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de Co em extratos lixiviados da amostra de borra oleosa por PVG-ICPMS e ICP-MS com nebulização pneumática; (média $\pm$ intervalo de confiança de 95%; n = 3). ....	101
Tabela 7. Resultados (em mg L <sup>-1</sup> ) obtidos para a determinação de Ni em amostras de borra oleosa lixiviado a pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS ou ICP-MS com nebulização pneumática (PN) (n = 3; média $\pm$ intervalo de confiança para um nível de confiança de 95%). ....	104

## LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

AAS - Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*)

ABNT – Associação Brasileira de normas técnicas

AFS - Espectrometria de fluorescência atômica (*Atomic fluorescence spectrometry*)

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CVG - Geração química de vapor (*Chemical vapor generation*)

CG - Cromatografia gasosa (*Gas chromatography*)

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (*Gas chromatography coupled to mass spectrometry*)

EPA – *Environmental Protection Agency*

ETV - Vaporização eletrotérmica (*Electrothermal vaporization*)

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (*Flame atomic absorption spectrometry*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

GLS - Separador gás-líquido (*Gas-liquid separator*)

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência (*High-performance liquid chromatography*)

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

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

LA - Ablação a laser

LOD - Limite de detecção (*Limit of Detection*)

LOQ – Limite de quantificação (*Limit of Quantification*)

MW/UV - Irradiação micro-ondas/ultravioleta

NBR – Normas Brasileiras Regulamentadoras

PN - Nebulização pneumática (*Pneumatic nebulization*)

PVG - Geração fotoquímica de vapor (*Photochemical vapor generation*)

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

UV – Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	27
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA CLASSIFICAÇÃO .....	27
2.2. RESÍDUOS OLEOSOS .....	30
2.3. ESPECTROMERIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS) .....	32
2.4. GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR (PVG) .....	35
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	49
3.1. OBJETIVO GERAL .....	49
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	51
4.1. INSTRUMENTAÇÃO .....	51
<b>4.1.1. Fotorreator</b> .....	52
4.2. REAGENTES E AMOSTRAS .....	54
<b>4.2.1. Preparo da amostra</b> .....	56
4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
5.1. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV .....	57
5.2. AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE GÁS CARREADOR .....	63
5.3. AVALIAÇÃO DA NATUREZA E DA CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS .....	64
5.4. ESTUDO DE INTERFERENTES .....	75

<b>5.4.1. Efeitos de espécies aniônicas .....</b>	<b>75</b>
<b>5.4.2. Efeito de espécies catiônicas .....</b>	<b>86</b>
<b>5.5. AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADORES FOTOQUÍMICOS .....</b>	<b>91</b>
<b>5.6. AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CALIBRAÇÃO .....</b>	<b>94</b>
<b>5.7. PARÂMETROS DE DESEMPENHO ANALÍTICO E APLICAÇÃO ANALÍTICA .....</b>	<b>98</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>107</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>109</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias petroquímicas e refinarias de petróleo geram, em praticamente todas as fases do processo produtivo, diversos tipos de resíduos sólidos, desde a perfuração até a distribuição dos derivados, passando pelas etapas de produção, armazenamento, transporte e refino [1-3].

Dentre os resíduos sólidos o mais significativo é o lodo oleoso, identificado como um material pastoso, constituído de areia (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminado com óleo, água produzida e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo [1-3]. Ainda na composição dos lodos oleosos estão presentes compostos orgânicos tóxicos e quantidades significativas de metais [4]. Esses últimos podem se acumular de várias formas diferentes, tais como compostos solúveis em água e extraíveis ou ligados a carbonatos, óxidos de ferro-manganês e compostos orgânicos [5,6].

A mobilização de metais nos resíduos sólidos pode torná-los biodisponíveis, possibilitando o transporte destes metais para os corpos d'água, podendo ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, acumulando-se em todos os organismos que fazem parte da cadeia alimentar humana [4]. Por isso, os resíduos de lodo oleoso, quando dispostos inadequadamente, são capazes de provocar sérios problemas ao meio ambiente [2].

Devido ao que foi exposto, torna-se necessário o gerenciamento adequado deste tipo de resíduo, envolvendo análises e caracterização (propriedades físicas, físico-químicas e químicas) do mesmo. No Brasil, este gerenciamento pode ser realizado segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da Norma Brasileira NBR 10004:2004, que classifica os resíduos para que possam ter manuseio e destinação adequados [2,7].

A análise da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo, por meio de dissolução no meio extrator, é realizada seguindo a ABNT, através da Norma Brasileira NBR 10005:2004, que regula o procedimento de obtenção do extrato lixiviado para análises químicas posteriores, auxiliando na classificação dos resíduos [8, 9].

Dentre os prováveis elementos presentes nos lodos oleosos, estão a Ag, As, Co, Pd e Ni, que podem ter origem no petróleo bruto, dependendo do seu reservatório de origem, ou provindos das operações de refino, por exemplo, pela utilização de catalisadores [10-12]. Esses elementos possuem um grau de toxicidade bastante diversificado,

levando em consideração que a toxicidade dos elementos depende da dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração [13]. Diante disso, a determinação destes elementos é relevante, tornando imprescindível estipular métodos sensíveis e exatos para a quantificação.

A quantificação elementar pode ser realizada de forma eficiente pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Contudo, a introdução direta de solventes orgânicos e mesmo de soluções aquosas com elevados teores de carbono dissolvido em instrumentos de ICP-MS afeta as medições devido, por exemplo, à formação íons poliatômicos de carbono que podem causar interferências espectrais em isótopos de alguns analitos e à possibilidade de ocorrer depósitos de carbono nos componentes do instrumento (interface, lente iônica e tocha) afetando a eficiência da transmissão iônica e, eventualmente, promovendo a instabilidade ou extinção do plasma [9, 14-16].

Uma vez que a técnica de ICP-MS é vulnerável à presença de compostos orgânicos, a eliminação ou minimização desses antes de atingirem o plasma se faz interessante, e para isso alguns sistemas de introdução de amostras alternativos podem ser usados de forma eficiente. Neste sentido, a geração fotoquímica de vapor (PVG) surge como uma técnica alternativa e promissora para a análise de amostras complexas usando ICP-MS [17, 18].

A PVG é uma técnica relativamente nova, proposta pela primeira vez em 2003 por Guo *et al.* [19], que consiste na transformação de espécies químicas em compostos voláteis do analito através da interação deste com precursores orgânicos adicionados à amostra, que é submetida à radiação ultravioleta (UV) [20]. Esses precursores orgânicos, quando expostos à radiação UV, tendem a se decompor e formar radicais (como OH·, O·, CO· e alguns radicais orgânicos pequenos, entre outros) que podem reagir com o analito levando à formação de espécies voláteis do mesmo [18, 21]. A produção destes radicais é geralmente mais eficiente quando ácidos orgânicos de baixa massa molar (tais como os ácidos fórmico, acético, propiônico ou malônico) são adicionados à solução, comumente em meio aquoso [22, 23]. Volatilizando-se o analito, pode-se facilmente separá-lo da matriz problemática de uma amostra e conseqüentemente do meio no qual o analito está extraído. Assim, o uso da PVG proporciona um aumento na seletividade da técnica, possibilita a pré-concentração e apresenta melhores limites de detecção. Outras vantagens estão no aumento da eficiência de transporte do analito, uso de instrumentação simples, além

da possibilidade de usar geração fotoquímica com diversas técnicas de detecção [17, 18, 24]. A associação da PVG com a técnica de ICP-MS merece destaque, pois fornece melhorias no poder de detecção, seletividade e baixo risco de interferências espectrais [18, 25]. Ressalta-se, entretanto, que apesar do potencial da técnica de PVG, ainda são requeridas investigações a seu respeito, uma vez que os procedimentos envolvendo esta técnica ainda são pouco explorados na literatura e seu uso pode ser estendido a mais elementos. Além disso, a aplicação para a análise de amostras reais e complexas continua limitada [17].



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA CLASSIFICAÇÃO

Para evitar ou abrandar possíveis problemas ambientais associados aos resíduos sólidos, deve-se analisar o tratamento e a destinação final adequada para cada tipo de resíduo. As características físico-químicas e as concentrações de poluentes podem variar bastante de resíduo para resíduo, podendo assim, inviabilizar o tratamento e a destinação final conjunta dos mesmos ainda que estas diferenças sejam muito sutis [26].

A escolha do tipo de tratamento e disposição dos resíduos é feita mediante sua classificação. Nesta etapa, ocorre a avaliação das questões técnicas e econômicas com relação ao manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e destino final. Todavia, a classificação de resíduos é uma atividade complexa e não padronizada mundialmente, podendo diferir entre países e regiões [26, 27, 28].

No Brasil, o gerenciamento de resíduos sólidos deve ser feito de acordo com as disposições da Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela lei 12.305/2010, que altera a Lei nº 9.605/1998, na qual foram incluídos recursos importantes para permitir o avanço necessário no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos, decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos [8, 29].

As regulamentações, relativas ao gerenciamento de resíduos sólidos, amplamente adotadas no país são as normas técnicas brasileiras (NBRs), publicadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Em maio de 2004, as normas técnicas ABNT NBR 10004, 10005, 10006 e 10007, criadas em 1987, começaram a ser revisadas visando aperfeiçoá-las e, desta forma, fornecer subsídios para o gerenciamento de resíduos sólidos passando estas a serem válidas em novembro do mesmo ano [8, 9, 30, 31].

De acordo com a NBR 10004 (2004), pode-se definir resíduos sólidos como sendo:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas

assépticas, de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados resíduos líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Essa mesma norma classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, dividindo os resíduos em classe I e classe II, sendo esta última subdividida em classe IIA e classe IIB [8, 29].

Os resíduos classe I, são resíduos sólidos ou misturas de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, são perigosos e podem apresentar risco à saúde pública. Os resíduos não perigosos são classificados como classe II, e apresentam-se divididos em classe IIA e IIB.

Os resíduos classe IIB são denominados inertes, pois de acordo com a NBR 10006:2004, quando são submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água. Também, a classe IIB é atribuída a resíduos cujo lixiviado não apresente nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores a padrões pré-estabelecidos.

Os resíduos classe IIA são não inertes e não se enquadram nas classificações de resíduos classe I -perigosos - ou de resíduos classe IIB – inertes. Estes, ainda, podem apresentar propriedades como inflamabilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água [8, 9, 29, 30].

Os resíduos sólidos também podem ser classificados de acordo com sua fonte geradora, sendo que a NBR 10004:2004 descreve que a classificação destes resíduos envolve a identificação dos processos ou atividades que os originaram, bem como seus constituintes e características, além da comparação destes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente seja previamente conhecido. É importante que a identificação destes constituintes, estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e os processos que lhe deram origem, seja criteriosa [8, 29].

Para a avaliação da toxicidade de um resíduo, uma amostra representativa do mesmo deve ser coletada segundo a NBR 10007:2004, e obtido o extrato lixiviado desta amostra segundo a ABNT NBR 10005:2004 e, na sequência, realizada a determinação dos elementos presentes de acordo com a *United States Environmental Protection Agency* - USEPA SW 846. Se o extrato lixiviado desta amostra de resíduo contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes nos anexos presentes na NBR 10004:2004, então o resíduo deve ser caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação [8, 9, 29-32].

A 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. É o procedimento mais utilizado para analisar a potencialidade de transferência de matéria para o meio natural, sendo que esse processo é fundamental para o entendimento de como avaliar a periculosidade do resíduo sólido, para então classificá-lo [8, 29, 32].

Para a obtenção do extrato lixiviado, de acordo com a norma NBR 10005:2004, são utilizadas 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 deionizada, 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  $0,064 \text{ mol L}^{-1}$ , também em água deionizada [9, 30]. Um ensaio preliminar é realizado para selecionar o pH apropriado da solução extratora. Nele utiliza-se água deionizada e dependendo do pH da solução resultante será selecionado o meio extrator a ser utilizado [9, 29, 30].

Os elementos químicos nos extratos lixiviados deverão ser determinados conforme as orientações da norma americana USEPA SW 846, que fornece os procedimentos de teste e orientação recomendados para o uso na realização das avaliações e medições necessárias para dar cumprimento à Lei de Conservação e Recuperação dos Recursos (*Resource Conservation and Recovery Act* - RCRA) ou, quando disponíveis, os métodos nacionais equivalentes elaborados pela ABNT [9, 30, 33, 34].

Segundo a norma USEPA SW 846, método 6020A, a técnica de ICP-MS pode ser empregada para a determinação das concentrações de vários elementos químicos em amostras de água, digeridas, ou, por exemplo, em extratos lixiviados de resíduos sólidos, em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou inferiores, submetendo-os ao processo de digestão ou não [9, 32, 34].

## 2.2. RESÍDUOS OLEOSOS

Nas indústrias petroquímicas há geração de grandes quantidades de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade. Uma atenção especial é dada aos resíduos oleosos, pois são os mais abundantes, cuja formação pode ocorrer durante as etapas de extração, transporte e refino do petróleo [2].

De maneira geral, os materiais sólidos oleosos da indústria de petróleo, em sua maioria, são chamados tradicionalmente de borra oleosa (*oil sludge*) por conta de suas características físico-químicas. A norma PETROBRAS N-2622, define a borra oleosa como um resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes [35, 36]. Guimarães *et al.* (2016) citaram que em 2013 a PETROBRAS produziu 2,1 milhões de barris de petróleo por dia (bpd) e estimaram que o volume de borra gerado sobre essa carga refinada seja em torno de  $2.940 \text{ t dia}^{-1}$  [37]. Van Oudenhoven *et al.* presumiram que para cada 500 t de óleo cru processado seja gerada 1 t de borra oleosa [38]. O volume gerado deste resíduo varia muito, pois depende não só do volume de petróleo produzido. Para quantificar a geração de borras oleosas em uma refinaria, por exemplo, deve-se estimar a densidade do petróleo, a qual está diretamente relacionada à sua composição e viscosidade, ainda, para determinar a geração total deste resíduo deve-se saber a quantidade de resíduos gerados através de outras operações e, também, se houve a ocorrência de acidentes [2,39].

A composição das borras oleosas é bastante diversificada. De modo geral, a fase aquosa diverge de 30-50%, já a concentração de sedimentos (principalmente de halita, calcita, caulinita e quartzo) de 4-7%. A fase oleosa, composta majoritariamente por hidrocarbonetos, é a outra fração deste resíduo, que varia de 5-60%. Nesta fração, pode-se encontrar hidrocarbonetos parafínicos (40-60%) e aromáticos (25-40%), resinas (10-15%) e asfaltenos (10-15%). Entre os compostos aromáticos, destacam-se compostos orgânicos voláteis como benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são os principais responsáveis pela periculosidade das borras oleosas, além de espécies derivadas de metais e semi-metais, que comumente estão presentes em sua composição [2, 37, 40, 41].

Nota-se que a borra oleosa é uma complexa mistura com distintas propriedades físico-químicas com uma ampla variedade de níveis de toxicidade, sua geração é geralmente atribuída à oxidação direta dos constituintes de hidrocarbonetos para produtos petrolíferos insolúveis. A

estabilidade da oxidação pode ser avaliada por vários testes, como ASTM D-943, IP 114, IP 157, ASTM D-4310 [40, 42].

Devido a sua composição variável, o reaproveitamento da borra oleosa se torna complexo, além de ser um resíduo de difícil tratamento e disposição final para a indústria de petróleo. Visto seu efetivo potencial poluidor é vetada a disposição sem um tratamento prévio da borra oleosa em questão no meio ambiente, caso contrário pode contaminar solos e águas resultando em diversos outros danos, como risco à saúde pública [38, 43].

O gerenciamento (acondicionamento, armazenamento, transporte e destino) de resíduos é um dos grandes problemas encontrados atualmente na indústria de petróleo [44]. Como todos os resíduos devem ser descartados periodicamente e de forma ambientalmente adequada, de acordo com as legislações vigentes, têm sido propostos muitos tratamentos e aplicações para auxiliar na escolha do destino conveniente e eficaz, por isso, a caracterização completa é imprescindível [10, 43, 45].

As normas técnicas auxiliam na identificação dos constituintes das borras oleosas, seguindo-se todo o ciclo desde a amostragem (NBR ISO 10007), solubilização do extrato lixiviado (NBR ISO 10005) e extrato solubilizado (NBR ISO 10006). Os resultados analíticos permitem classificar as borras oleosas conforme a norma NBR ISO 10004, os quais indicam as borras oleosas como classe I (perigoso) devido à presença de componentes perigosos, tais como HPA e BTEX, elevado teor de óleos e graxas (TOG) e das suas características de toxicidade e inflamabilidade [8-31].

Na caracterização de borras oleosas devem ser quantificados parâmetros como pH, teor de sólidos, fósforo total, nitrogênio total, carbono total, enxofre, outros elementos químicos (As, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Zn, V, Hg), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP), benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) (ABNT, 2004; SW-846-USEPA). Esses parâmetros são relevantes para correlacioná-los com as especificidades de cada tecnologia de tratamento.

Por exemplo, borras oleosas contendo alta concentração de enxofre, cromo, chumbo, mercúrio, HPA e BTEX não podem ser tratadas pelos processos térmicos como incineração, co-processamento em fornos de clínquerização, liquefação por micro-ondas, destilação destrutiva e conversão a baixa temperatura [2, 29]. Portanto, a escolha de um método de tratamento vai depender das características físicas, físico-químicas e químicas do resíduo e da disponibilidade de

instalações para processar esses materiais. A norma PETROBRÁS N-2622 identifica algumas operações e processos para tratamento e disposição final de resíduos oleosos, que incluem a centrifugação de resíduos, a incineração ou combustão controlada de resíduos em fornos específicos, o co-processamento em fábricas de cimento, o encapsulamento em materiais aglomerantes para inertização dos resíduos, o processo de degradação biológica de landfarming, a disposição em aterros industriais, a biorremediação com microorganismos nativos ou inoculados e a incorporação em materiais cerâmicos [36, 37, 46].

### 2.3. ESPECTROMERIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) teve os primeiros equipamentos comercializados em 1983. A técnica evoluiu continuamente e hoje é bem estabelecida e rotineiramente aplicada em diversos campos, como geoquímica, ciências ambientais, ciências farmacêuticas e biomédicas, análises bioinorgânicas, investigações forenses, nas indústrias (alimentos, produtos químicos, semicondutores, nucleares), arqueologia, entre outros [47]. É considerada uma poderosa ferramenta para a determinação multielementar, aliada ainda à alta seletividade, sensibilidade e baixos limites de detecção se comparados com outras técnicas analíticas. Possui também, ampla faixa linear, além de ser uma técnica rápida e ter a capacidade de medir razões isotópicas [48-51].

A técnica consiste, basicamente, em um espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma, que serve como gerador de íons. O plasma indutivamente acoplado (ICP) tem se mostrado uma fonte de íons eficiente para a espectrometria de massa inorgânica devido à sua temperatura elevada, o que garante a quase completa decomposição da amostra em seus átomos constituintes e a produção de íons de carga unitária para a maioria dos elementos [52]. Logo, esta técnica se baseia na formação de íons por meio da fonte de plasma e na separação dos íons formados de acordo com a sua razão massa/carga ( $m/z$ ), com posterior detecção.

Existem diversos parâmetros que devem ser ajustados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles, estão a vazão do gás nebulizador (argônio), a potência de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético aplicado à tocha e a posição no plasma na qual é feita a amostragem dos íons. Essas

variáveis definem, no plasma, uma distribuição espacial de temperatura e, conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, tais como íons bivalentes e íons óxidos [51,53].

A introdução de amostras no instrumento de ICP-MS deve ser realizada de forma cautelosa, devido à possibilidade de ocasionar alterações no sinal analítico provocadas pela matriz da amostra, resultando em interferências. Estas interferências causam efeitos adversos como supressão ou aumento no sinal analítico, para a amostra em relação às soluções de calibração, com prejuízo direto à exatidão obtida [9, 32, 51]. A introdução direta de solventes orgânicos ou até mesmo de soluções aquosas contendo alto teor de compostos orgânicos dissolvidos usando um nebulizador pneumático convencional pode levar a inconvenientes como a formação de íons poliatômicos contendo carbono, causando interferências espectrais em isótopos de alguns analitos. Também é capaz de provocar modificações nas propriedades de geração de aerossol, além de deposição de material sólido nos componentes do instrumento (tocha, interface e lentes iônicas). Amostras com elevados teores de sólidos ou de compostos orgânicos dissolvidos podem, ainda, resultar em instabilidade ou extinção do plasma [9, 15, 16, 18].

Alguns estudos têm relatado a introdução de solventes orgânicos no ICP-MS, e propõem possíveis estratégias para minimizar essas interferências, como o uso de equações de correção, uma otimização adequada dos parâmetros instrumentais ou uso de diferentes sistemas de introdução de amostras [9, 32].

Maranhão *et al.*[9] propuseram um método para a determinação de Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb e Se em extratos gerados pela lixiviação de resíduo de xisto retornado com uma solução de ácido acético, de acordo com procedimentos normalizados (NRB 10005: 2004). Os parâmetros operacionais foram otimizados e as interferências foram investigadas para a introdução direta do extrato de ácido acético, sem digestão, utilizando nebulização pneumática convencional. Neste trabalho, percebeu-se que o aumento da concentração de ácido acético aumentou a influência sobre o sinal analítico dos elementos investigados, especialmente para As, Cr e Se. Porém, para as amostras lixiviadas, nas quais as concentrações de ácido acético foram de 0,57% v/v, a introdução direta destas soluções no plasma por nebulização pneumática mostrou-se um processo analítico viável, desde que as condições experimentais sejam otimizadas. No entanto, para As, Cr e Se, mesmo em baixas concentrações de ácido acético, o sinal obtido foi afetado,

indicando que a calibração para a determinação destes elementos no extrato de ácido acético deva ser realizada com semelhança de matriz, de forma a compensar as interferências não-espectrais.

Gois *et al.* [54], buscando contornar os efeitos causados pela presença de ácido acético e o sódio, proveniente do hidróxido de sódio, utilizados em extratos lixiviados de resíduos sólidos resultantes da aplicação das normas NRB 10005: 2004, compararam o desempenho de diferentes sistemas de introdução de amostra, com o objetivo final de selecionar a melhor método de introdução de amostras e calibração para a determinação elementar em extratos lixiviados de resíduos sólidos. Os desempenhos de quatro nebulizadores (fluxo cruzado, ultrassônico, concêntrico e microconcêntrico) foram avaliados e comparados quanto à sua eficiência na minimização dos efeitos causados pelos extratos lixiviados em pH 2,88 e 4,93, concluindo que o nebulizador microconcêntrico foi o mais eficiente para os meios avaliados.

Conforme exposto, a técnica de ICP-MS requer cuidados em relação ao modo de introdução da amostra. Tendo em vista certos tipos de amostras, os elementos químicos e a sensibilidade requerida, escolhe-se o melhor sistema de introdução de amostras [9, 32]. Foram desenvolvidos vários acessórios para a introdução de amostras na fase líquida, sólida e gasosa, com o propósito de aumentar a sensibilidade e eliminar –ou, ao menos, diminuir - o risco de interferências. Alternativas como a ablação a laser (LA) e a vaporização eletrotérmica (ETV) se mostram adequadas principalmente para amostras de difícil decomposição, uma vez que é permitida a análise direta na forma sólida ou em suspensão [47, 48, 51]. Outra opção de introdução de amostra que busca eliminar os problemas causados pela matriz da amostra em ICP-MS é a geração química de vapor (CVG), pois apresenta maior eficiência como um sistema de introdução de amostra quando comparado com aqueles baseados na nebulização pneumática convencional, sendo que o transporte do vapor químico formado, embora dependendo do rendimento da reação, da eficiência da purga e do transporte ao plasma, pode atingir cerca de 100% [55,56]. Recentemente, a geração fotoquímica de vapor (PVG) surgiu como uma alternativa promissora para a introdução de amostras líquidas, com características próximas às da CVG devido à sua simplicidade, versatilidade e custo-efetividade [57].

## 2.4. GERAÇÃO FOTOQUÍMICA DE VAPOR (PVG)

A descoberta da radiação ultravioleta (UV) foi geralmente atribuída ao cientista alemão Johan Ritter que observou, em 1801, que raios solares com comprimentos de onda na faixa de 100 a 400 nm eram capazes de oxidar haletos de prata. Estes foram chamados de raios desoxidantes e, posteriormente, denominados de luz ultravioleta no fim do século XIX [58].

Uma das características da radiação UV é a viabilização de processos de oxidação e/ou redução de espécies químicas, devido à geração de radicais livres reativos proporcionados pela aplicação desta radiação, promovendo, então, as chamadas reações fotoquímicas [59, 60].

A foto-oxidação é mais comum para o tratamento de amostras que visam promover a eliminação de matéria orgânica [59]. O primeiro uso analítico da radiação UV foi proposto em 1961 para a decomposição da matéria orgânica antes da determinação do carbono total dissolvido em amostras de água do mar. Os radicais oxidantes foram gerados com a adição de Fe (III) e a decomposição quantitativa foi atingida em três horas [61].

Um exemplo típico de processos fotoquímicos baseados na aplicação de radicais livres com o objetivo de redução -fotorredução - é a formação de espécies voláteis de mercúrio [62]. Akagi *et al.* (1976) [63] verificaram a alquilação fotoquímica de mercúrio no ambiente aquático incitada pela incidência de luz solar na presença de ácidos orgânicos de baixa massa molar (ácido acético e propiônico). Em outro estudo, Canário e Vale (2004) [64] observaram que a incidência de luz solar em sedimentos marinhos que possuem matéria orgânica (com compostos de massa molar relativamente baixa) provoca a liberação de Hg. Esta observação foi confirmada com experimentos nos quais uma amostra do sedimento contaminado com Hg foi submetida à irradiação solar e outra mantida em um ambiente escuro, ambas com as mesmas temperaturas. As conclusões foram que as concentrações totais de Hg mantiveram-se relativamente constantes nos sedimentos mantidos no escuro, mas diminuíram nas amostras mantidas sob incidência da luz solar [65].

Na literatura há trabalhos que relataram a geração fotoquímica de espécies voláteis de elementos metálicos, semi-metálicos e até não-metálicos em ambientes naturais estimuladas pela radiação solar, sendo que esta induz a redução abiótica e as reações de alquilação, tanto no

meio aquático quanto na troposfera, resultando em influências nos ciclos biogeoquímicos de elementos como Hg, Br, I e S [65, 66].

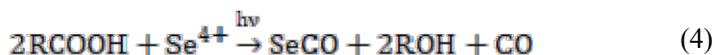
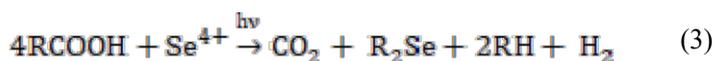
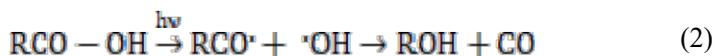
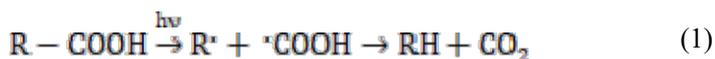
Atualmente, a radiação UV é bastante usada para a remediação de águas e de ar e seu uso tem sido cada vez mais intenso em química analítica, em etapas de pré-tratamento de amostras [58, 60]. Neste contexto, surge a geração fotoquímica de vapor como uma simples e eficiente ferramenta analítica de introdução de amostra, desenvolvida por Guo *et al.* em 2003 [19].

A técnica de PVG consiste na transformação de espécies químicas em compostos voláteis do analito através da interação de um precursor orgânico adicionado à amostra seguida pela exposição à radiação UV [20, 67]. Para que se obtenha uma alta eficiência de conversão do analito em espécies voláteis, deve-se levar em consideração o precursor orgânico a ser adicionado à solução que entrará em contato com a radiação UV (álcool, aldeído ou ácido carboxílico), assim como a sua concentração e o tempo em que é exposto à radiação [65, 68].

Compostos orgânicos e inorgânicos, quando expostos à radiação UV, tendem a se decompor e formar radicais (como  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{CO}\cdot$  e alguns radicais orgânicos pequenos, entre outros), que podem reagir com o analito levando à formação de espécies voláteis do mesmo [18, 20]. A produção destes radicais é geralmente mais eficiente quando ácidos orgânicos de baixa massa molar, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico ou ácido malônico, são adicionados à solução, comumente em meio aquoso [23]. Recentemente, trabalhos têm realizado discussões sobre os possíveis mecanismos envolvidos na geração fotoquímica, mas até o presente momento não se chegou a um mecanismo definitivo, devido à natureza complicada das reações fotoquímicas. Porém, há um consenso de que a PVG é o resultado de reações radicalares iniciadas pela fotólise de ácidos carboxílicos e transferências de carga entre metal e ligante por processos de oxidação e redução, uma vez que estes são consistentes com a maioria dos resultados experimentais, incluindo a identidade das espécies resultantes e a influência dos parâmetros experimentais [18, 65, 69, 70].

A primeira investigação utilizando a PVG foi realizada para a determinação de selênio, em um estudo orientado por um relatório de Kikuchi e Sakamoto [71], que discutiram a redução fotoquímica do selenato,  $\text{Se(VI)}$ , na presença de  $\text{TiO}_2$  como catalisador para gerar espécies voláteis de selênio (presumivelmente  $\text{SeH}_2$ ) numa solução diluída de ácido fórmico. No trabalho desenvolvido por Guo *et al.* [19, 69] percebeu-se que o catalisador  $\text{TiO}_2$  era desnecessário para a reação

fotoquímica envolvendo Se(IV). Os pesquisadores sugeriram que a clivagem dos ácidos orgânicos de baixa massa molar empregados na PVG gerando hidrogênio, radicais butila, carbonil e metila reduzia os íons dos analitos para a formação de produtos voláteis hidrogenados, alquilados ou carbonilados. Eles sugeriram, ainda, que a redução fotoquímica de Se(IV) por radicais resultantes da exposição à radiação UV de ácidos carboxílicos poderia ocorrer conforme as reações representadas nas Equações 1-4, onde R representa H ou um grupo alquila ( $C_nH_{2n+1}$ ):



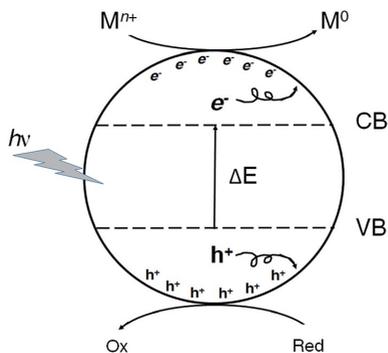
Algumas conclusões foram possíveis a partir dos resultados obtidos pelos autores: (i) a reação 1 ocorre mais frequentemente do que a reação 2; (ii) quando utilizado ácido fórmico para a geração de vapor de selênio, a reação 1 tem seis vezes mais chances de ocorrer em relação a reação 2; (iii) com o aumento da cadeia R, a reação 2 torna-se menos favorável e com n equivalente a 1 ou 2 (ácido acético ou propiônico), o carbonil selênio é o único produto detectável; (iv) os radicais carboxílicos e o hidrogênio resultantes podem, teoricamente, reduzir o Se(IV) para  $Se^0$  e eventualmente para outras formas. Tais espécies reduzidas de selênio existem como  $H_2Se$  e vários adutos alquilados de Se. Foi constatado ainda, no referente trabalho, que na presença de ácido fórmico os compostos gerados foram  $SeCO$  e  $SeH_2$ , enquanto com os ácidos acético e propiônico foram produzidos dimetil e dietil-selenidas, respectivamente, o que corrobora com as reações radicalares sugeridas pelos autores [19, 69].

Posteriormente, Sturgeon e Grinberg [21] propuseram dois cenários possíveis para explicar a PVG a partir de Se(IV), envolvendo uma sequência redox coma liberação de um elétron hidratado pela fotólise de  $HCO_2^-$  e ataques nucleofílicos e rearranjos associados à cadeia alquílica oriunda do ácido carboxílico.

Uma observação realizada por Sturgeon é que outros elementos, como As, Sn, Sb e Pb, também podem sofrer sequenciais reduções por elétrons hidratados ou por ataques nucleofílicos [65].

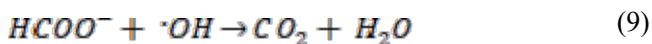
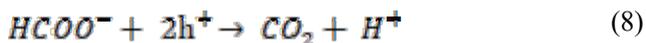
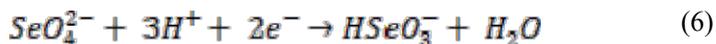
A eficiência associada a processos de PVG pode ser aumentada com a adoção de sistemas catalíticos. O uso de fotocatalisadores baseia-se na excitação eletrônica destes materiais, visando a geração de sítios oxidantes e redutores em suas superfícies. Para  $\text{TiO}_2$ , que é provavelmente o catalisador mais amplamente empregado em processos fotoquímicos, a irradiação com fótons da região UV faz com que um elétron da banda de valência seja promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna (do inglês: *hole*, simbolizado por  $h^+$ ) carregado positivamente na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1 [72, 73].

Figura 1. Representação esquemática simplificada de reações redox fotocatalíticas ocorrendo na superfície de uma partícula de  $\text{TiO}_2$ . Em sistemas PVG, o ácido fórmico atua como um eliminador de lacunas para minimizar a recombinação direta de elétrons e lacunas liberadas das bandas de condução (CB) e valência (VB) do  $\text{TiO}_2$ , respectivamente [65].



O par elétron( $e^-$ )/lacuna( $h^+$ ) pode liberar a energia armazenada em forma de calor ou reagir com os receptores e doadores de elétrons que se encontram na superfície do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) e assim são capazes de catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais ou outras espécies [72, 73]. Amal *et al.* [73-76] investigaram esse fenômeno em detalhes, usando espectroscopia Raman e outras técnicas, eles concluíram que o ácido fórmico, bem como  $\text{Se(IV)}$  e  $\text{Se(VI)}$  são absorvidos no  $\text{TiO}_2$ . O íon formiato é um eliminador de lacunas eficiente que pode formar radicais redutores por

eliminação de  $\cdot\text{OH}$ . Uma série de reações foram propostas, conforme apresentado nas reações 5 a 9:



Quando não há mais Se(IV) na solução, nenhuma espécie presente está disponível para capturar elétrons da banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , enquanto as lacunas foto geradas continuam a ser capturados pelo redutor. Assim, os elétrons que se acumulam no  $\text{TiO}_2$  são então capazes de reduzir o selênio para  $\text{SeH}_2$  [77]:



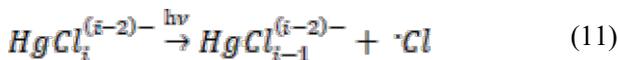
Observou-se que a absorção de Se(VI) na superfície do  $\text{TiO}_2$  é influenciada pelo pH da solução devido à absorção competitiva entre os íons Se(VI) e formiato [73, 76]. Esta influência foi verificada também por Sun *et al.* [77], que constataram que as intensidades de sinal de Se(IV) e Se(VI) diminuíram significativamente em pH maior que 5. Guo *et al.* (2003) também descobriram que a acidez ideal era em pH menor que 5 em seu sistema sem  $\text{TiO}_2$  [19, 69].

Outra observação é que a presença de oxidantes na solução de reação permanece prejudicial para a eficiência geral de PVG, pois podem atuar como inibidores de reações radiculares, onde em reações secundárias combinam-se com os radicais de interesse reduzindo assim o rendimento do produto desejado.

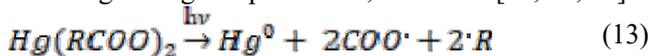
Em uma maneira similar, a redução fotocatalítica do mercúrio foi realizada na presença de  $\text{TiO}_2$  com especulações de que a redução direta por  $e_{cb}^-$  ocorre para liberar Hg elementar [65].

O Hg foi um dos primeiros elementos a ser submetido à PVG usando ácido fórmico como precursor orgânico e permanece, juntamente

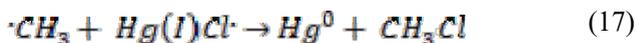
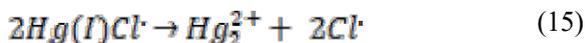
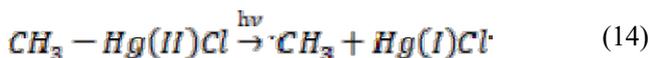
com várias espécies de Hg organometálicas, o mais frequentemente estudado, uma vez que a fotorredução é relativamente simples e eficiente. No caso simples de  $Hg^{2+}$ , tipicamente presente como cloro complexo, há várias reações possíveis, incluindo um processo fotoquímico que envolve uma redução por transferência de carga do ligante para o metal [21, 65, 78]:



Na presença de ácido acético ou fórmico em uma concentração de 5% (v/v), os complexos ligados também podem dar origem a reduções de transferência de carga de ligante para metal, tais como [21, 65, 78]:



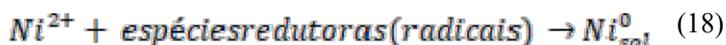
Um conjunto semelhante de reações pode ocorrer para espécies como o cloreto de metilmercúrio, que também sofre PVG na presença de ácidos fórmico e acético [21, 65, 78]:



A evidência de tais reações radiculares foi proporcionada por Yin *et al.* [79], que mostrou que a oxidação do mercaptoetanol no meio de reação resultou na produção de um éster de dissulfeto cíclico com redução correspondente de espécies inorgânicas e de metilmercúrio.

No caso da PVG do níquel, apenas uma espécie volátil foi relatada, o tetracarbonil níquel ( $Ni(CO)_4$ ), confirmada por Guo *et al.* [80] em um trabalho no qual usaram cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) para identificar as espécies voláteis geradas pela irradiação UV de uma solução contendo sal de níquel e

ácido fórmico. Os padrões de fragmentação resultantes estavam em concordância com o espectro de massas anteriormente relatado de  $Ni(CO)_4$  [80]. Portanto, o caminho possível para a geração de  $Ni(CO)_4$  foi provavelmente baseado no fato de que os radicais foto-gerados poderiam se comportar como precursores para a espécie redutora, que desempenha um papel na redução de  $Ni(II)$  para  $Ni^0$ , conforme demonstrado na equação 18. Embora tenha sido relatado anteriormente que para a decomposição do ácido fórmico o processo descrito pela Equação 1 tenha ocorrido com uma frequência seis vezes maior do que o processo descrito pela Equação 2, a reação de  $Ni$  com  $CO$  é conhecida por ocorrer muito rapidamente (processo de Mond), resultando em rápido consumo do  $CO$  fotocomposto, e isso pode acelerar substancialmente a reação descrita na Equação 2. Portanto, a geração de  $Ni(CO)_4$  pode ocorrer seguindo as equações 18 e 19 [80, 81]:



A foto-redução de outros elementos continua a ser explorada juntamente com a otimização de condições para sua geração e detecção. Entretanto, sabe-se que  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_6$  e outros, podem ser produtos finais estáveis da fotólise dos ácidos acético e fórmico. Também se tem conhecimento da existência de espécies intermediárias, tais como os radicais reativos  $\cdot H$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $\cdot R$  e  $\cdot COOH$  (e provavelmente ânions radicais  $\cdot COO^-$ ). Há o pressuposto de que espécies voláteis dos metais sejam formadas com base em combinações desses metais com os radicais gerados por ácidos orgânicos de baixa massa molar quando estes são submetidos à irradiação UV. Vale ressaltar que, não há relatos na literatura de possíveis mecanismos para a geração fotoquímica de vapor que não envolvam radicais [21, 65, 78].

Embora o processo que ocorre durante a geração fotoquímica de vapor seja de difícil compreensão, a técnica de PVG, como ferramenta analítica de introdução de amostra, é muito simples e possui diversas vantagens potenciais. Seu uso se faz interessante principalmente quando se trata de análises envolvendo amostras complexas, pois como a técnica de PVG viabiliza a volatilização do analito, é possível separar o analito da matriz da amostra, o que acarreta em um ganho de seletividade. Além disso, a PVG possui outras vantagens que incluem a ausência de agentes

redutores específicos, o que resulta na diminuição do custo da técnica e elimina uma potencial fonte de contaminação, viabiliza a alta eficiência de introdução da amostra, além da flexibilidade da técnica que permite a possibilidade de acoplamento com várias técnicas de quantificação [17, 57, 65, 70], por exemplo, ICP-MS [25], espectrometria de fluorescência atômica (AFS) [22], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [82], espectrometria de absorção atômica (AAS) [19], cromatografia gasosa (CG) [83] e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [84].

A técnica de PVG tem avançado nos últimos anos, permitindo a aplicação a elementos que anteriormente eram analisados por métodos baseados na geração química de vapor (CVG) e, ainda, se estendendo para a determinação de metais de transição e não-metais, assim ampliando as aplicações de métodos baseados na geração de vapor. Na literatura, há relatos da aplicação da PVG para a análise quantitativa de elementos como As [85], Br [86], Bi [22], Cd [87], Co [88], Cu [89], Fe [90], Hg [91], I [92], Ni [92], Os [94], Pb [95], Sb [96], Se [97], Sn [98] e Te [18]. Dentre estes, um número maior de publicações refere-se à determinação de Hg e Se e de suas espécies.

Como já citado anteriormente, a primeira proposta para o emprego da PVG é usualmente associada ao trabalho de Guo *et al.*, que em 2003 [19] utilizaram a radiação UV e a espectrometria de absorção atômica com atomização em tubo de quartzo aquecido para a determinação de selênio em água de rio. Os autores observaram que na presença de soluções de ácidos orgânicos de baixa massa molar o selênio inorgânico no estado de oxidação 4+ era convertido por irradiação UV para espécies voláteis de selênio. Foram investigadas também as condições ótimas para a geração fotoquímica de vapor para o Se e ainda as possíveis interferências causadas por espécies concomitantes. Além disso, foi efetuada a identificação dos produtos voláteis utilizando a análise por CG-MS, revelando que o selênio inorgânico foi convertido em  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{SeCO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  e  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$  na presença de ácido fórmico, acético, propiônico e malônico, respectivamente [19].

A utilização da PVG acoplada à técnica de GF AAS também mostra-se uma boa opção e foi descrita por Zheng *et al.* [99]. Os autores determinaram ultra-traços de níquel em amostras ambientais certificadas por meio de injeção em fluxo. Foi realizado um estudo sobre a utilização de diferentes modificadores para capturar o níquel gerado, que mostrou não ser necessário. Estes estudos foram realizados com várias amostras ambientais certificadas e utilizando-se ácido fórmico como precursor orgânico, sendo relatada uma eficiência de geração da ordem de 35%.

Todas as determinações foram concordantes com os valores certificados indicados e a precisão obtida ficou em torno de 3%.

O desenvolvimento de um método usando a geração de carbonil induzida por UV como introdução da amostra para a determinação de ultra-traço de Ni por AFS foi descrito por Liu *et al.* [81]. O método proposto foi aplicado à análise de três materiais de referência certificados (água, cabelo humano e chá) e duas amostras de ácidos orgânicos para rastreio de níquel, apresentando bons resultados analíticos. Interferências causadas por íons de metais de transição comuns, íons de metais nobres e ácidos minerais também foram investigadas e concluiu-se que os ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suprimiram os sinais de forma acentuada. O mesmo comportamento também foi observado em soluções contendo sais dos mesmos ânions dos ácidos estudados.

Visando à determinação de Ni em amostras de água e solo com o auxílio da PVG, Büyükpınaret *al.* [93] desenvolveram um método utilizando um sistema de PVG em batelada, no qual o separador gás líquido foi imerso em um banho ultrassônico antes da inserção das espécies voláteis de Ni em um espectrômetro de absorção atômica. O uso do banho ultrassônico teve como objetivo aumentar a eficiência de separação das espécies voláteis. Também realizaram uma investigação referente ao efeito de Co, Cd, Cu e Pb sobre a eficiência da produção fotoquímica de espécies voláteis de Ni, revelando que esses elementos não influenciaram o sinal analítico observado.

A necessidade da adição de ácidos orgânicos de baixa massa molar é frequentemente relatada para promover a geração de compostos voláteis por PVG, porém nem sempre essa adição é necessária, como observado por Liu *et al.* [100]. Os autores propuseram um método simples de determinação de Hg em amostras de vinho e licores, que apresentam no mínimo 10% (v/v) de etanol em sua composição, eliminando a necessidade de adicionar precursores orgânicos para a geração de vapor do analito. Foram comparados os resultados obtidos com a geração química de vapor e os resultados foram concordantes.

O uso da PVG associada com a técnica de ICP-MS é atrativa, pois fornece excelente poder de detecção e elevada frequência analítica. Grinberg e Sturgeon [101] avaliaram várias técnicas de preparação de amostras para a determinação de iodo usando a geração fotoquímica através da irradiação por UV usando como técnica para detecção o ICP-MS com célula de reação dinâmica. O sistema utilizado foi uma combinação de câmara de nebulização com fotólise UV, no qual o aerossol produzido por um nebulizador concêntrico foi introduzido na

câmara ciclônica iluminada por uma lâmpada de mercúrio de 6 W colocada axialmente à câmara. Os autores mostraram que utilizando o método proposto, com a introdução da amostra através da PVG para o iodo a partir de uma solução 5%(v/v) de ácido acético, ocorreu um aumento na sensibilidade em até 25 vezes em comparação com a nebulização convencional. Esse trabalho foi interessante, pois o iodo sofre de baixa eficiência de ionização e efeitos da matriz. Como resultado, é difícil encontrar métodos aplicáveis para análises de rotina, especialmente quando concentrações de iodo ultra-traço devem ser obtidos; logo, as características de desempenho analítico necessárias para a determinação de iodo requerem a utilização de técnicas de introdução de amostras bem adaptadas para amplificar o poder de detecção [92,101].

A primeira aplicação de um sistema em linha incorporando a PVG com diluição isotópica para a detecção por ICP-MS foi apresentada por Zheng *et al.* [25]. Neste trabalho, os autores propuseram a determinação de Ni, Fe e Se em amostras biológicas, acoplando um reator fotoquímico a um instrumento de ICP-MS. Os autores utilizaram ácido fórmico como precursor orgânico e a calibração por diluição isotópica foi adotada para a quantificação. Quando comparado o sistema de introdução de amostras utilizado com a nebulização pneumática, percebeu-se uma melhora significativa na sensibilidade variando entre 27 a 355 vezes. Foi relatada a ausência de interferências por íons poliatômicos e todas as amostras analisadas apresentaram valores concordantes com os valores certificados para os três elementos determinados [25].

A combinação da PVG com ICP-MS foi descrita também por Quadros *et al.* [18]. Os autores realizaram a análise direta de bebidas alcoólicas para a determinação de Co, Ni e Te. Foi utilizado como precursor orgânico uma mistura de ácido fórmico com ácido acético, afim de obter as espécies voláteis dos analitos após a exposição a uma fonte de radiação UV. Com a utilização da PVG, os limites de detecção para Co, Ni e Te foram melhorados em 9, 35 e 3 vezes em comparação com a nebulização pneumática convencional [18]. O destaque deste trabalho foi a análise direta das amostras de bebidas alcoólicas, visto que, em ICP-MS, estes tipos de amostras requerem tipicamente digestão a fim de eliminar os problemas associados com a análise de amostras que contêm compostos orgânicos. Esses problemas relacionados com a matriz da amostra foram solucionados com a utilização da PVG.

Outro fator atraente da PVG é a possibilidade desta em auxiliar no desenvolvimento de métodos de análise de especiação. Liang *et al.*

[84] empregaram pela primeira vez o método de fotólise-UV em linha catalisada por  $\text{TiO}_2$  como dispositivo de redução em célula eletroquímica para a geração de vapor como uma interface entre HPLC e AFS visando a análise de especiação de selênio. Neste sistema, espécies de selênio em uma amostra foram separadas por HPLC e dirigidas para a unidade de fotólise UV, em seguida, foram reduzidas em um sistema de fotocatalise UV/ $\text{TiO}_2$  e, após a geração de vapor no cátodo da célula eletroquímica de fluxo e separação do catódico, o vapor das espécies de selênio foi transportado por argônio para dentro de um tubo de quartzo para atomização por uma chama de Ar- $\text{H}_2$  e detecção por AFS. Este sistema analítico foi aplicado com êxito na análise de especiação de selênio em extratos hidrossolúveis obtidos a partir de brotos de alho cultivado com diferentes espécies de selênio [84].

Quadros *et al.* [102] quantificaram espécies de mercúrio, sendo estas mercúrio inorgânico, metilmercúrio ( $\text{MeHg}^+$ ) e etilmercúrio ( $\text{EtHg}^+$ ) em amostras biológicas certificadas por meio do acoplamento PVG com a cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de fluorescência atômica (HPLC-AFS). Foi utilizado ácido fórmico e a cisteína em fase móvel para a foto decomposição de compostos organomercuriais e redução de  $\text{Hg}^{2+}$  a vapor de mercúrio sob irradiação micro-ondas/ultravioleta (MW/UV). Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram utilizadas como catalisador do processo de fotorredução, resultando em um aumento na intensidade do sinal para  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{MeHg}^+$ . O ganho de sensibilidade, todavia, não foi percebido para todas as espécies de Hg e houve deposição de nanopartículas nas paredes dos tubos do sistema fotoquímico, o que levou os autores a abolirem o uso das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Por fim, de modo geral, o método desenvolvido por Quadros *et al.* mostrou-se eficiente para a determinação de espécies de mercúrio [102]. Tanto este trabalho quanto o apresentado anteriormente, publicado por Liang *et al.* [84], utilizaram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  associadas à radiação UV com a finalidade de catalisar o processo de fotorredução, auxiliando na formação de radicais.

As considerações sobre a geometria do sistema PVG são importantes e foram alvo de investigações ao logo do desenvolvimento da técnica. Os principais componentes de um sistema PVG incluem o fotorreator composto por uma fonte de radiação UV e um meio de expor a amostra a esta radiação e um separador gás-líquido (GLS). De modo geral, a avaliação de diferentes sistemas PVG é realizada procurando obter maior desempenho em relação à geração fotoquímica de vapor e melhoria no transporte dos analitos ao sistema de detecção [65, 103].

Uma conformação diferenciada para a PVG foi descrita por Zheng *et al.* [104], que desenvolveram um novo reator de filme fino com o intuito de obter um melhor desempenho na PVG. Nesse dispositivo, foi utilizado um tubo de quartzo concêntrico com uma barra de quartzo central vertical posicionada no seu interior sobre a qual a amostra é introduzida para produzir uma fina película melhorando a eficiência da geração de espécies voláteis. O gás de arraste passa através do tubo de quartzo promovendo o transporte destas espécies para o ICPOES. A parte externa do tubo de quartzo concêntrico foi cercado por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 0,5 m em forma de uma bobina de quartzo operando a 20 W. Este novo sistema proporcionou várias vantagens em relação ao reator convencional, como a penetração mais eficiente da radiação UV e o aumento na eficiência da geração de espécies voláteis em relação a outros dispositivos de PVG. O sistema também permitiu melhora na eficiência do processo de separação gás-liquido, devido ao aumento na relação superfície/volume. Os autores demonstraram a aplicação dessa técnica apenas para a determinação de Fe e Ni em materiais de referência certificados de amostras biológicas, obtendo resultados concordantes com os valores certificados.

Qin *et al.* [105] desenvolveram um método com o propósito de melhorar a sensibilidade da determinação de Hg. O sistema consistiu em conectar em sequência a extração em fase sólida com a PVG e por fim com o sistema de detecção, utilizando espectrometria de fluorescência atômica (AFS). Também foram investigadas diferentes configurações do reator fotoquímico, com mudanças na geometria da lâmpada UV de 19W e diferentes disposições e materiais dos tubos por onde a amostra era introduzida no fotorreator.

Jesus *et al.* [103], também consideraram a importância da configuração do sistema PVG e buscando a maior eficiência da técnica avaliaram três modelos de lâmpadas UV e três separadores gás-liquido (GLS), para então construir o fotorreator mais adequado. Além disso, buscando melhores condições para a determinação de Co em amostras biológicas por ICPOES utilizando PVG, otimizações foram realizadas e algumas variáveis foram investigadas, incluindo as concentrações e identidades dos ácidos orgânicos de baixa massa molar, o pH da solução, vazão da amostra e tempo de exposição à radiação UV, a vazão do gás de arraste e o modo de introdução da amostra (contínua ou segmentada). Outras observações interessantes foram realizadas neste trabalho, como a avaliação do efeito decorrente da presença de íons concomitantes. Neste estudo, o Fe e o Cu foram selecionados devido às suas altas concentrações em tecidos biológicos e íons nitrato devido ao

processo de digestão com ácido assistido por micro-ondas. Na presença de íons nitrato, foi observado um pequeno aumento inicial no sinal com o aumento na concentração dos íons, porém a resposta diminuiu significativamente com o aumento da concentração destes. Os autores mencionaram a possibilidade de haver uma mudança na identidade das espécies de Co formadas, como foi observado para o Se(IV) quando a concentração de  $\text{NO}_3^-$  nas amostras variou. Já com a adição dos íons metálicos, percebeu-se que a presença de Cu diminuiu drasticamente o sinal, enquanto que a adição de Fe não modificou significativamente o sinal para Co, possivelmente devido à presença de compostos orgânicos no conteúdo e sua potencial ligação ao Fe. Foi possível realizar a quantificação de Co nas amostras certificadas de material biológico com boa exatidão e precisão utilizando calibração por adição de analito. Os autores concluíram que a técnica de PVG não era tão robusta como desejada para aplicações em amostras reais (amostras geológicas ou biológicas) e as condições experimentais para cada matriz provavelmente requerem otimizações.

Enfim, nota-se que a PVG constitui um campo de pesquisa emergente em química analítica e pode proporcionar uma alternativa interessante à CVG devido a sua simplicidade, versatilidade e relação custo-benefício. A PVG possibilita, ainda, a análise de especiação com ou sem separação cromatográfica, utiliza de artifícios analíticos mais "verdes" na maioria dos casos e também possibilita a detecção de um maior número de elementos, se comparada à CVG [22, 57, 65].

De acordo com os trabalhos publicados sobre a PVG, esta técnica não é isenta de interferências. A presença de oxidantes comuns, incluindo oxigênio dissolvido, íons nitrato e nitrito suprimem a eficiência da geração de vapor para diversos elementos, assim como a presença de alguns metais de transição [17, 65]. Em decorrência das dificuldades encontradas para a PVG, ainda existem poucas aplicações para amostras reais, pois a composição frequentemente desconhecida destas amostras representa desafios significativos para a análise com o auxílio da PVG [65, 103].

A quantificação associada à PVG também aparece como um desafio. Resultados exatos são geralmente alcançados usando técnica de calibração por adição de analito ou por diluição isotópica, quando utilizada a técnica de ICP-MS para detecção. Essas alternativas tendem a compensar efeitos de matriz. Normalmente, apenas as matrizes de amostras mais simples, como as de águas naturais, podem ser analisadas usando uma abordagem de calibração externa. Entretanto, apesar das dificuldades encontradas e devido ao fato do número de publicações

referentes ao assunto ainda ser relativamente pequeno, a técnica de PVG apresenta um enorme potencial e para progredir ainda mais como técnica analítica de introdução de amostras mais investigações a respeito da técnica ainda são requeridas [17, 65].

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Verificar a viabilidade da aplicação da geração fotoquímica de vapor como alternativa aos sistemas convencionais de introdução de amostras introdução por ICP-MS para determinação de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl, com vistas à aplicação para análise de lixiviados de resíduos de borra oleosa, fazendo-se o uso de um reator fotoquímico de configuração simples.

#### 3.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos associados a este trabalho de tese resumem-se em:

- i. Avaliar o tipo e a concentração do precursor orgânico utilizado na geração fotoquímica de vapor;
- ii. otimizar o tempo de exposição à radiação UV para a geração fotoquímica de vapor de compostos voláteis de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl com padrões aquosos e com as amostras lixiviadas em pH 2,88 e 4,93;
- iii. investigar o uso de fotocatalisadores na eficiência da reação fotoquímica dos elementos investigados;
- iv. avaliar interferências, em particular causadas pela presença de espécies iônicas em fase condensada;
- v. investigar diferentes estratégias de calibração para a análise quantitativa;
- vi. estabelecer os parâmetros analíticos dos métodos;
- vii. determinar quantitativamente elementos-traço nas amostras selecionadas através da geração fotoquímica de vapor acoplada à técnica de ICP-MS.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. INSTRUMENTAÇÃO

Os estudos foram desenvolvidos utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado modelo ELAN 6000 Perkin Elmer-SCIEX (Thornhill, ON, Canadá), equipado com nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização de dupla passagem (*Scott*). As medições foram realizadas através do monitoramento dos isótopos  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  e os sinais obtidos representam as intensidades integradas dos analitos (área de pico). No instrumento de ICP-MS, o gás argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de suporte para o plasma e gás de carreador. As condições de operação do ICP-MS estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS para introdução de elementos usando PVG.

Parâmetro	Característica
Potência de RF	1100 W
Vazão de Ar ( $\text{L min}^{-1}$ )	
Principal	15
Secundária	1,0
Carreador	0,8
Cones	
Amostrador/ <i>skimmer</i>	Pt
Leituras/replicata	150
Replicatas	3
<i>Dwell Time</i>	50 ms
Modo <i>Auto lens</i>	On
Voltagem do detector (V)	
Pulso	1600
Analógico	-2600
Modo de operação do detector	Dual

Para o preparo das amostras pelo processo de lixiviação foi empregado um agitador rotatório modelo TE-743 da TECNAL (São Paulo, Brasil). O pH das soluções foi medido usando um phmetro da Quimis (São Paulo, Brasil).

#### 4.1.1. Fotorreator

O sistema PVG é composto por duas lâmpadas UV operando a 40 W, emitindo em um comprimento de onda de 254 nm e com comprimento de 1,0 m (Cole Parmer, Vernon Hills, IL, EUA). Um capilar de quartzo feito em laboratório disposto no topo da lâmpada de UV, com volume interno total de 6,6 mL, 0,4 cm de diâmetro e 1,0 m de comprimento foi utilizado. Um separador gás-líquido (GLS) de três vias e uma bomba peristáltica (IPC, Ismatec, Wertheim, Alemanha) foram acoplados ao sistema. O sistema do reator de PVG está representado na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática do sistema de PVG. *Adaptado de [18]*

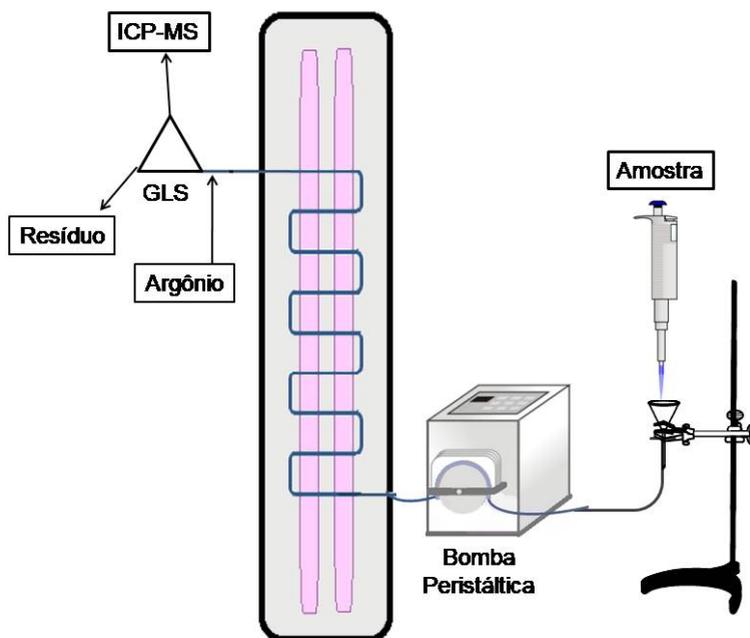
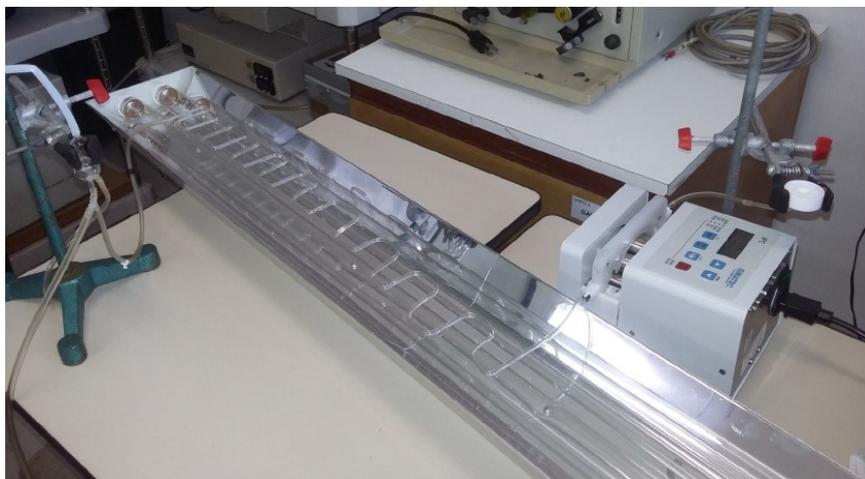


Figura 3. Imagens ilustrativas do sistema de PVG-ICP-MS utilizado nos experimentos.



Fonte: Acervo pessoal, 2016.

## 4.2. REAGENTES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água deionizada com uma resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm foi produzida em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Soluções de padrões de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl foram preparadas diariamente por diluição gradual de solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Spex Industries, Edison, EUA). Para o estudo de potenciais cátions interferentes, soluções padrões de Al, Co, Cu, Fe, Pb, Fe, Cu, Na e Ca foram preparadas efetuando diluições apropriadas a partir de solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Spex Industries).

A influência do sinal analítico pela presença dos ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> também foi investigada, para isso foram usadas soluções contendo HNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, HCl, NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. O ácido nítrico 65% (Merck, São Paulo, Brasil) e ácido clorídrico 37% (Dinâmica, São Paulo, Brasil) foram purificados pela destilação dupla em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), com aquecimento abaixo do ponto de ebulição. Hidróxido de sódio (Carlo Erba, Milão, Itália), nitrato de sódio (Nuclear, São Paulo, Brasil), cloreto de sódio (Carlo Erba, Milão, Itália), sulfato de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido sulfúrico 97% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), fosfato de potássio monobásico (Nuclear) e ácido fosfórico 85% (Synth, São Paulo, Brasil).

Para a quantificação por diluição isotópica, utilizou-se o padrão isotópico enriquecido com <sup>61</sup>Ni (92% de <sup>61</sup>Ni e 4,3% de <sup>60</sup>Ni) da VHG Labs (Manchester, EUA). A composição isotópica do material enriquecido foi verificada por análise em ICP-MS. A solução de trabalho contendo o isótopo enriquecido <sup>61</sup>Ni (*spike*) em uma concentração de 500  $\mu$ g L<sup>-1</sup> foi preparada diariamente por diluição da solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup>.

Ácido acético glacial (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido fórmico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e hidróxido de sódio (Carlo Erba, Milão, Itália) foram utilizados para preparação e diluição da amostra. A solução extratora a pH 2,88 foi obtida por diluição de 5,7 mL de ácido acético glacial para 1,0L com água deionizada. A solução de extração a pH 4,93 foi obtida de forma semelhante, adicionando-se 5,7 mL de ácido acético e 64,3 mL de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> à amostra antes de avolumar com água deionizada até o volume de 1,0L. Estes volumes utilizados foram adaptados da norma, uma vez que ela descreve o procedimento para um volume final de 2,0 L. As soluções padrão e amostras lixiviadas foram diluídas em ácido fórmico e ácido acético até que fossem atingidas as concentrações otimizadas. Foram utilizados

frascos de polipropileno (BD, Franklin Lakes, NJ, EUA) para preparar todas as soluções.

Para o estudo dos catalisadores foram utilizados nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (cerca de 80% da fase anatase e 20% da fase rutilo),  $\text{CaTiO}_2$  e anatase  $\text{TiO}_2$  cedidos pelo Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.

Amostras de borra oleosa oriundas de polos petroquímicos foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

#### 4.2.1. Preparo da amostra

O processo de lixiviação para amostras de borra oleosa foi realizado de acordo com a NBR ISO 10005:2004 [8]. Foram utilizadas três amostras de borra oleosa, cada amostra foi preparada em triplicata, onde cerca de 50 g da amostra foram misturados com 1,0 L da solução extratora, tanto em pH 2,88 quanto em 4,93. A mistura foi submetida à agitação por rotação a  $30 \pm 2$  rpm durante 18 h. Após este período, as soluções foram filtradas a vácuo com um filtro de acetato de celulose com poros de  $0,45 \mu\text{m}$  (Sartorius, Aubagne, França) e os filtrados foram armazenados para posterior análise. As soluções branco foram preparadas de forma semelhante e analisadas em paralelo a cada medida.

### 4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O funcionamento do sistema PVG ocorreu da seguinte maneira: 1,0 mL das amostras e padrões de calibração foram inseridos em fluxo com o auxílio de uma bomba peristáltica e conduzidos para o fotoreator composto por uma lâmpada de emissão UV 254 nm sobre a qual foi disposto um capilar de quartzo formando sobre a superfície da lâmpada UV uma “bobina” de reação. Após o contato com a radiação UV, a solução resultante foi conduzida a um separador gás-líquido de três vias e as espécies voláteis dos analitos foram introduzidas no ICP-MS por uma vazão constante de argônio. Foram otimizados os parâmetros como a natureza e concentração dos ácidos orgânicos de baixa massa molar, usados como precursores orgânicos na PVG, e o tempo de exposição à radiação UV e vazão do Ar - gás de arraste.

Para as otimizações, foram requeridas soluções contendo  $80 \mu\text{gL}^{-1}$  de padrão do analito e soluções contendo alíquotas de 7,0 mL da amostra com adição de padrão do analito. Ambas soluções foram diluídas com concentrações apropriadas de ácido acético e ácido

fórmico e avolumadas para 15,0 mL usando água deionizada. A influência de algumas espécies na resposta dos analitos foi investigada utilizando soluções de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de padrão do analito com adição de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v, e adicionando concentrações variadas dos possíveis interferentes.

Devido à ausência de material de referência certificado de borras oleosas ou amostras similares, os resultados obtidos por PVG-ICP-MS foram comparados os obtidos por ICP-MS, com introdução das amostras com um nebulizador de fluxo cruzado. Para avaliar a exatidão do método, testes de adição e recuperação foram também aplicados. O método de adição padrão, o método de calibração por padrões externos e o método de calibração por diluição isotópica foram utilizados para a análise das amostras lixiviadas de borra oleosa por PVG-ICP-MS.

Todos os resultados obtidos foram realizados, no mínimo em triplicata. Foram analisadas soluções de “branco” em paralelo a cada condição estudada e a cada amostra.

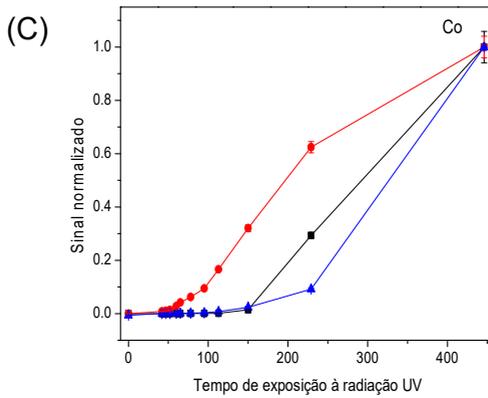
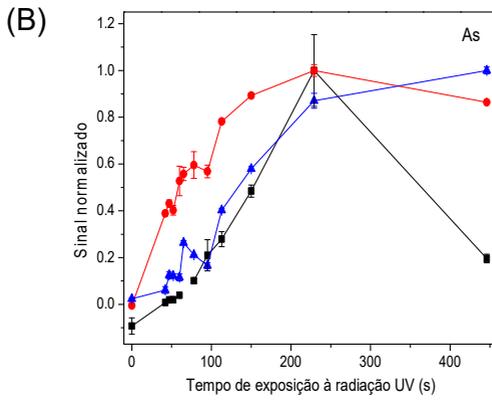
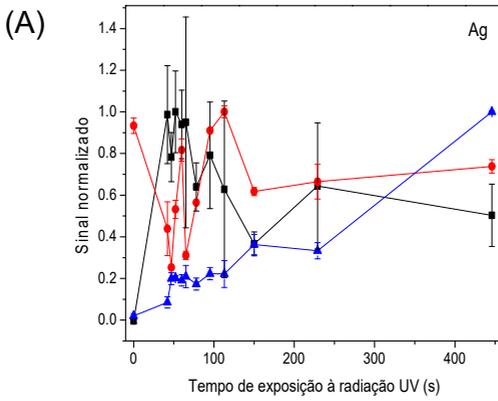
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

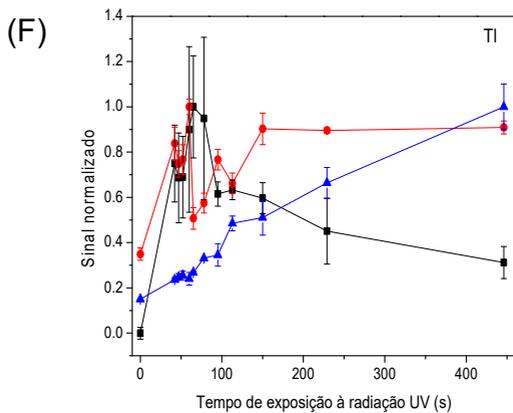
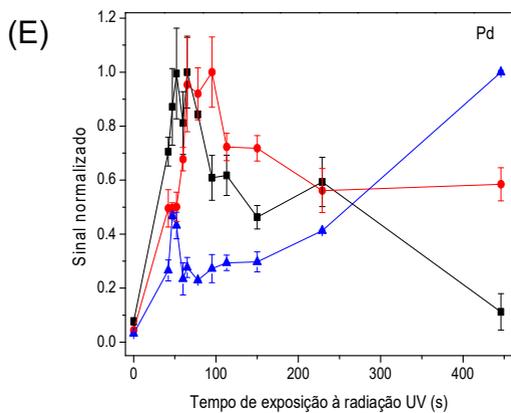
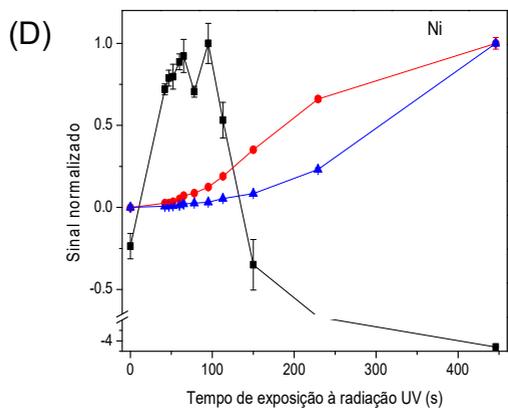
### 5.1. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV

Vários estudos mostram que o tempo de irradiação à luz UV tem um efeito significativo sobre a resposta analítica e observa-se que este parâmetro é diferente para vários elementos ou até mesmo para o mesmo elemento, dependendo do meio em que se encontra; é, ainda, dependente da configuração do reator fotoquímico [22, 80, 99, 103].

O tempo de exposição à radiação UV determina principalmente o tempo de residência da solução analisada no reator fotoquímico e a eficiência da reação induzida pela geração de radicais. Logo, o tempo em que a amostra é mantida sob a luz UV foi avaliada expondo alíquotas de 1,0mL das soluções à região de irradiação UV, no intervalo entre zero a 446 s. Neste estudo, as amostras e a solução padrão foram preparadas contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos em meio de ácido acético e fórmico a concentrações de 15% v/v cada. Os resultados obtidos para a otimização do tempo de exposição à radiação UV estão apresentados na Figura 4, na qual o sinal foi normalizado em relação ao sinal de maior intensidade referente a cada um dos elementos investigados e as barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas.

Figura 4. Efeito do tempo de irradiação UV nos sinais analíticos obtidos para Ag (A), As (B), Co (C), Ni (D), Pd (E) e Tl (F) em amostras de borra oleosa lixiviadas a pH 2,88 (●) e 4,93 (▲) (enriquecido com  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada analito) e em solução aquosa com uma concentração de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  (■). Todas as soluções foram diluídas em meio de ácido acético e ácido fórmico com uma concentração de 15% v/v cada.





Os resultados na Figura 4 demonstram que Ag, Pd e Tl possuem comportamentos semelhantes frente ao processo fotoquímico. Para estes elementos, um menor tempo de exposição à radiação UV foi requerido para obtenção de sinais máximos a partir de soluções aquosas e do extrato lixiviado a pH 2,88. Todavia, sob estas circunstâncias, as medições resultaram em uma imprecisão notoriamente maior, sugerindo que as espécies formadas sob estas condições eram instáveis e, possivelmente, incapazes de serem adequadamente carregadas para a tocha do instrumento de ICP-MS. Curiosamente, para o extrato obtido em pH 4,93, períodos de irradiação maiores foram necessários para a obtenção de sinais mais pronunciados, com a observação de um comportamento *quase* linear entre tempo de irradiação e sinal relativo. Aparentemente, sob a manutenção de condições de pH menores há a competição entre a absorção do produto volátil gerado e o seu transporte até o GLS, resultando na imprecisão observada. Sob condições de pH relativamente maior (4,93), a menor capacidade de absorção das espécies produzidas pela reação fotoquímica resulta também em uma demanda maior por tempo de irradiação para a produção eficiente de espécies voláteis. Esta menor eficiência refletiu-se na menor sensibilidade relativa inerente às diferentes condições de pH. Em condições de pH menores (extrato obtido a pH 2,88 e solução aquosa), a sensibilidade foi cerca de 180 a 1200% superior à obtida em pH 4,93. O motivo para este decréscimo de sensibilidade observado com o aumento do pH, ainda que especulativo, pode residir na maior dificuldade de fragmentação das espécies ácidas. Nestas condições, os ácidos estarão distribuídos mais significativamente como seus conjugados aniônicos, resultando em uma menor eficiência de degradação em decorrência da irradiação com fótons UV.

A geração de espécies voláteis de prata, possuem comportamentos distintos para as três soluções avaliadas. Para a solução contendo apenas o padrão de prata com os ácidos orgânicos o melhor tempo de exposição à radiação UV foi de 42 s, já para a amostra lixiviada em pH 2,88 com adição de ácidos orgânicos o melhor tempo de exposição foi de 113 s, e por fim, para a amostra lixiviada em pH 4,93 quanto maior o tempo de exposição maior a geração de espécies voláteis do analito, por isso o tempo ótimo foi de 446 s. Infelizmente, os sinais em termos de valores para a Ag utilizando a PVG não foram notáveis, pelo menos não tanto quanto o esperado, além disso, houve perda na precisão em alguns pontos do estudo. Nas condições ótimas de tempo de exposição às intensidades de sinais foram de aproximadamente 11000 cps para a solução contendo o padrão aquoso

em meio dos ácidos orgânicos, para a amostra lixiviada em pH 2,88 com adição de ácidos orgânicos a intensidade de sinal foi de aproximadamente 19000 contagens, e para a amostra lixiviada em pH 4,93 foi por volta de 7000 contagens.

Guo *et al.* [62] (2004) mostraram a viabilidade da geração fotoquímica de vapor para a Ag, utilizando solução padrão do analito em meio de ácido acético e ácido fórmico, por ICP-TOF-MS por meio de um sinal transiente. A maior resposta foi obtida com um tempo de exposição de 800 segundos, porém, os autores verificaram que apesar do êxito na geração fotoquímica de vapor de Ag os sinais obtidos foram muito ruidosos, implicando que os compostos formados são instáveis. Sinais ruidosos também foram encontrados no trabalho aqui desenvolvido, e a instabilidade das espécies geradas explica a precisão prejudicada dos resultados.

Para o As, Figura 4 (B), as três soluções avaliadas apresentaram uma tendência similar em relação ao melhor tempo de irradiação UV, onde, para as soluções contendo o padrão, a amostra lixiviada em pH 2,88 e lixiviada em pH 4,93 os melhores resultados foram num tempo de exposição de 229, 229 e 446 segundos respectivamente. Ou seja, as espécies voláteis foram geradas mais lentamente, resultando em tempos de exposições maiores à irradiação UV. Guo *et al.* (2004) [62], revelaram que, no caso do arsênio, por exemplo, o tempo de irradiação está relacionada com os precursores orgânicos selecionados, isto é, quanto maior a cadeia carbônica do ácido orgânico utilizado como precursor na PVG maior o tempo de irradiação UV necessária. Eles revelaram que quando utilizado ácido fórmico o tempo de irradiação ótimo para o As foi de 20 s, mas que foram necessários 300 a 400 s quando utilizados ácidos acético ou propiônico.

Já para o Co, Figura 4 (C), o tempo adequado de exposição à radiação UV foi de 446 s, tanto para o padrão quanto para as amostras lixiviadas, sendo que a formação de espécies voláteis de Co aumenta significativamente a partir de 150 s de irradiação UV. Deng e colaboradores (2010) [88] consideraram que a geração foto induzida do radical  $\cdot\text{CO}$  é mais difícil do que do radical  $\text{H}\cdot$ , por isso elementos formadores de hidreto, de modo geral, necessitam de menos tempo de exposição à radiação UV para a formação de seus hidretos voláteis, no entanto, foi percebido que mais de 100 s são requeridos para a geração de compostos carbonil. Jesus *et al.*, (2016) [103] também constataram que compostos voláteis de Co necessitam de maiores tempos de exposição.

Na Figura 4 (D), é mostrada a influencia da irradiação UV na formação de espécies voláteis de Ni. Nota-se que nas amostras, a geração fotoquímica de espécies voláteis de Ni aumentou quando foi prolongado o tempo de exposição à irradiação UV, já para o padrão aquoso, a formação da espécie volátil de níquel aumenta até 65 s de exposição e decresce drasticamente após 95 s. O comportamento divergente entre as amostras lixiviadas e o padrão aquoso ocorre devido a possíveis reações com os componentes da matriz da amostra, logo, necessitando de um tempo de irradiação maior para a geração da espécie volátil de níquel.

Na formação de espécies voláteis de Pd por PVG, Figura 4 (E), os sinais transientes obtidos foram ruidosos, assim como os observados para a Ag, sendo um indicativo da instabilidade das espécies voláteis de Pd fotogeradas. O comportamento da geração de vapor para o Pd na solução padrão e para as amostras lixiviadas em pH 2,88 foram similares, porém a amostra lixiviada em pH 4,93 apresentou comportamento antagônico em relação elas. Na solução do padrão de Pd em meio de ácido fórmico e acético o melhor tempo de exposição foi de 78 s, e para a amostra lixiviada em pH 2,88 em meio dos mesmos ácidos, o tempo de exposição ótimo foi de 95 s. Já para a amostra lixiviada em pH 4,93 em meio de ácido fórmico e acético, a geração de vapor de Pd foi mais eficiente com o aumento do tempo de exposição.

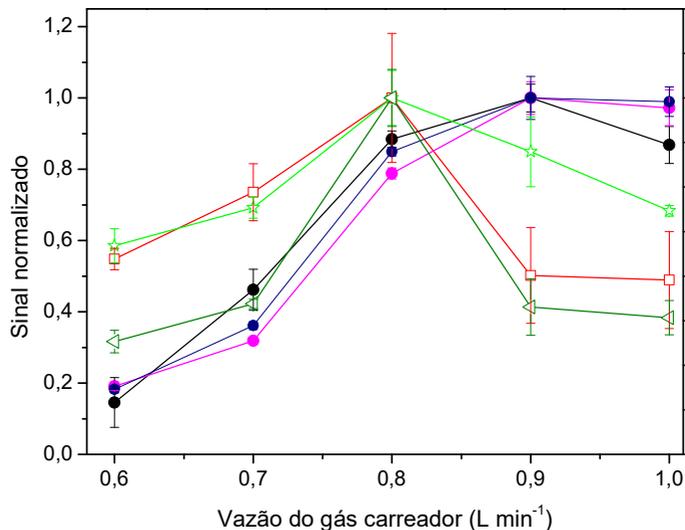
Para o Tl, Figura 4 (F), os sinais obtidos também se apresentaram ruidosos, prejudicando a qualidade do estudo, além disso, a eficiência da geração de vapor para este elemento não foi satisfatória, resultando em intensidades de sinais limitadas. As intensidades foram de aproximadamente 6000 cps para o padrão de Tl e tempo de irradiação de 78 s, 1100 cps para a amostra lixiviada em pH 2,88 num tempo de irradiação de 60 s e 2500 cps para a amostra lixiviada em pH 4,93 em um tempo de exposição de 446 s, todas as soluções em meio de ácidos fórmico e acético. É provável que a ausência de publicações em relação a geração fotoquímica de vapor para o Tl é devida a baixa eficiência da geração fotoquímica de vapor e baixa estabilidade do sinal analítico.

Para todas as soluções analisadas não foram observados sinais sem irradiação UV, o que apóia a teoria de que a luz UV é essencial para a geração de vapor químico. Para estudos posteriores foi adotado como condição compromisso um tempo de exposição à radiação UV de 150 s com vazão da amostra correspondente a  $1,8 \text{ mL min}^{-1}$ . No tempo selecionado, de modo geral, os sinal analítico obtidos foram satisfatórios e este tempo não compromete tanto a frequência analítica do método.

## 5.2. AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE GÁS CARREADOR

O fluxo de gás carreador é responsável por purgar as espécies voláteis dos analitos da solução no separador gás-líquido e transportar a fase gasosa para o ICP. No ICP-MS, o gás carreador usado no processo de nebulização (Ar), ou seja, na formação de aerossol em nebulizadores pneumáticos, foi desviado para o separador gás-líquido para efetuar o transporte dos vapores produzidos devido às reações de PVG para o ICP-MS. A avaliação do efeito da vazão do gás carreador (Ar) no sinal analítico foi investigada na faixa entre 0,6 - 1,0 L min<sup>-1</sup> utilizando padrões dos analitos em meio de ácido acético e ácido fórmico em concentrações de 15% v/v cada. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

Figura 5. Influência da vazão do gás carreador nos sinais obtidos para Ag (□), As (●), Co (●), Ni (●), Pd (☆) e Tl (◁) em soluções contendo padrão aquoso mais os ácidos acético e fórmico em concentrações de 15% v/v cada, utilizando RF de 1100 W, tempo de exposição à radiação UV de 150 s.



Os resultados demonstraram que, sob condições de baixa vazão (0,6-0,7 L min<sup>-1</sup>), o processo de separação gás-líquido era ineficiente,

levando a formação de sinais com intensidades inferiores. As vazões crescentes foram, portanto, avaliadas, e um sinal máximo foi observado na faixa de 0,8-0,9 L min<sup>-1</sup>. O uso de vazões maiores resultou em uma precisão reduzida, o que provavelmente pode ser atribuído a um aumento na turbulência do fluxo e a nitidez do sinal transiente. Logo, foi adotada a vazão de 0,8 L min<sup>-1</sup>, para o transporte dos analitos para o plasma.

### 5.3. AVALIAÇÃO DA NATUREZA E DA CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS

Em trabalhos envolvendo a PVG foram relatados que as eficiências da geração fotoquímica de vapor para a maioria dos elementos foram dependentes do tipo de precursor orgânico, os mais comumente utilizados são ácido orgânico de baixa massa molar, e também da sua concentração, fato também constatado neste trabalho. Este fenômeno ocorre, pois o ácido orgânico fornece radicais para converter os íons dos analitos a correspondente espécie volátil e, quando a concentração do ácido orgânico presente na solução reacional for consideravelmente elevada são obtidos radicais suficientes [65].

Logo, é extremamente relevante investigar o melhor meio para a geração fotoquímica de vapor, ou seja, o ácido orgânico mais eficiente. Neste trabalho, os ácidos orgânicos investigados foram os ácidos acético e fórmico, e também o efeito da utilização da mistura equivalente desses ácidos na geração da espécie volátil por PVG, pois trabalhos anteriores [18, 106] descreveram que o uso da mistura dos ácidos proporcionou um aumento na eficiência da geração fotoquímica de vapor.

Então, primeiramente foi estabelecido o precursor orgânico mais eficiente para a determinação de Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl por PVG. Para isso, soluções das amostras com adição de 80 µg L<sup>-1</sup> dos padrões aquosos dos analitos na presença de ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois foram analisadas, os resultados estão apresentados nas Figuras 6, 7, 8, 9, 10 e 11, nas quais os sinais foram normalizados em relação ao sinal de maior intensidade referente a cada analito.

Figura 6. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Ag nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.

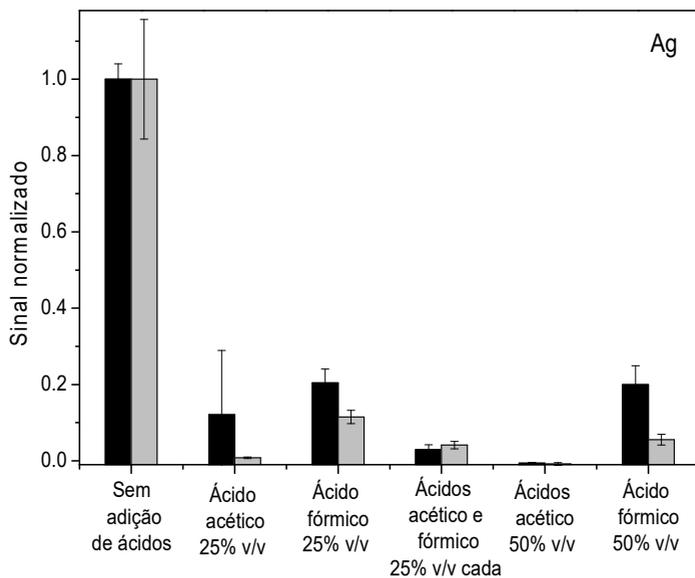


Figura 7. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para As nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80 µg de L<sup>-1</sup> dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.

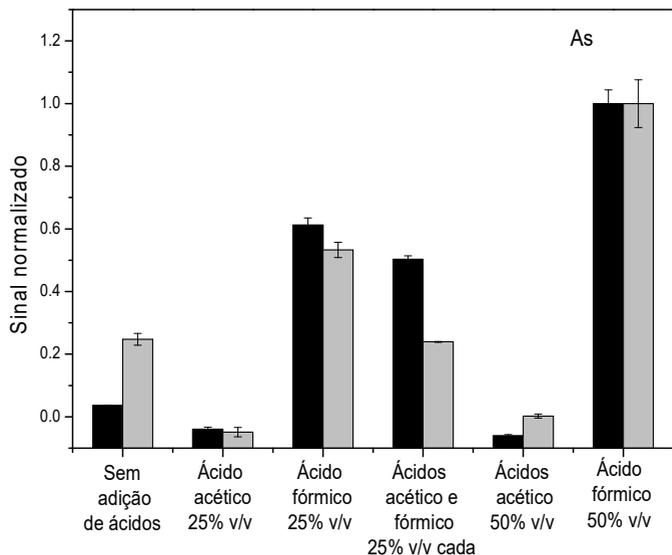


Figura 8. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Co nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80 µg de L<sup>-1</sup> dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.

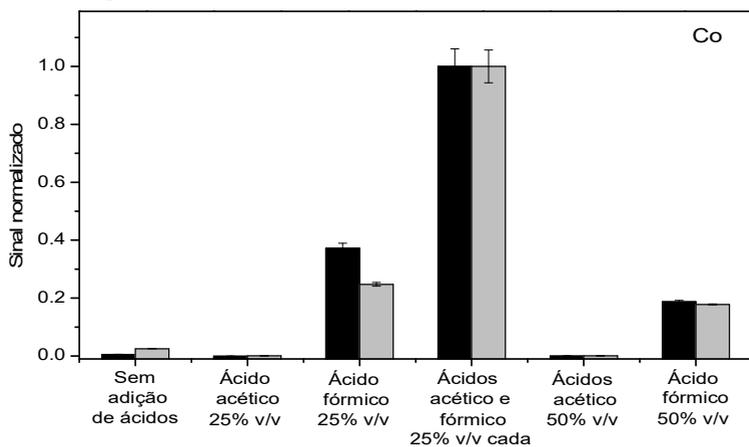


Figura 9. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Ni nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g de L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.

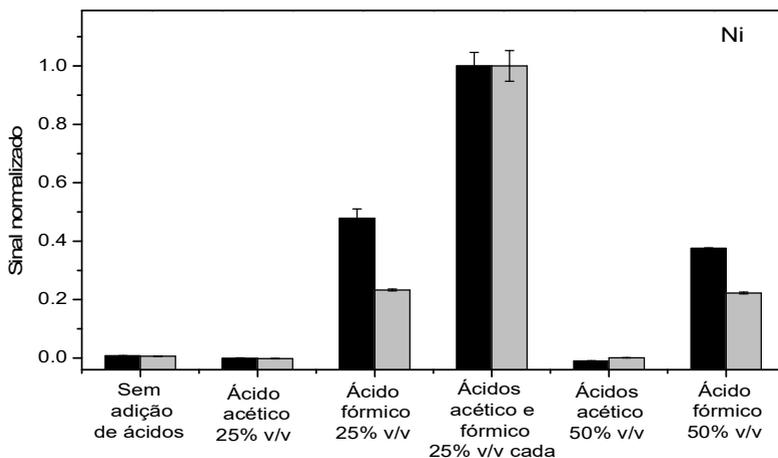


Figura 10. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Pd nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80  $\mu\text{g de L}^{-1}$  dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.

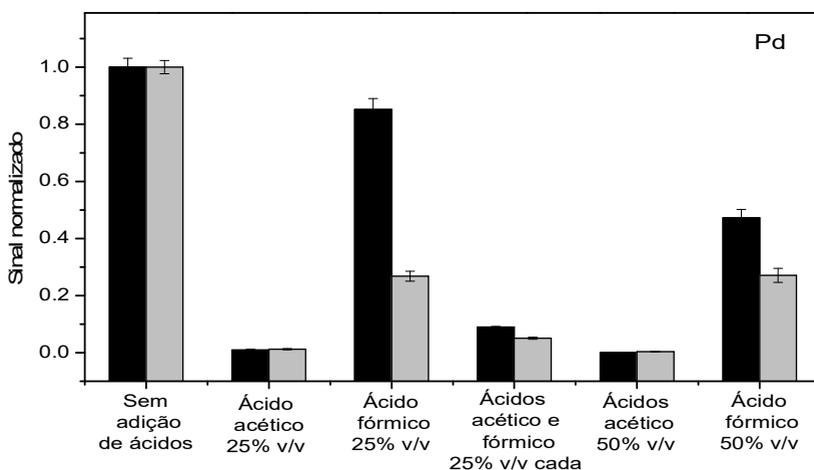
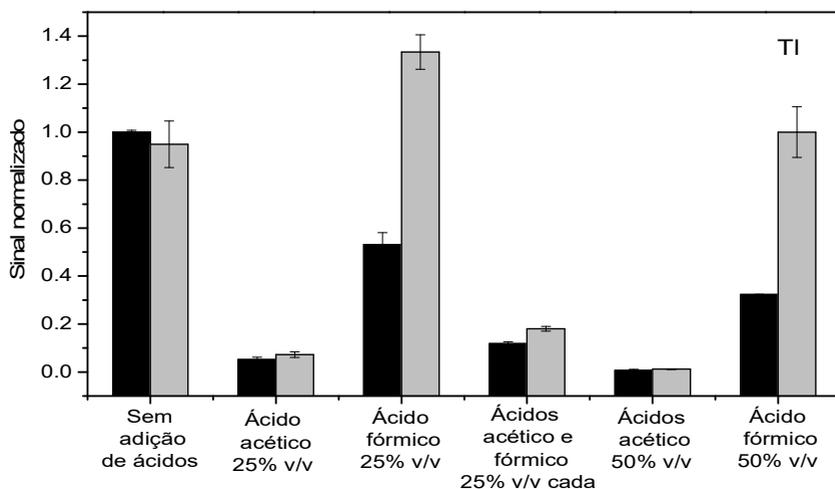


Figura 11. Efeito da natureza do ácido carboxílico (ácido acético, ácido fórmico e mistura equivalente dos dois ácidos) no sinal obtido por PVG para Tl nos extratos lixiviados de borra oleosa (■ Amostra lixiviada a pH 2,88; ▒ Amostra lixiviada a pH 4,93). Foram adicionadas nas amostras 80 µg de L<sup>-1</sup> dos analitos; Tempo de irradiação UV de 150 s.



Um comportamento anômalo foi observado para Ag, Pd e Tl, uma vez que apresentaram maiores intensidades quando não houve adição dos ácidos orgânicos estudados, estando presente apenas o ácido acético originário da solução extratora do processo de lixiviação da amostra, com uma contração remanescente de aproximadamente 0,3 % v/v nessas soluções analisadas. O caso da Ag é o mais insólito, pois não houve geração de espécies voláteis em valores apreciáveis quando adicionado os ácidos orgânicos selecionados. Guo et al. (2004) [62] informaram que apesar de metais nobres como Ag e Pd possuírem potenciais eletroquímicos elevados e reduzirem facilmente, estes metais podem participar de processos de precipitação resultando em prejuízos na geração fotoquímica de vapor. Este evento também foi relatado na geração química de vapor dos elementos citados [107].

Na amostra lixiviada, o melhor meio para a geração fotoquímica de vapor para a determinação de As foi na presença de ácido fórmico. Esta preferência pode ser devido à facilidade de formação de compostos voláteis de As em meio de ácido fórmico, onde o composto volátil formado foi preferencialmente AsH<sub>3</sub>, além deste composto ser menos

solúvel em água. Outro fato verificado em trabalhos anteriores, foi que a eficiência da geração de vapor para As é dependente da acidez sob a qual a reação foi realizada, ou seja, quanto maior a concentração de ácido utilizada, mais rápida será a formação das espécies voláteis [106].

Para Co e Ni, observando as Figuras 8 e 9 é nítido que na ausência dos precursores orgânicos, no caso os ácidos acético e fórmico, não há geração de espécies voláteis pela PVG. Para ambos os analitos, mesmo com o uso do ácido acético em concentrações de 25% v/v e 50% v/v a geração de vapor foi insignificante, não fornecendo utilidade analítica. Já com o ácido fórmico houve resultados satisfatórios, podendo ser considerado suficiente para a PVG de Co e Ni, tanto que muitos trabalhos o usam como precursor orgânico na PVG para estes analitos em questão [80, 88, 93, 103]. Devido à estrutura simples, quando comparado aos outros ácidos orgânicos LMW, a formação do radical  $\text{CO}\cdot$  seria facilitada, acarretando em um melhor desempenho para a geração da espécie volátil destes analitos [81].

O uso combinado de ácido acético e fórmico resultou em sinais analíticos cerca de duas vezes maiores do que os sinais obtidos usando apenas ácido fórmico, efeito visto tanto para Co quanto para o Ni, o que concorda com os resultados de publicações anteriores [18, 106]. Embora não haja uma explicação clara para este efeito, foi claro que o sinal melhorado obtido não é apenas devido ao aumento da concentração de ácidos em solução, uma vez que o uso individual de ácido acético ou fórmico a 50% v/v não forneceu nenhum incremento no aumento do sinal foi observada após o uso de soluções 25% v/v.

A comparação entre os ácidos acético e fórmico e a mistura dos dois também foi realizada utilizando soluções de padrões aquosos em concentrações de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , os resultados estão apresentados nas Figuras 12 (A), (B), (C), (D), (E) e (F), na qual as concentrações nominais para a mistura entre o ácido acético e o ácido fórmico são expressas como as concentrações individuais.

Figura 12(A). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Ag nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (—■—) Ácido Fórmico; (—●—) Ácido acético; (—▲—) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

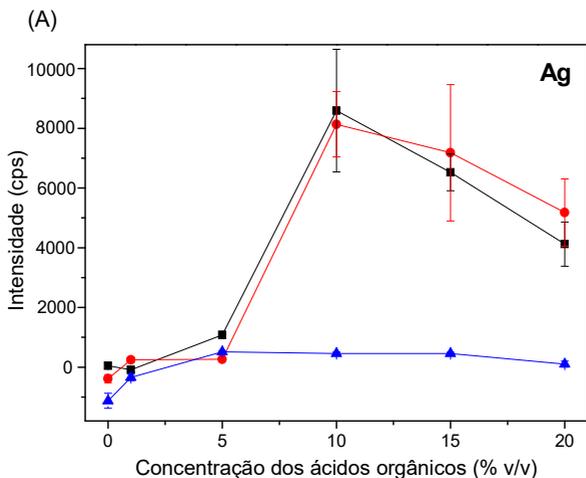


Figura 12(B). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para As nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (—■—) Ácido Fórmico; (—●—) Ácido acético; (—▲—) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

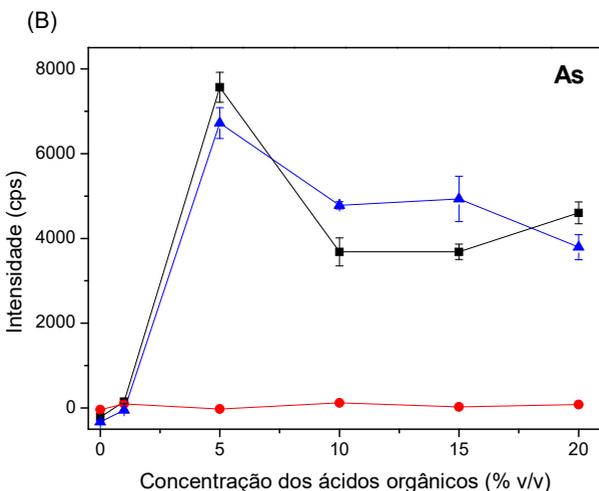


Figura 12(C). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Co nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

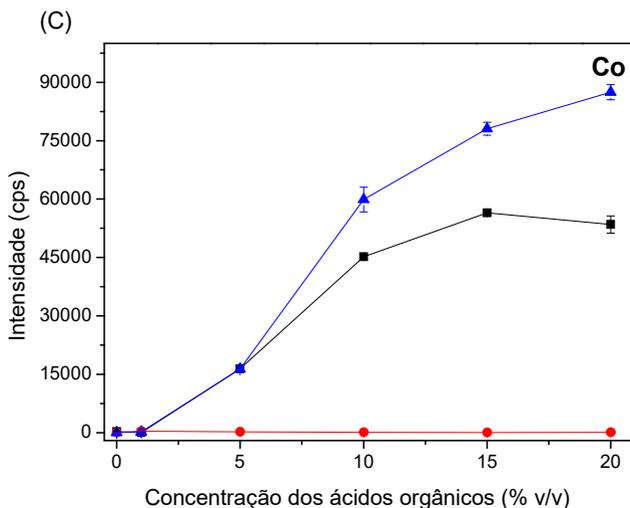


Figura 12(D). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Ni nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (■) Ácido Fórmico; (●) Ácido acético; (▲) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

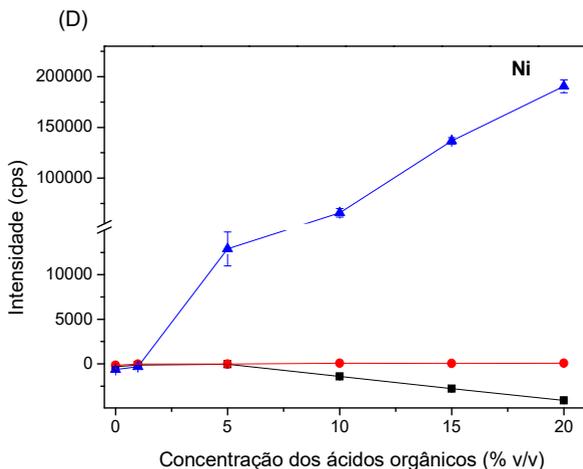


Figura 12(E). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Pd nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (—■—) Ácido Fórmico; (—●—) Ácido acético; (—▲—) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

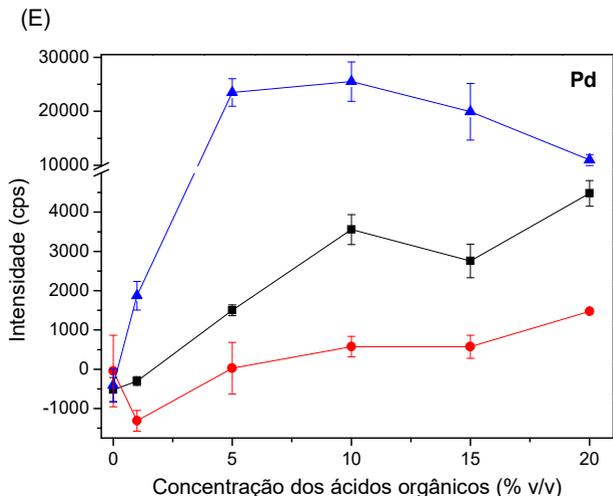
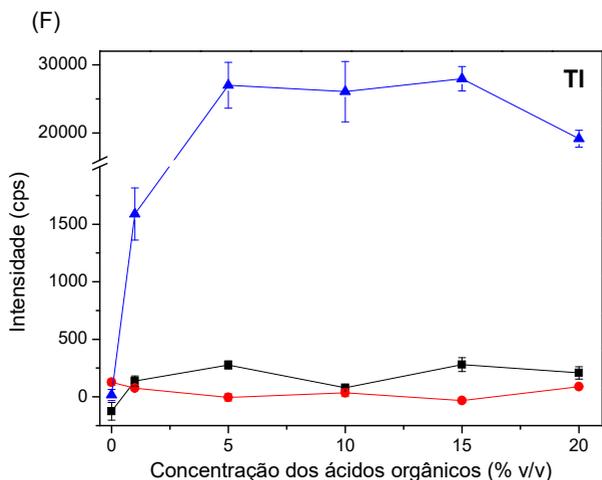


Figura 12(F). Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência de PVG para Tl nas soluções padrões contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s; (—■—) Ácido Fórmico; (—●—) Ácido acético; (—▲—) Mistura equivalente de ácido fórmico e ácido acético.

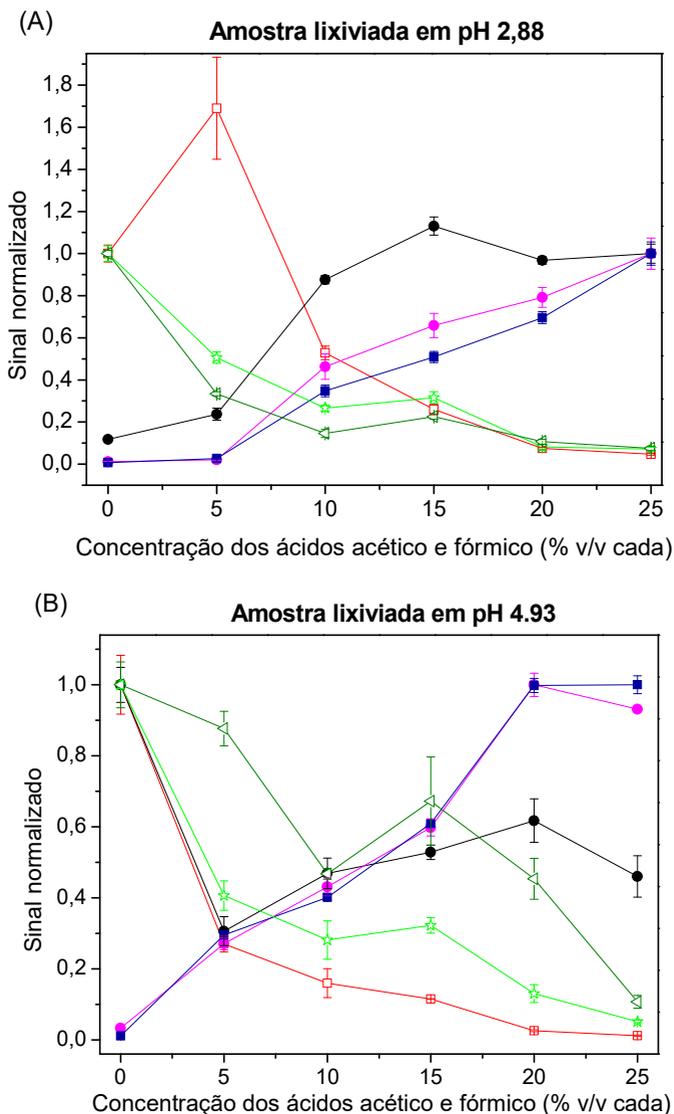


Foi possível observar que para a Ag, Figura 12(A), a adição dos ácidos orgânicos teve efeito distinto nas soluções padrões em relação à amostra. Nas amostras os sinais obtidos foram de intensidade relativamente baixa e com a adição dos ácidos orgânicos houve quase que uma completa supressão do mesmo. Já para a solução padrão, as adições dos ácidos fórmico e acético em separado, provocaram um considerável aumento na intensidade do sinal analítico. Para a solução padrão de As, Figura 12(B), assim como para a amostra, a adição de ácido acético não promoveu a geração de espécies voláteis, mas o ácido fórmico e principalmente a mistura de ácido fórmico e ácido acético apresentaram bons resultados para a sua geração fotoquímica de vapor.

Uma observação pertinente foi que a geração fotoquímica da solução padrão de Ni, Figura 12(D), não concebeu sinal analítico se intensidade relevante ao utilizar ácido fórmico como precursor orgânico, porém na amostra foram obtidos sinais com valores de intensidades em torno de 150000 cps para a amostra lixiviada em pH 2,88 e 80000 para a amostra lixiviada em pH 4,93. A geração de vapor para a solução padrão de Co também foi melhorada quando utilizado a mistura dos ácidos, assim como para os padrões de Pd e Tl.

Considerando a melhoria evidente decorrente do uso combinado dos ácidos acético e fórmico, o efeito da concentração da mistura foi avaliado utilizando os extratos gerados do processo de lixiviação da amostra de borra oleosa, e a resposta obtida foi expressa em sinal normalizado, sendo este referente à intensidade do sinal individual em comparação com a maior intensidade em cada condição, como mostrado na Figura 13. As concentrações nominais para a mistura entre o ácido acético e o ácido fórmico estão expressas como concentrações individuais.

Figura 13. Efeito da concentração de ácidos orgânicos sobre a eficiência da PVG para Ag (□), As (●), Co (●), Ni (■), Pd (☆) e Tl (◁) (adicionado  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de soluções padrão dos analitos) nas amostras de borra oleosas a pH 2,88 (A) e 4,93 (B). Condições: potência de RF 1100 W, vazão de gás transportador de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , tempo de exposição à radiação UV de 150 s.



Conforme observado na Figura 13 o comportamento apresentado para Ag, Pd e Tl foram diferentes do esperado, pois o aumento na concentração dos ácidos orgânicos provocou a redução no sinal destes analitos, era esperado o comportamento contrário. Entretanto para medidas de As, Ni e Co, a elevação da concentração dos ácidos acético e fórmico acarreta em um aumento quase linear do sinal analítico, fato esperado, uma vez que o aumento das concentrações de ácidos deve levar a maior concentração de espécies radicais que são necessárias para formar suas espécies voláteis. A concentração combinada de 50% v/v (ácido acético e fórmico 25% v/v cada) foi finalmente selecionada como otimizada para As, Co e Ni.

## 5.4. ESTUDO DE INTERFERENTES

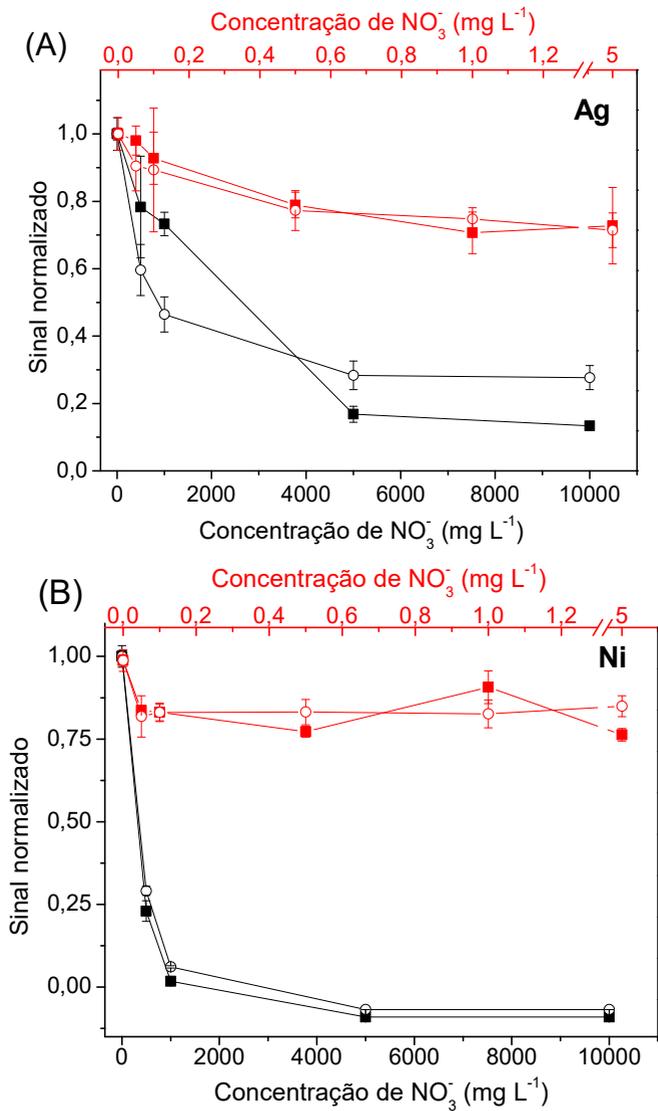
### 5.4.1. Efeitos de espécies aniônicas

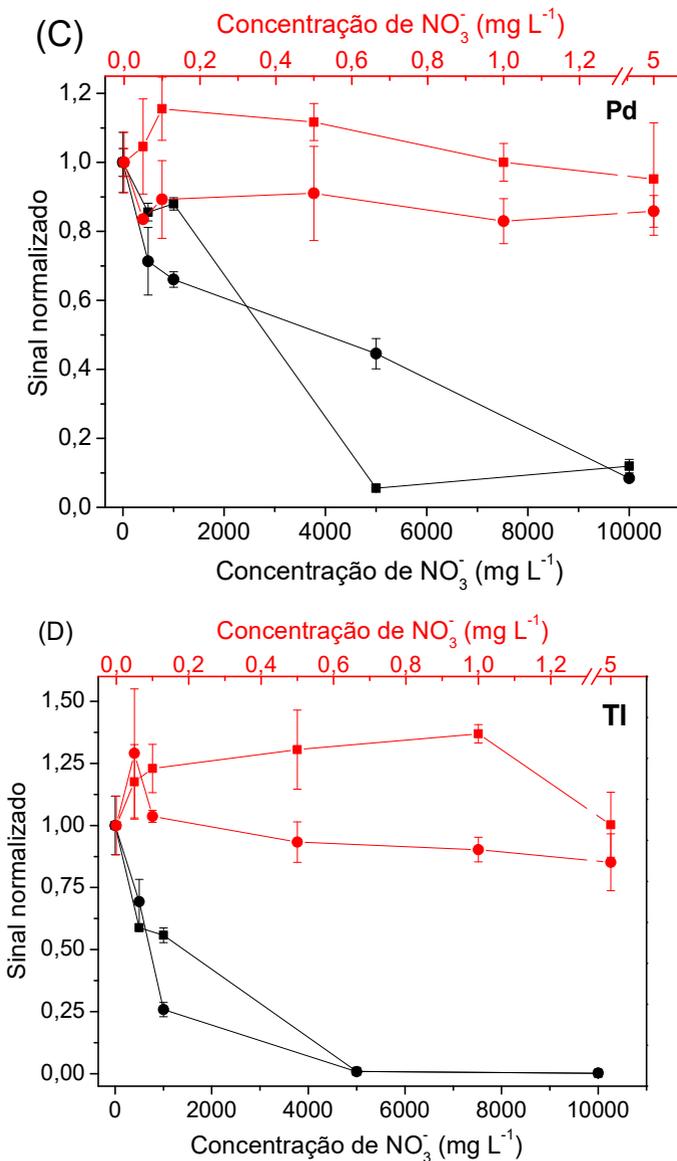
A geração fotoquímica de vapor de Ag, Ni, Pd e Tl em presença de algumas espécies aniônicas comumente encontradas nas mais variadas amostras foi investigada. Soluções aquosas contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos em separado, Ag, Ni, Pd e Tl, em meio de ácidos acético e fórmico, 15% v/v cada, foram preparadas adicionando individualmente concentrações variadas de alguns ânions inorgânicos, sendo eles,  $\text{NO}_3^-$  (a partir de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$ ),  $\text{Cl}^-$  (a partir de  $\text{HCl}$  e  $\text{NaCl}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  (a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  (a partir de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) e então seus sinais foram avaliados na presença de tais espécies. A utilização dos sais correspondentes contendo os mesmos ânions para cada ácido foi conduzida com o propósito de certificar que o efeito responsável pela variação intensidade do sinal para o analito seria consequência da presença dos ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e não associado a alterações significativas no pH da solução.

Os resultados obtidos com o estudo da presença de íons nitrato na eficiência da PVG de Ag, Ni, Pd e Tl estão apresentados na Figura 14, na qual o sinal normalizado refere-se à intensidade do sinal individual em relação ao o sinal sem íons nitrato, em cada condição.

Figura 14. Sinais analíticos normalizados obtidos por PVG-ICP-MS para  $80 \mu\text{g}$  de  $\text{L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v na presença íons nitrato introduzidos como  $\text{HNO}_3$  (—■—) e (—■—) ou  $\text{NaNO}_3$  (—○—) e (—○—). O eixo horizontal superior refere-se

à faixa de menores concentrações (0-5 mg L<sup>-1</sup>, curvas em vermelho) e o eixo inferior refere-se à faixa de concentrações elevadas (curvas em preto).





Todos os elementos investigados, Ag, Ni, Pd e Tl, tiveram seus sinais afetados negativamente com a adição de íons nitrato, independentemente do reagente de origem do ânion. A redução

fotoquímica do nitrato gera um ânion ( $\text{OH}^\cdot$ ) e um radical nitrito, enquanto a redução fotoquímica do ânion nitrito produz radicais  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  que, através de uma série de reações secundárias, podem regenerar o  $\text{NO}_3^-$ . Tendo em vista que o nitrito afeta severamente a eficiência da PVG, exibindo efeitos supressores em concentrações 10 a 20 vezes menores do que o  $\text{NO}_3^-$ , pode-se sugerir que é o nitrito, em vez do nitrato, que é diretamente responsável pelos efeitos de interferências observados nos sistemas PVG, já que este é um produto da redução fotoquímica do  $\text{NO}_3^-$  [108].

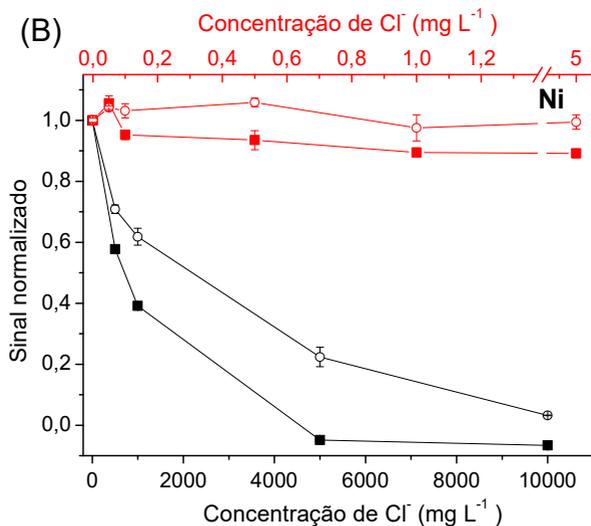
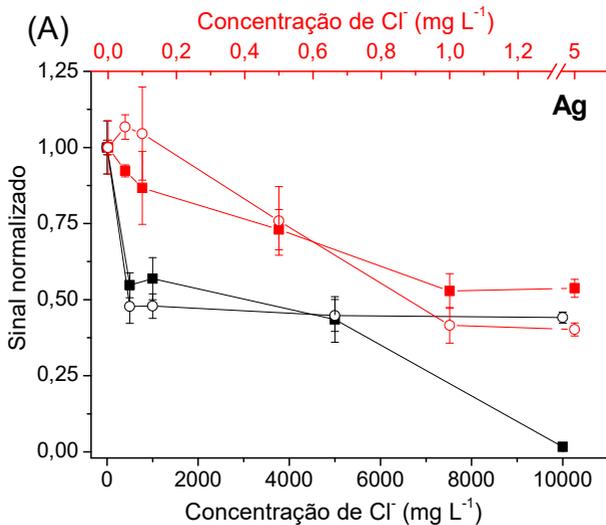
Oxidantes comuns, incluindo oxigênio dissolvido, íons nitrato e nitrito, são interferentes relatados para a PVG, com característica de serem supressores do sinal analítico, pois são reconhecidos inibidores de reações radiculares devido à sua afinidade por  $e_{(\text{aq})}^-$ , radicais  $\cdot\text{H}$  e  $\cdot\text{Cl}$  [65].

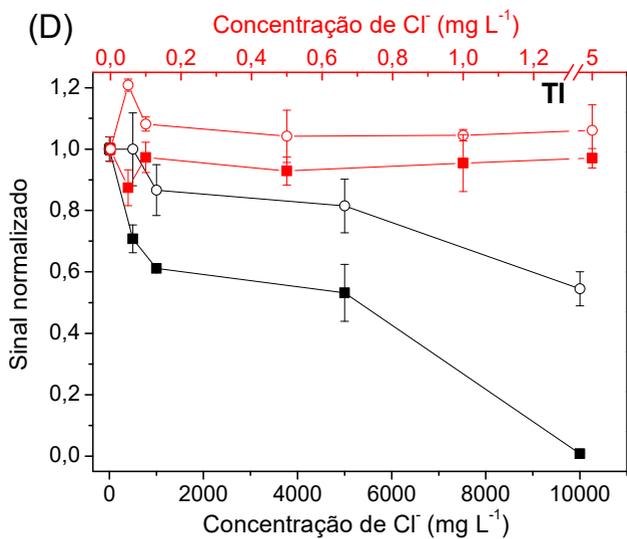
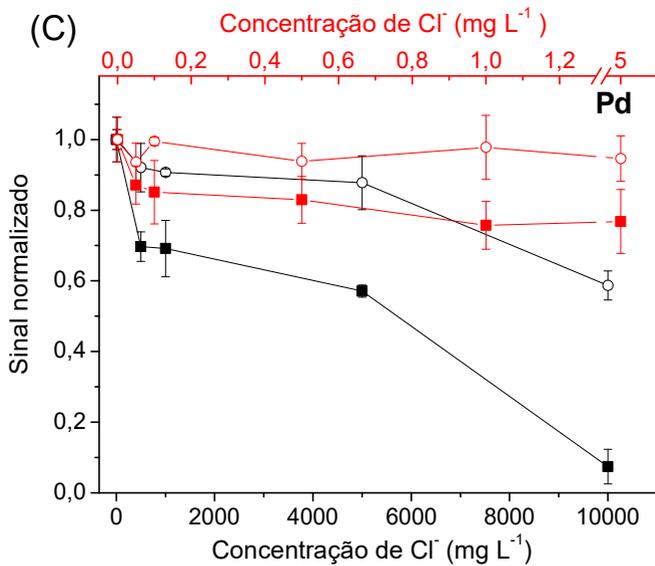
As intensidades de sinal para o Pd e para o Tl apresentaram uma moderada melhora de até 40% com a adição de pequenas concentrações de íons nitrato ( $500\text{-}1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sendo pronunciadamente suprimida com maiores concentrações do mesmo. Não é possível oferecer uma explicação plausível para este pequeno aumento inicial na intensidade do sinal, maiores investigações seriam necessárias. No entanto, o mesmo efeito foi relatado em outros trabalhos [19, 103] e Guo *et al.* [19] propuseram que essa melhora inicial no sinal analítico poderia estar associada a mudanças na identidade das espécies formadas, isso para o Se(IV).

Um estudo similar foi realizado adicionando íons cloreto nas soluções contendo os analitos em meio de 15% v/v de ácido acético e 15% v/v de ácido fórmico, e as respostas obtidas foram expressas em termos de sinal normalizado, sendo este referente à intensidade do sinal individual em comparação com a intensidade obtida para o sinal sem íons cloreto, em cada condição. Os resultados estão presentes na Figura 15. A supressão de sinal também foi observada. Os íons cloreto, assim como íons nitrato, sofrem fotólise, e no caso dos íons cloreto, produzem radicais  $\cdot\text{Cl}$  que reagem tanto com os radicais  $\cdot\text{H}$  quanto com os  $e_{(\text{aq})}^-$  que participam da PVG, e por isso são reconhecidos como extintores de reações radiculares [108].

Figura 15. Sinais analíticos normalizados obtidos para soluções contendo  $80 \mu\text{g de L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v por PVG-ICP-MS na presença de íons cloreto (—■—HCl, —○—NaCl, —■—HCl, —○—NaCl). O eixo horizontal superior refere-s

a baixas concentrações (0-5 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até 10 g L<sup>-1</sup>).

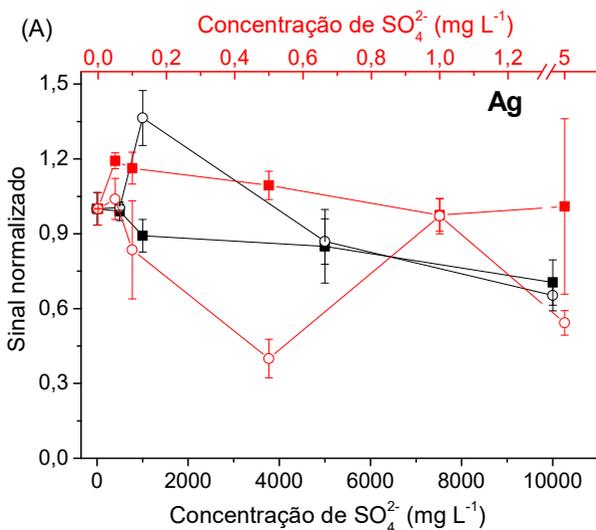


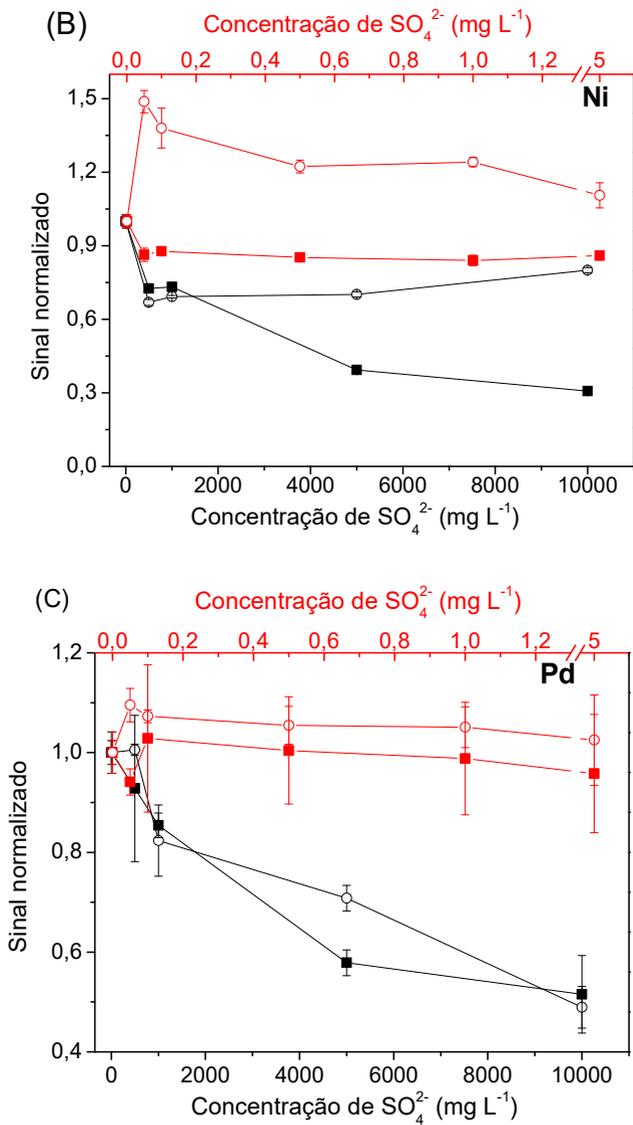


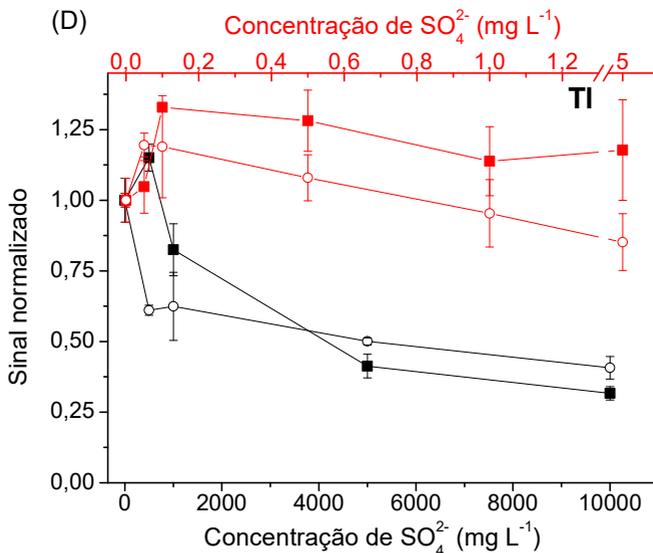
Examinando os resultados percebe-se que uma supressão mais pronunciada ocorre na geração fotoquímica de vapor do Ni quando comparado com os demais elementos investigados, e que o Pd e Tl são comparativamente pouco afetados com a presença de íons cloreto na solução.

Íons sulfato também foram investigados como potenciais interferentes para a geração fotoquímica de vapor. Para isso, foram preparadas soluções individuais de Ag, Ni, Pd e Tl contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  mais ácidos acético e fórmico 15% v/v cada (Figura 16).

Figura 16. Sinais analíticos normalizados obtidos para  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético e fórmico a 15% v/v cada, por PVG-ICP-MS na presença íons sulfato ( $\blacksquare$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\circ$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\blacksquare$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\circ$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). O eixo horizontal superior refere-se a baixas concentrações ( $0\text{-}5 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até  $10 \text{ g L}^{-1}$ ).







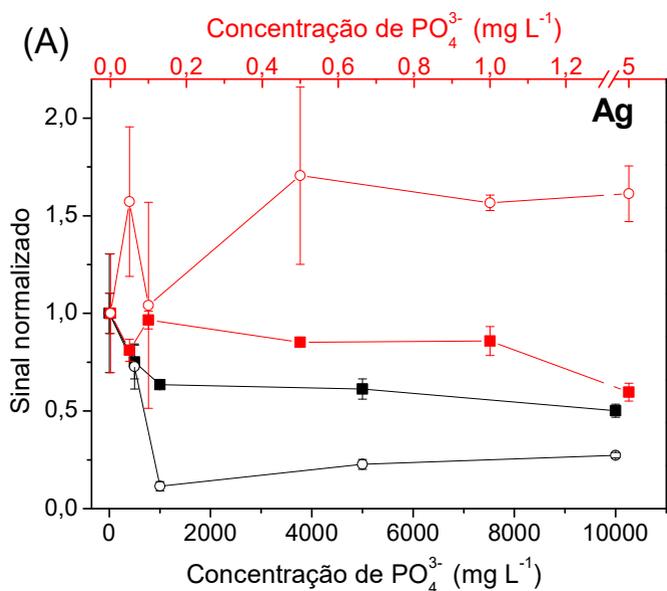
Percebe-se que os íons sulfato, tanto os oriundos do ácido quanto do sal, apresentam o comportamento de inibidores da PVG, prejudicando a geração fotoquímica de vapor dos analitos estudados. Supõe-se que assim como para os íons nitrato, as propriedades oxidantes dos íons altamente oxigenados possam levar à ineficiência da PVG devido a reações paralelas entre o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  e os radicais formados pelo processo fotoquímico [21]. Entretanto a supressão causada por íons sulfato foi menor do que a supressão decorrente da presença de íons nitrato e cloreto, sendo que essa pequena diferença nas intensidades de supressão pode estar relacionada com o comportamento redox dessas espécies. Nota-se também, que quando adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em concentrações de 0,05 à  $5 \text{ mg L}^{-1}$  houve uma elevação na intensidade do sinal para Ni, com um acréscimo de até 49% em relação ao sinal sem a presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

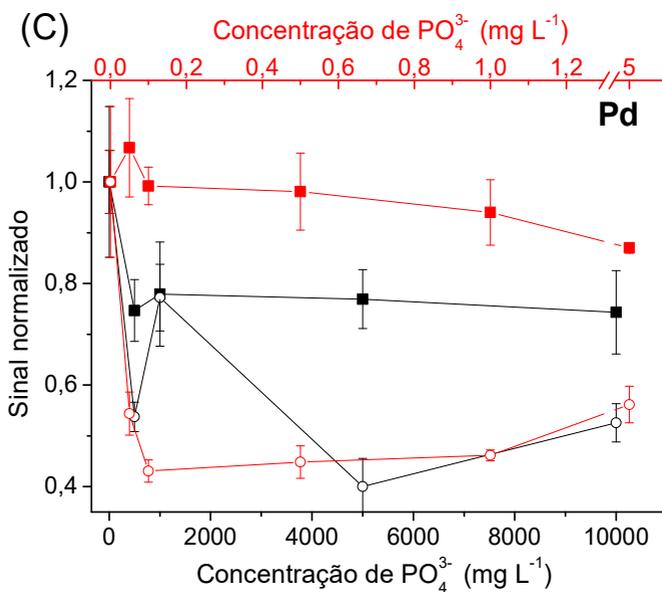
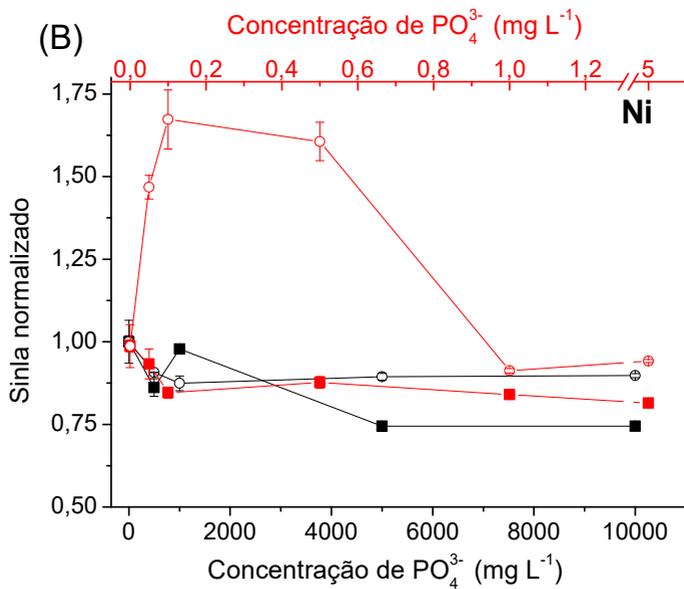
O mesmo estudo foi realizado na presença de íons fosfato, Figura 17, que assim como os ânions anteriores também se mostra como potencial interferente de reações fotoquímicas. Porém, ao comparar os efeitos causados pelo íon fosfato e os causados pelos íons anteriormente citados, nitrato, cloreto e sulfato, percebe-se que o efeito de supressão foi mais atenuado, encontrando até elevações nos sinais analíticos, como no caso do níquel que foi mais expressivo, comportamento este que

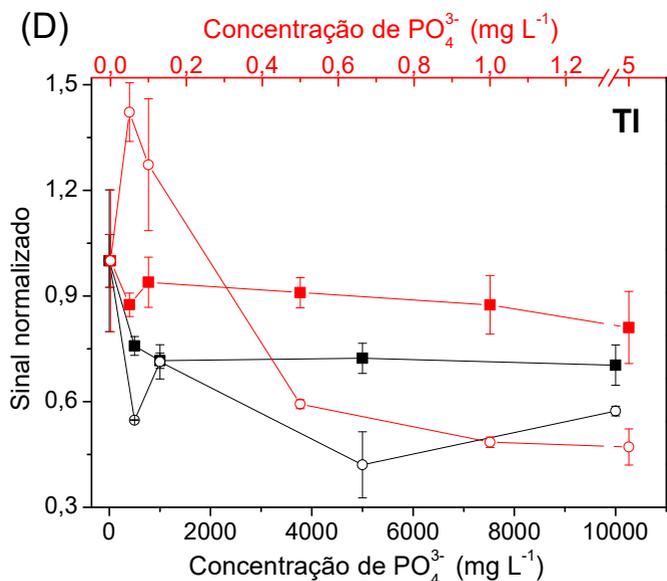
pode ser em decorrência de seu baixo potencial padrão de redução em comparação aos ânions anteriores.

Considerando que os íons de nitrato podem ser facilmente reduzidos aos íons nitrito ou ao óxido nítrico, sendo que, os potenciais redox associados à conversão de ânions de sulfato e fosfato em seus respectivos pares reduzidos são significativamente maiores, sugerindo que uma transformação foi menos provável nas condições adotadas neste trabalho. Assim, os efeitos de aumento e/ou supressão associados aos íons de sulfato e fosfato estão possivelmente relacionados à formação de compostos dos analitos na fase condensada, que alteram a dinâmica das reações entre íons do analito e o radical que são gerados em solução. No entanto, esta discussão é principalmente especulativa e dados adicionais seriam necessários para esclarecer mais essas questões.

Figura 17. Sinais analíticos normalizados obtidos para soluções contendo  $80 \mu\text{g de L}^{-1}$  de Ag (A), Ni (B), Pd (C) e Tl (D) em meio de ácido acético a 15% v/v e ácido fórmico a 15% v/v por PVG-ICP-MS na presença de íons fosfato ( $\blacksquare$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\circ$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\blacksquare$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\circ$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). O eixo horizontal superior refere-se a baixas concentrações ( $0\text{-}5 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto que o eixo inferior refere-se a altas concentrações (até  $10 \text{ g L}^{-1}$ ).







Outros trabalhos mostram a eficiência da geração fotoquímica de vapor quando estão presentes no meio ácidos inorgânicos empregados constantemente no processo de conservação e preparação das amostras, por exemplo,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [22, 99, 109]. Frequentemente, o efeito observado é a supressão do sinal analítico, fato atribuído à redução na população de radicais reativos resultando em diminuição ou inibição da formação de espécies voláteis dos analitos.

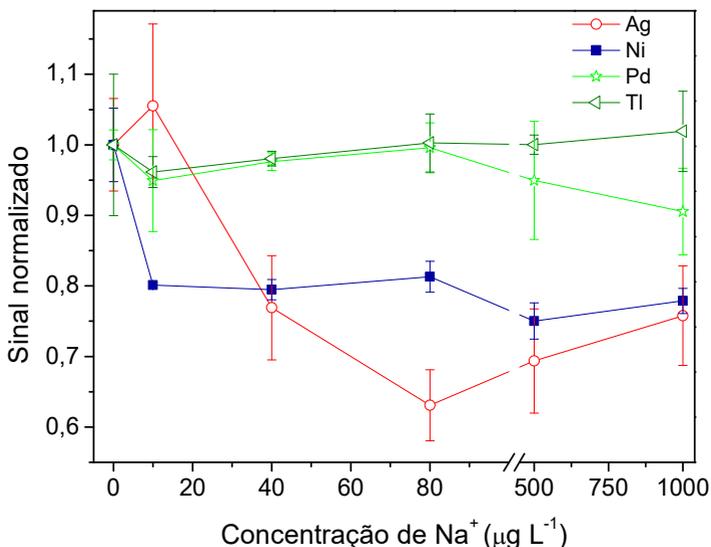
Logo, não é apropriado que as amostras sejam acidificadas com estes ácidos inorgânicos para a aplicação da PVG. Por isso é necessário que sejam avaliados e desenvolvidos processos de preparo de amostras diferenciados. Este fato dificulta a aplicação da PVG para uma gama de amostras, principalmente amostras sólidas.

#### 5.4.2. Efeito de espécies catiônicas

Além das interferências causadas por ânions, a eficiência do processo de PVG também pode ser influenciado pela presença de cátions. Por isso, foi investigada a influência no sinal analítico para Ag, Ni, Pd e TI de uma série de espécies metálicas adicionadas em solução. Para tal, soluções individuais dos analitos foram preparadas em meio de ácido acético e ácido fórmico ambos em concentrações de 15% v/v.

Os resultados obtidos para a investigação acerca da presença de íons  $\text{Na}^+$  estão dispostos na Figura 18, na qual o sinal analítico para cada experimento foi normalizado em relação ao sinal obtido para uma solução isenta de  $\text{Na}^+$ .

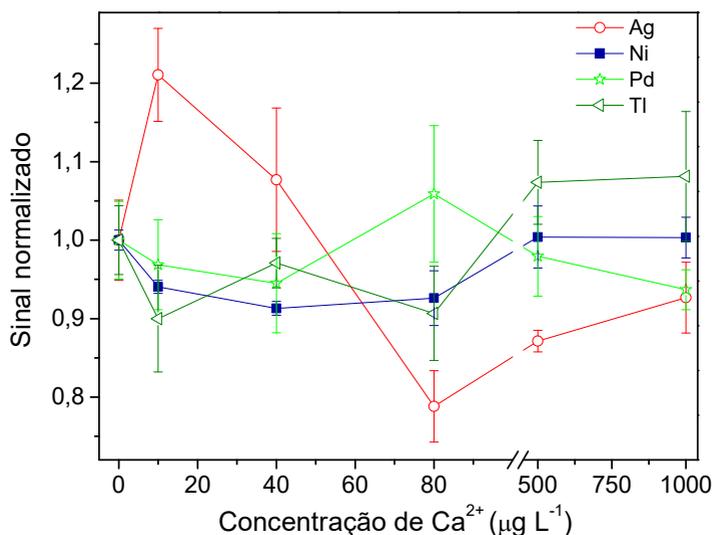
Figura 18. Sinais analíticos obtidos para soluções contendo  $80 \mu\text{g de L}^{-1}$  de Ag, Ni, Pd e Tl em ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico, preparadas individualmente, por PVG-ICP-MS na presença de  $\text{Na}^+$ .



Os íons  $\text{Na}^+$  na solução não influenciaram a geração fotoquímica de vapor de Pd e Tl, porém para Ag, quando a concentração de  $\text{Na}^+$  atingiu  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , houve uma redução de 40% da intensidade do sinal. Uma diminuição, porém menos pronunciada, foi observada no sinal para Ni, com uma queda de 20% na intensidade do sinal com a adição de  $\text{Na}^+$ . Porém, com o aumento sucessivo da concentração do concomitante não houve variação significativa.

Também foi observada a influência da presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  na solução contendo o analito (Ag, Ni, Pd e Tl) em meio de ácido acético e ácido fórmico 15% v/v cada. Os resultados estão apresentados em termos de sinais normalizados, nos quais o sinal analítico para cada experimento foi relacionado com o sinal obtido para uma solução isenta de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 19).

Figura 19. Sinais analíticos obtidos para soluções contendo 80  $\mu\text{g}$  de L-1 de Ag, Ni, Pd e Tl em ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico, preparadas individualmente, por PVG-ICP-MS na presença de  $\text{Ca}^{2+}$ .



Observando a Figura 19 constata-se que os sinais observados para Ni, Pd e Tl não foram influenciados significativamente pela presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  na solução analisada. Porém, o sinal obtido para Ag teve um leve aumento quando adicionadas pequenas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ , seguida de um ligeiro decréscimo quando adicionado 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  do concomitante.

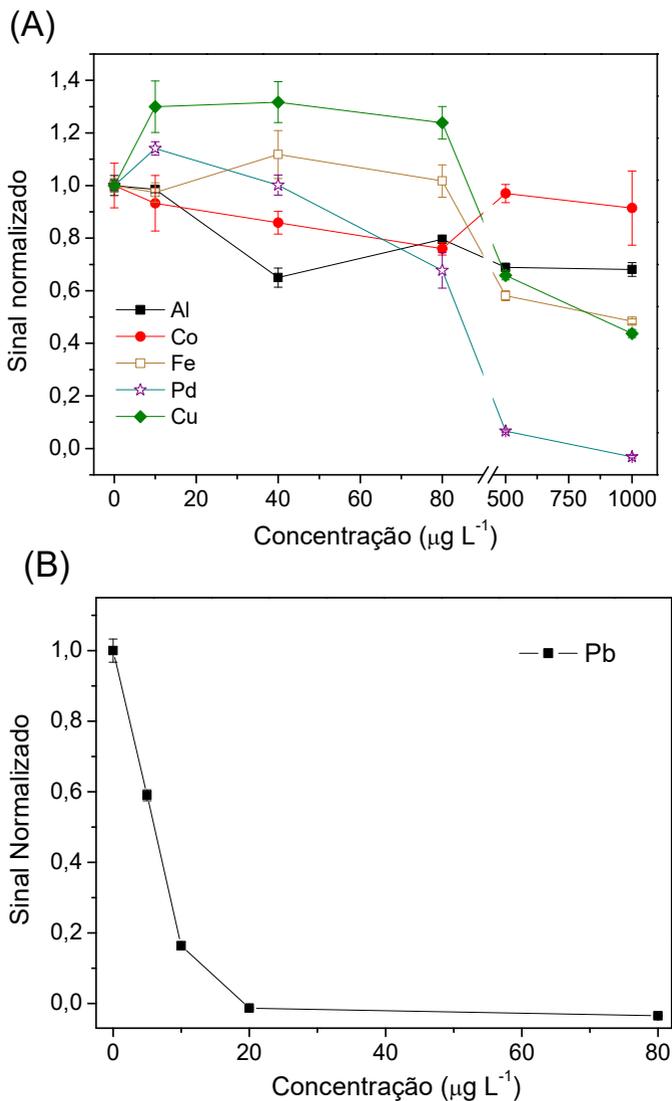
Também foi realizada uma investigação em relação à eficiência da PVG exclusivamente para o Ni quando cátions de metais de transição estavam presentes em solução. Este estudo foi desenvolvido apenas para o Ni devido à maior estabilidade do sinal analítico quando associado à PVG, além da viabilidade de quantificação deste analito.

Neste estudo foi adicionado de forma individual concentrações variadas de Al, Co, Cu, Fe, Pb e Pd em soluções cuja concentração de Ni foi fixada em 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  em meio dos ácidos acético e fórmico com concentrações de 15% v/v cada.

Os resultados obtidos quando adicionados Co, Cu, Fe e Pd estão dispostos na Figura 20 (A) e os resultados pertinentes a adição de Pb estão representados na Figura 20 (B). Os sinais adquiridos neste estudo foram expressos em termos de sinais normalizados, nos quais o sinal

gerado para cada experimento foi relacionado ao sinal obtido para uma solução isenta dos cátions investigados como possíveis interferentes.

Figura 20. Sinais analíticos obtidos para  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni em meio de ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico por PVG-ICP-MS: (A) na presença de diferentes concomitantes,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ; (B) na presença de  $\text{Pb}^{2+}$ .



As soluções estoque ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Spex) dos cátions contêm  $\text{HNO}_3$  e, para o desenvolvimento deste estudo, foi necessário assegurar que a concentração de íon nitrato em solução não excederia  $40 \text{ mg L}^{-1}$ . Portanto, os efeitos observados podem conter influenciada presença de íons nitrato. De qualquer forma, diferenças significativas puderam ser observadas para cátions distintos, o que permite que essa discussão seja estabelecida.

A adição dos cátions permitiu observar alterações na eficiência da PVG para Ni. Os maiores decréscimos para o sinal do analito se deram na presença de Fe, Pd, Cu e Pb, sendo que com a adição deste último a supressão do sinal foi intensa. Com a adição de apenas  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb, houve prejuízo à eficiência da PVG para Ni de forma pronunciada, causando a redução pela metade da intensidade de sinal, como pode ser observado na Figura 20 (B). Em contrapartida, alguns autores [95,110] mencionaram que a presença de  $\text{Ni}^{2+}$  melhorou consideravelmente a PVG de Pb. Uma explicação adotada por Gao e colaboradores [110] é que a PVG de Pb pode sofrer processos paralelos como consequência de reações de transferência de carga, auxiliadas pela presença de  $\text{Ni}^{2+}$ . Portanto, possivelmente essas reações de transferência de carga que acaso estejam acontecendo prejudicaram a eficiência da geração de espécies voláteis de Ni para então melhorar a eficiência da PVG do Pb.

Observando a Figura 20 (A) percebe-se que o Pd em concentrações acima de  $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  suprime a formação de espécies voláteis de Ni. No entanto, quando são adicionadas concentrações de  $10$  à  $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu ocorre um ganho de até 30% na intensidade de sinal do analito. Este fato também foi constatado por Zheng e coautores [99], que demonstraram que a eficiência da geração de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aumentou na presença de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo que na presença de  $500 \text{ ng mL}^{-1}$  de cobre houve um aumento de três vezes no sinal de níquel. Entretanto, ao contrário do que foi exposto por Zheng [99], a adição de Co não aumentou a eficiência da PVG para Ni e percebe-se que pouco foi alterada a geração de vapor de espécies do analito, fato que coincide com o mencionado por BÜYÜKPDNAR et al [93] em seu estudo sobre a influência da presença de Co sobre a PVG de Ni. Deve-se considerar que os trabalhos mencionados foram realizados em condições experimentais diferentes do proposto por este.

Com o acréscimo de Al em concentrações crescentes ocorreu uma leve supressão no sinal de Ni. Porém, quando adicionadas concentrações crescentes de Fe na solução de  $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni em meio de ácido acético e ácido fórmico 15% v/v cada, foi observada pequena variação na intensidade de sinal do analito (variações de até 10%) em

concentrações até  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ . Em concentrações superiores, a queda do sinal foi acentuada, contrastando com o que foi verificado por Zheng e coautores [99]. Uma possível explicação para a brusca queda no sinal analítico para Ni, ou seja, para a redução na eficiência da PVG do mesmo, deve-se ao fato de que o Fe também reage à temperatura ambiente com o CO gerado a partir da decomposição fotoquímica dos ácidos orgânicos utilizados, ocorrendo assim competição pelo CO, evento que possivelmente ocasiona a redução na população das espécies voláteis de níquel,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  [111]. Apoiado nos resultados acima, pode-se deduzir que o método proposto encontra dificuldades quando se trata da análise de amostras com matrizes complexas devido as várias interferências de alguns íons coexistentes.

## 5.5. AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADORES FOTOQUÍMICOS

Um estudo referente ao uso de nanopartículas de dióxido de titânio como catalisador fotoquímico foi realizado. Foram avaliadas três estruturas cristalinas das nanopartículas de titânio: a  $\text{TiO}_2$  (relação entre as fases anatase e rutilo de cerca de 80% e 20%, respectivamente),  $\text{TiO}_2$ -anatase, e a  $\text{TiO}_2$  modificada com Ca ( $\text{CaTiO}_2$ ).

Devido a problemas de possíveis impregnações no sistema PVG, principalmente no capilar de quartzo posicionado sobre a lâmpada UV, o sistema foi modificado para um processo em batelada, no qual a solução passou a ser introduzida em um erlenmeyer de 100 mL vedado com rolha de borracha com dois orifícios, um para entrar o gás de arraste, no caso o argônio, numa vazão de  $1,02 \text{ Lmin}^{-1}$ , e outro para saída das espécies voláteis geradas pelo processo de PVG, sendo conduzidas para o ICP-MS, pelo fluxo de Ar. O volume inserido de solução foi de 1,0mL, o tempo de exposição à radiação UV foi de 20 minutos e a potência de RF usada foi de 1100 W. A Figura 21 mostra o sistema utilizado.

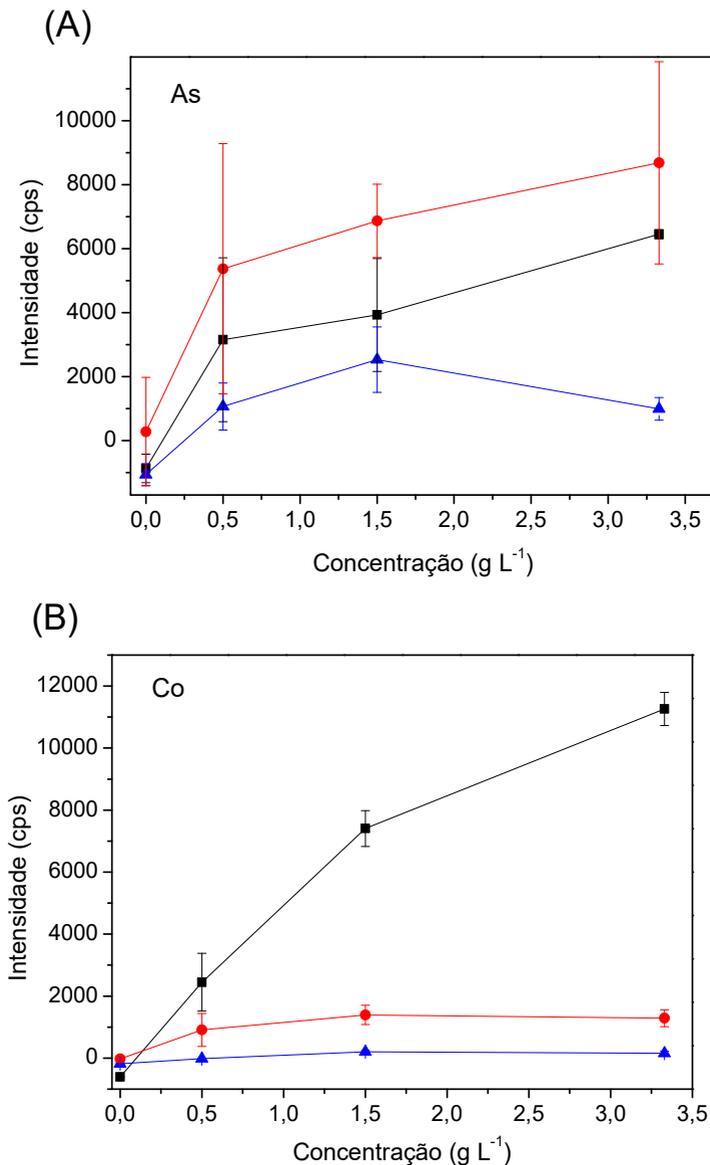
Figura 21. Imagem ilustrativa do sistema de PVG construído em laboratório.

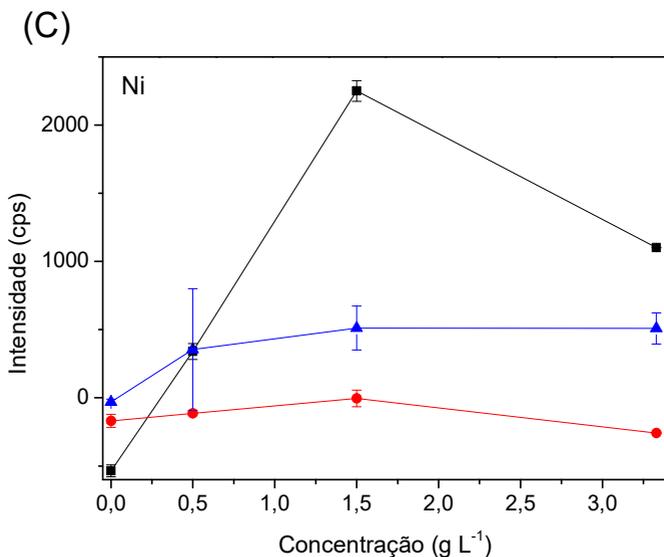


Para a condução dos experimentos, soluções contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito em meio de 15% v/v de ácido acético e 15% v/v de ácido fórmico mais  $2 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  foram preparadas e quantidades crescentes de nanopartículas de dióxido de titânio foram adicionadas em forma de suspensão ( $0\text{-}3,3 \text{ g L}^{-1}$ ) para então promover sua exposição à radiação UV. O  $\text{HNO}_3$  foi adicionado devido ao seu potencial supressor da PVG, logo, as intensidades dos sinais analíticos serão prejudicados. A intenção é de verificar se os fotocatalisadores podem amenizar os efeitos causados pela presença de  $\text{HNO}_3$  na solução. Neste estudo foram obtidos resultados satisfatórios apenas para os analitos As, Co e Ni, os outros analitos estudados não apresentaram melhora em seus sinais com a adição dos fotocatalisadores investigados.

Na Figura 22 estão representados os resultados obtidos neste estudo. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas, e a resposta gerada em cada nova condição foi corrigida pela solução do “branco”.

Figura 22. Sinais analíticos obtidos para solução de  $80 \mu\text{g de L}^{-1}$  de As (A), Co (B) e Ni (C) em meio de ácido acético 15% v/v e 15% v/v de ácido fórmico e  $2\text{g L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  por PVG-ICP-MS na presença de a  $\text{TiO}_2$  anatase/rutlo ( $\blacksquare$ ),  $\text{TiO}_2$ -anatase ( $\bullet$ ), e  $\text{CaTiO}_2$  ( $\blacktriangle$ ).





Examinando os resultados, foi notável que houve um bom ganho em termos de intensidade para o Co quando aplicadas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase/rutilo, os sinais para As também mostraram melhoras quando utilizada esta estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>, porém foi mais significativa com o uso da TiO<sub>2</sub>-anatase. Já para o Ni, houve acréscimo do sinal com a utilização do TiO<sub>2</sub> anatase/rutilo como fotocatalisador.

Apesar de ter se mostrado eficiente para a geração fotoquímica de vapor principalmente de As e Co na presença de íons nitrato, seria necessário a modificação no sistema de PVG para tornar o uso das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> viável, de modo a melhorar a eficiência de geração de vapor e aumentar sua frequência analítica sem causar danos no sistema, como no caso da impregnação das paredes do capilar de quartzo por nano-TiO<sub>2</sub>.

## 5.6. AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CALIBRAÇÃO

A calibração é normalmente complexa em métodos envolvendo PVG, uma vez que a presença de concomitantes afeta a eficácia da geração fotoquímica de vapor dos analitos. Para amostras complexas, a possibilidade de encontrar obstáculos no processo de calibração é ainda maior, em decorrência da dificuldade de combinar os padrões de calibração com os constituintes da amostra, fato que muitas vezes

inviabiliza a utilização da calibração externa. Essa dificuldade foi encontrada para a determinação dos analitos nas amostras lixiviadas de borra oleosa por PVG-ICP-MS.

Na pretensão de determinar Ag, As, Co, Ni, Pd e Tl, foram avaliadas as técnicas de calibração externa e por adição de analito. Também foi utilizada a diluição isotópica como técnicas de calibração para o Ni.

As calibrações foram realizadas utilizando as condições otimizadas, 150 s de tempo de exposição à radiação UV, 25% v/v de ácido acético e 25% v/v ácido fórmico (para As, Co e Ni), e ácido acético e ácido fórmico 10% v/v cada (para Ag, Pd e Tl), vazão do gás de arraste de  $0,8 \text{ L min}^{-1}$ .

Para Ag, As, Pd e Tl, não foi possível realizar os procedimentos de calibração por adição de padrão, nem mesmo por padrões aquosos (calibração externa) devido à falta de linearidade e à instabilidade do sinal refletida na precisão insatisfatória entre as medidas.

Os estudos de calibração envolvendo Co mostraram que as sensibilidades obtidas usando calibração por adição de analito tanto para a amostra lixiviada em pH 2,88 quanto para a amostra lixiviada em pH 4,93 foram maiores do que a sensibilidade observada na calibração externa. A calibração por adição de analito realizada na amostra lixiviada em pH 4,93 resultou em uma sensibilidade quase cinco vezes maior do que a mesma calibração realizada para as amostras lixiviadas em pH 2,88. Essas diferenças nas inclinações das curvas de calibração podem ser devidas ao efeito de matriz, já que algum concomitante pode estar influenciando a geração fotoquímica do Co de forma positiva. As Figuras 23 e 24 mostram as curvas obtidas para o Co, pelo método da adição de padrão e por padrões aquosos.

Figura 23. Curvas de calibração para Co obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 2,88 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas.

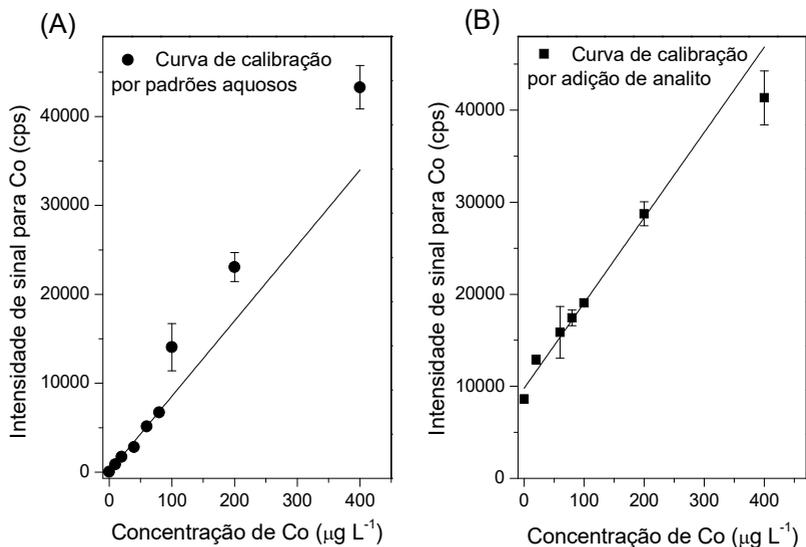
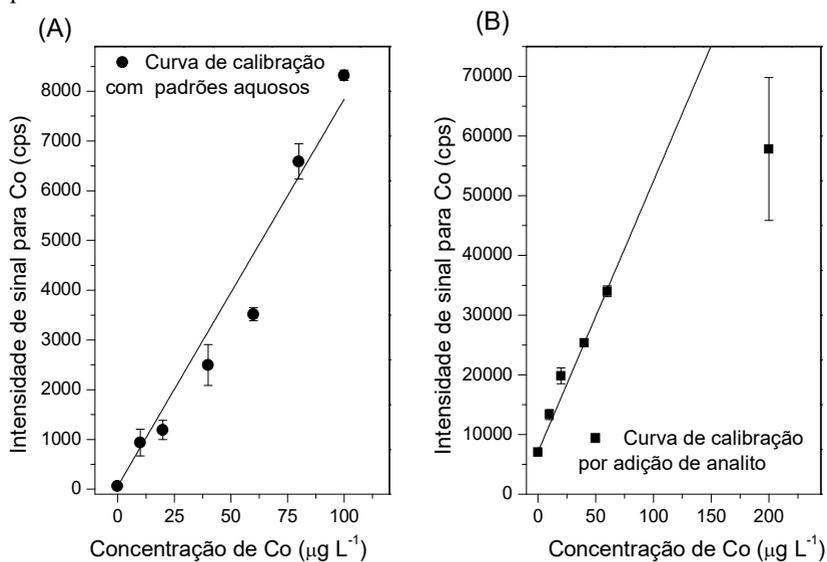


Figura 24. Curvas de calibração para Co obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 4,93 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas.



Para Ni, não foi possível realizar a calibração por adição de analito, pois não forneceu a linearidade necessária, conforme apresentado nas Figuras 23 (B) e 24 (B). É provável que isso ocorra devido à presença de interferentes na amostra, como, por exemplo, o Pb, que encontra-se presente nas amostras lixiviadas com concentrações superiores a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras lixiviadas. Já a calibração utilizando padrões aquosos resultou em um coeficiente de correlação linear aceitável ( $R > 0,99$ ), Figuras 25 (A) e 26 (A).

Figura 25. Curvas de calibração para Ni obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixiviadas em pH 2,88 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas.

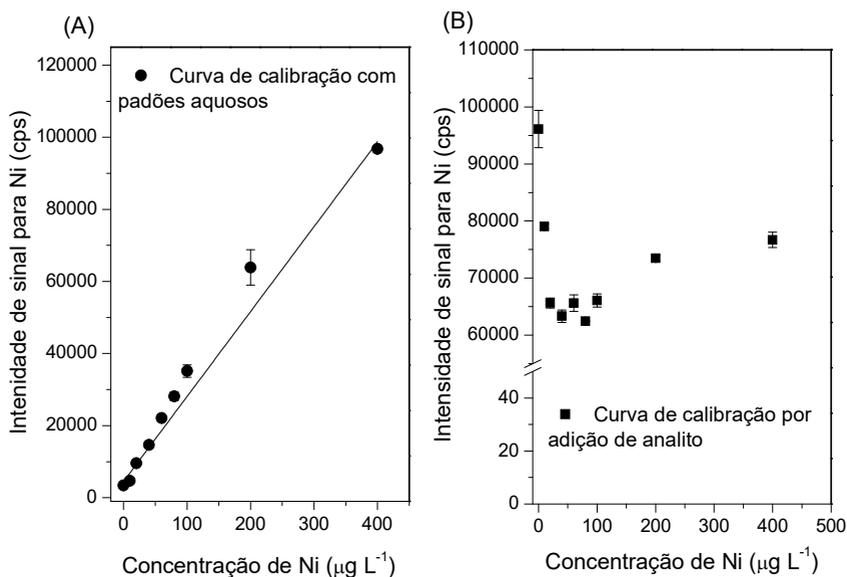
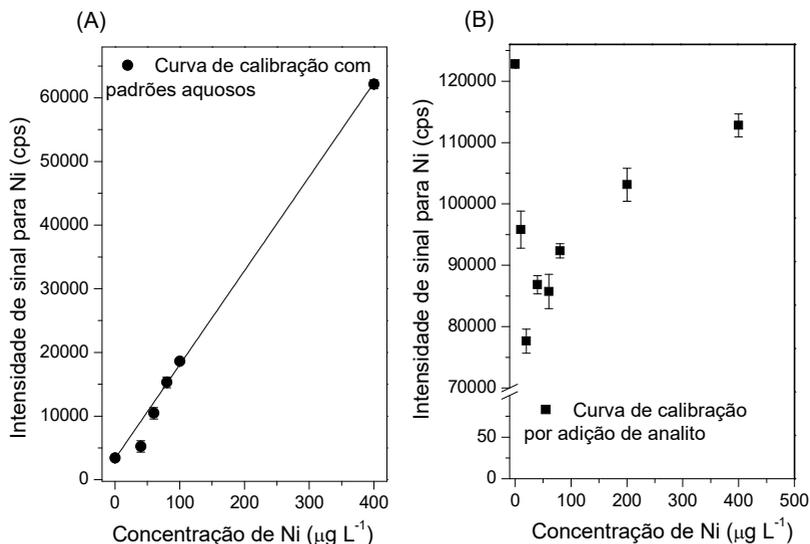


Figura 26. Curvas de calibração para Ni obtidas por PVG-ICP-MS, (A) utilizando padrões inorgânicos em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v, e (B) curvas por adição de analito em amostras lixivadas em pH 4,93 de borra oleosa em meio de ácido acético 25% v/v e ácido fórmico 25% v/v. As barras de erro representam o desvio padrão com base em medidas triplicadas.



## 5.7. PARÂMETROS DE DESEMPENHO ANALÍTICO E APLICAÇÃO ANALÍTICA

Os valores de parâmetros de desempenho do método para determinação de Co são mostrados na Tabela 2 e para determinação de Ni na Tabela 3. Valores de LOD e LOQ foram calculados, sendo o LOD estipulado como três vezes o desvio padrão de dez medidas o branco dividido pela sensibilidade da curva de calibração e considerando a diluição das amostras, isso quando usado os métodos de calibração com padrões externos e por adição de analito.

Tabela 2. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Co em amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS; calibração com adição de analito.

Parâmetros	Curvas de calibração		
	Padrões aquosos	Adição de analito para amostras lixiviadas em pH 2,88.	Adição de analito para amostras lixiviadas em pH 4,93.
Coefficiente angular ( $L \mu g^{-1}$ )	84,8	92,7	453,7
Coefficiente de correção ( $R^2$ )	0,9998	0,971	0,9847
LOD ( $\mu g L^{-1}$ )	0,1	0,8	1
LOQ ( $\mu g L^{-1}$ )	0,4	3	3

Tabela 3. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Ni em amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS; calibração com padrões aquosos.

Parâmetros	Calibração com padrões aquosos
Coefficiente angular ( $L \mu g^{-1}$ )	235,691
Coefficiente de correção múltipla ( $R^2$ )	0,9955
LOD ( $\mu g L^{-1}$ )	1
LOQ ( $\mu g L^{-1}$ )	3

Com o intuito de verificar a exatidão do método proposto por PVG-ICP-MS, as amostras lixiviadas de borra oleosa também foram analisadas por ICP-MS com a introdução da amostra efetuada por nebulização pneumática convencional. Os valores de sensibilidade da curva, linearidade e limites de detecção e quantificação, estão mostrados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Ni e Co em amostras lixiviadas de borra oleosa por PN-ICP-MS; calibração externa.

Parâmetros	Curva de calibração externa	
	Co	Ni
Coefficiente angular ( $L \mu g^{-1}$ )	8132,23	1816,72
Coefficiente de correção ( $R^2$ )	0,9995	0,9997
LOD ( $\mu g L^{-1}$ )	0,1	0,5
LOQ ( $\mu g L^{-1}$ )	0,3	2

Os dados das Tabelas anteriores mostram que os valores dos limites de quantificação e detecção não são demasiadamente discrepantes quando comparados com o método de PN-ICP-MS, indicando que melhoras devem ser realizadas no processo de PVG, incluindo até mudanças no fotorreator, com o objetivo de alcançar maiores sensibilidades. É interessante destacar que os coeficientes angulares apresentam significativas diferenças quando se compara a PN-ICP-MS com a PVG-ICP-MS, porém os limites de detecção e quantificação não são tão distintos. Isso deve-se ao fato de que para a análise por PN-ICP-MS é necessária a diluição significativa das amostras.

A exatidão do método proposto por PVG-ICP-MS também foi verificada por meio de testes de adição e recuperação para as amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93, nas quais concentrações de 20, 80 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co e Ni foram adicionados em separado nas amostras. Os valores obtidos para as recuperações e seus desvios para a amostra lixiviada estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagens de recuperação obtidos pelo estudo de adição e recuperação, utilizando a técnica de calibração com padrões aquosos, para as amostras de borra lixiviadas em pH 2,88 e 4,93, com concentrações do analito de 20, 80 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Analito	Amostra	Concentração adicionada $\mu\text{g L}^{-1}$		
		20	80	200
Co	Borra oleosa lixiviada em pH 2,88	-835% $\pm$ 20	-31% $\pm$ 7	102% $\pm$ 9
	Borra oleosa lixiviada em pH 4,93	429% $\pm$ 4	209% $\pm$ 55	119% $\pm$ 10
Ni	Borra oleosa lixiviada em pH 2,88	859% $\pm$ 59	224% $\pm$ 5	113% $\pm$ 9
	Borra oleosa lixiviada em pH 4,93	281% $\pm$ 5	85% $\pm$ 27	86% $\pm$ 5

Observando a Tabela 5 conclui-se que não foram obtidos bons resultados de recuperação quando adicionado concentrações de 20 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ , porém, quando é realizado o mesmo estudo, mas com concentrações maiores, no caso 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , os valores de recuperação se tornam aceitáveis, maiores do que 86% e inferiores a 119%. Isso mostra que talvez para concentrações maiores as análises dos extratos lixiviados de borra oleosa utilizando PVG-ICP-MS sejam viáveis. Porém, de forma geral, os testes de recuperação usando lixiviados de borra oleosa obtidos a pH 2,88 ou 4,93 foram provados sem sucesso, conforme esperado. De

acordo com o que foi discutido anteriormente, ânions e cátions concomitantes, também extraídos no processo de lixiviação da borra oleosa, podem exercer uma influência significativa na sensibilidade analítica do Co e do Ni. Logo, o comportamento para o analito deve ser notavelmente distinto entre os extratos lixiviados da amostra e os padrões aquosos, o que implica no fato de que uma técnica alternativa de calibração de amostra deve fornecer resultados mais exatos.

Os resultados da análise dos extratos lixiviados de borra oleosa para a determinação de Co estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de Co em extratos lixiviados da amostra de borra oleosa por PVG-ICPMS e ICP-MS com nebulização pneumática; (média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%; n = 3).

		<b>PN-ICP-MS</b>	<b>PVG- ICP-MS Curva de calibração externa</b>	<b>PVG –ICP-MS Curva de calibração por adição de analito</b>
		$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$
Amostra de borra oleosa lixiviada em pH 2,88	Rep 1	133,4 $\pm$ 0,6	1331,7 $\pm$ 58,6	1187,5 $\pm$ 140,2
	Rep 2	202,3 $\pm$ 3,5	855,4 $\pm$ 123,6	2313,5 $\pm$ 1361,0
	Rep 3	166,9 $\pm$ 9,6	835,9 $\pm$ 74,6	1054,7 $\pm$ 134,4
Amostra de borra oleosa lixiviada em pH 4,93	Rep 1	156,3 $\pm$ 4,3	454,9 $\pm$ 41,5	959,7 $\pm$ 28,5
	Rep 2	148,4 $\pm$ 2,6	415,4 $\pm$ 123,3	187,6 $\pm$ 10,1
	Rep 3	147,5 $\pm$ 2,6	533,0 $\pm$ 72,3	159,5 $\pm$ 4,7

Avaliando os resultados dispostos na Tabela 6, é notável que os valores relacionados à quantificação de Co pela técnica de PVG auxiliada pelo método de calibração por adição de analito são discrepantes dos valores encontrados para a mesma técnica, porém com a calibração externa, assim como as duas geraram resultados com diferenças significativas quando comparados com os obtidos pela técnica de PN-ICP-MS utilizando calibração externa, ou seja, não houve concordância entre os resultados. Portanto, a quantificação de cobalto em extratos lixiviados a pH 2,88 e 4,93 de borra oleosa utilizando a

técnica de PVG-ICP-MS foram inconclusivos, havendo necessidade de aperfeiçoamentos para alcançar êxito com a técnica proposta.

Frequentemente, para a técnica de PVG, a técnica de calibração adotada é a adição de analito, visto que as influências observadas no sinal analítico (supressão ou melhoramento) são decorrentes de componentes presentes na matriz da amostra e este método de calibração pode compensar esses inconvenientes. Todavia, para o Ni, as tentativas de realizar a calibração por adição de analito foram frustradas, pois não foi possível obter linearidade nos gráficos de calibração obtidos a partir de extratos lixiviados de borras oleosas com quantidades conhecidas de Ni, conforme visto anteriormente nas Figuras 25(B) e 26 (B). Apesar da calibração externa ter resultado em uma curva de linearidade aceitável, quando verificada a exatidão do método proposto por meio de testes de adição e recuperação, não foram obtidas boas recuperações de modo geral, conforme mostrado anteriormente na Tabela 5. Portanto a aplicação desse método de calibração não é viável devido insuficiência da exatidão.

Devido às dificuldades detectadas quando utilizadas as técnicas de calibração mais usuais recorreu-se à calibração por diluição isotópica (ID) para realizar a quantificação de Ni. A diluição isotópica é considerada a técnica de calibração que produz resultados mais precisos e exatos pelo ICP-MS, desde que ocorra um equilíbrio entre o isótopo enriquecido adicionado e o isótopo na amostra. Este método baseia-se na medida da mudança da razão das intensidades do sinal para dois isótopos selecionados de um elemento de interesse, após a adição de uma quantidade conhecida (“*spike*”) de um isótopo enriquecido e estável do elemento que deve ser determinado. A medida permite o cálculo da concentração do analito na amostra e é aplicado para qualquer elemento que tenha dois isótopos estáveis. Pela medida da razão alterada entre os dois isótopos é possível calcular a concentração do analito na amostra original [15]. A calibração por diluição isotópica foi realizada apenas para Ni devido à ausência de padrões isotópicos dos analitos Ag, Pd e Tl, e o fato de que os analitos As e Co são monoisotópicos.

Para a análise usando a calibração por ID foram monitorados os isótopos  $^{61}\text{Ni}$  e  $^{62}\text{Ni}$ , sendo o  $^{62}\text{Ni}$  o isótopo de referência e o  $^{61}\text{Ni}$  o isótopo enriquecido. Para estabelecer uma comparação, as amostras foram analisadas através do uso do ICP-MS juntamente com a nebulização pneumática como introdução de amostras e empregada a calibração com padrões externos e calibração por ID.

Foram utilizados para determinar o desempenho analítico do sistema os limites de detecção e quantificação e a precisão. Para as amostras de lodo oleoso lixiviadas em pH 2,88 utilizando PVG-ICP-MS com introdução da amostra de modo segmentado (1,0 mL), os valores de LOD e LOQ obtidos foram 5 e 15  $\mu\text{gL}^{-1}$  respectivamente, com RSD na faixa de 1,9-4,6%. Para as mesmas amostras lixiviadas em pH 4,93, o LOD e o LOQ foram calculados como 40 e 125  $\mu\text{gL}^{-1}$  com RSD variando de 4,0-8,5%. A fim de comparação, foram realizadas determinações de Ni nas amostras estudadas por meio da nebulização pneumática (PN) para introdução das amostras no ICP-MS. Logo, o LOD e o LOQ obtidos foram de 0,5 e 2  $\mu\text{gL}^{-1}$  respectivamente, tendo valores de RSD entre 0,8-1,2%, isso para PN-ICP-MS empregando o método de calibração com padrões aquosos (calibração externa). Porém, quando utilizada a nebulização pneumática aliada à calibração por ID, os valores alcançados de LOD e LOQ foram 0,1 e 0,4  $\mu\text{gL}^{-1}$  para amostras lixiviadas em pH 2,88, 0,3 e 0,5  $\mu\text{gL}^{-1}$  para amostras lixiviadas em pH 4,93. Os valores apresentados de LOD e LOQ foram calculados levando em consideração os fatores de diluição usados no preparo da amostra.

Percebe-se que não houve melhora nos valores de LOD e LOQ quando utilizada a PVG se comparada aos valores obtidos com PN. De fato, a técnica de PVG elevou os valores de LOD e LOQ. Isso pode ter ocorrido devido à presença de espécies que diminuíram a eficiência da geração fotoquímica de vapor do Ni, tornando a eficiência de transporte da técnica de PVG inferior à da nebulização pneumática.

Na tabela 7 estão dispostos os valores de concentração encontrados para Ni nas amostras lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 de borra oleosa usando as técnicas de PVG-ICP-MS utilizando calibração por diluição isotópica, PN-ICP-MS com o método de calibração externa e PN-ICP-MS utilizando diluição isotópica.

Tabela 7. Resultados (em mg L<sup>-1</sup>) obtidos para a determinação de Ni em amostras de borra oleosa lixiviado a pH 2,88 e 4,93 por PVG-ICP-MS ou ICP-MS com nebulização pneumática (PN) (n = 3; média ± intervalo de confiança para um nível de confiança de 95%).

pH de extração	Amostra	PVG (ID)	PN-ICP-MS <sup>a</sup>	PN-ICP-MS <sup>b</sup>
2,88	Amostra 1	1,82 ± 0,11	1,85± 0,07	1,84 ± 0,04
	Amostra 2	2,22± 0,15	2,21± 0,14	2,31± 0,04
	Amostra 3	2,31 ± 0,11	2,30± 0,11	2,02 ± 0,08
4,93	Amostra 1	1,89± 0,23	2,08± 0,29	1,71± 0,05
	Amostra 2	2,02± 0,43	2,00± 0,31	1,65± 0,03
	Amostra 3	1,80± 0,18	2,03 ± 0,26	1,61 ± 0,01

<sup>a</sup> Resultados obtidos usando calibração por ID.

<sup>b</sup> Resultados obtidos com calibração externa.

Utilizando o teste-t de comparação entre duas médias experimentais foram confrontados os resultados obtidos entre a geração fotoquímica de vapor e a nebulização pneumática. Os métodos foram comparados entre si e a hipótese nula (H<sub>0</sub>) adotada é de que as médias obtidas entre os métodos comparados são iguais. Os valores de t<sub>experimental</sub> calculados foram comparados com os valores tabelados de t. O valor de t, quando não há diferença significativa entre as variâncias (teste F), foi estabelecido levando em consideração que para cada método foram realizadas três medições que resultou a média. O número de graus de liberdade foi calculado de acordo com a fórmula n1+n2-2 obtendo então 4 graus de liberdade, logo o valor de t é 2,78 para um intervalo de confiança de 95%.

Para a replicata3 de borra oleosa lixiviada em pH 2,88 quando comparado o método utilizando ICP-MS juntamente com nebulização pneumática e curva de calibração externa com os outros métodos (ICP-MS utilizando nebulização pneumática e calibração por diluição isotópica, a PVG-ICP-MS com calibração por diluição isotópica) o valor experimental de t foi maior do que o valor de t<sub>crítico</sub> de 2,78; logo, a diferença entre os resultados comparados foi significativa no nível de 5% e a hipótese nula é rejeitada. O mesmo se aplica quando comparada a técnica de ICP-MS com nebulização pneumática utilizando a técnica de calibração por padrões externos com a mesma técnica usando a calibração por diluição isotópica para a replicata 2 da amostra de borra oleosa lixiviada em pH 4,93.

Para as outras comparações entre os resultados dos métodos, o valor de  $t_{\text{experimental}}$  foi menor que o valor de  $t_{\text{crítico}}$ ; logo, não há diferença significativa entre os resultados e a hipótese nula é mantida.

Como pode ser observado foi obtida boa concordância estatística entre os resultados decorrentes do método de PVG-ICP-MS para a determinação de Ni utilizando calibração por ID e aqueles oriundos da análise por ICP-MS com nebulização pneumática, o que atesta a boa exatidão do método. A quantificação de Ni nas amostras lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 de borra oleosa utilizando PVG-ICP-MS só foi possível com a utilização da técnica de calibração por ID, indicando que há efeito de matriz devido à natureza complexa da amostra.



## 6. CONCLUSÕES

A utilização da PVG junto ao ICP-MS mostrou-se viável para a determinação de Ni em amostras de borra oleosa lixiviadas quando utilizada a calibração por diluição isotópica. Para Ag, As, Co, Pd e Tl mais investigações devem ser realizadas para obter êxito nas determinações. De modo geral, o processo investigado foi interessante devido ao baixo consumo de reagentes, o que reduz as possibilidades de perdas e contaminações da amostra, e também pela possibilidade de introdução de amostras complexas e com considerável carga de matéria orgânica no ICP-MS sem acarretar em prejuízos para o instrumento.

Neste trabalho apenas a quantificação de níquel foi possível, provavelmente devido à presença de constituintes na matriz da amostra que interferiram na geração de vapor de Ag, As, Co, Pd e Tl, pois não foi possível a construção de uma curva de calibração para estes elementos. Além disso, foi percebida a imprecisão no sinal analítico para Ag, Pd e Tl, possivelmente devida à instabilidade das espécies formadas na reação fotoquímica. Para Co, foi possível obter curvas de calibração utilizando padrões aquosos (calibração externa) e por adição de analito, embora os resultados obtidos tenham sido inconsistentes com os encontrados por ICP-MS com nebulização pneumática convencional (PN-ICP-MS).

A geração fotoquímica de vapor para Ni nas amostras de borra oleosa lixiviadas em pH 2,88 e 4,93 também se mostrou sensível à presença de concomitantes, dificultando o emprego de técnicas de calibração convencionais, como calibração externa e por adição de analito. No entanto, foi possível demonstrar que, em condições controladas e usando a calibração por diluição isotópica, a quantificação de Ni em amostras de composição bastante complexa, como é o caso das amostras lixiviadas de borra oleosa, pode ser realizada com boa exatidão. Logo, a calibração por diluição isotópica se mostrou como uma aliada na análise de amostras de composição variada, fornecendo bons resultados analíticos.

Em suma, pode-se afirmar que a PVG é uma técnica promissora como ferramenta analítica de introdução de amostra, porém a aplicabilidade desta técnica para amostras complexas ainda é bastante limitada. É evidente que a expansão nas aplicações depende fortemente de investigações que permitam contornar as interferências em fase condensada, oriundas da presença de espécies iônicas concomitantes na solução contendo o analito.



## 7. REFERÊNCIAS

- [1] KRIIPSALU, Mait; MARQUES, Marcia; MAASTIK, Aleksander. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. **Journal Of Material Cycles And Waste Management**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.79-86, mar. 2008. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10163-007-0188-7>.
- [2] SILVA, Leonardo Jordão da; ALVES, Flávia Chaves; FRANÇA, Francisca Pessoa de. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1016-1030, 2 jul. 2012. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x12448517>.
- [3] HEIDARZADEH, Nima; GITIPOUR, Saeid; ABDOLI, Mohammad Ali. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 28, n. 10, p.921-927, 11 set. 2009. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x09345794>.
- [4] KUMAR, Narendra et al. Extractability and phytotoxicity of heavy metals present in petrochemical industry sludge. **Clean Technologies And Environmental Policy**, [s.l.], v. 15, n. 6, p.1033-1039, 30 nov. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-012-0559-1>.
- [5] HE, Zhenli L.; YANG, Xiaoe E.; STOFFELLA, Peter J.. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology**, [s.l.], v. 19, n. 2-3, p.125-140, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>.
- [6] MA, Lena Q.; RAO, GadeN.. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils. **Journal Of Environment Quality**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.259-264, 1997. American Society of Agronomy. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600010036x>.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos: Classificação. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

[8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.

[9] MARANHÃO, Tatiane de A. et al. Analysis of acetic acid extraction solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry for the classification of solid waste. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 98, n. 1, p.32-38, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.10.007>.

[10] HU, Guangji; LI, Jianbing; ZENG, Guangming. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 261, p.470-490, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>.

[11] REYNOLDS, John. NICKEL IN PETROLEUM REFINING. **Petroleum Science And Technology**, [s.l.], v. 19, n. 7-8, p.979-1007, 1 jan. 2001. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/1ft-100106915>.

[12] MARCILLY, C.. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 216, n. 1-2, p.47-62, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517\(02\)00129-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517(02)00129-x).

[13] REISH, Donald J.. The Use of Toxicity Testing in Marine Environmental Research. **Marine Organisms As Indicators**, [s.l.], p.231-245, 1988. Springer New York. [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4612-3752-5\\_10](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4612-3752-5_10).

[14] DRESSLER, Valderi L.; POZEBON, Dirce; CURTIUS, Adilson J.. Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 379, n. 1-2, p.175-183, jan. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670\(98\)00650-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(98)00650-3).

[15] SAINT'PIERRE, Tatiana Dillenburg; FRESCURA, Vera Lúcia Azzolin; CURTIUS, Adilson José. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, [s.l.], v. 68, n. 3, p.957-962,

15                      jan.                      2006.                      Elsevier                      BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.047>.

[16] KAHEN, Kaveh et al. Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 58, n. 3, p.397-413, mar. 2003. Elsevier BV.  
[http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(02\)00261-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(02)00261-6).

[17] HE, Yihua et al. Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 388, n. 4, p.769-774, 18 jan. 2007. Springer Nature.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-1044-7>.

[18] QUADROS, Daiane P.c. de; BORGES, Daniel L.g.. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 116, p.244-248, set. 2014. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.04.015>.

[19] GUO, Xuming et al. UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 75, n. 9, p.2092-2099, maio 2003. American Chemical Society (ACS).  
<http://dx.doi.org/10.1021/ac020695h>.

[20] VIEIRA, Mariana A. et al. Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 388, n. 4, p.837-847, 27 fev. 2007. Springer Nature.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-007-1194-2>.

[21] STURGEON, Ralph E.; GRINBERG, Patricia. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.222-231, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2ja10249h>.

[22] ZHENG, Chengbin et al. UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.32-37, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.010>.

[23] GOLIMOWSKI, Jerzy; GOLIMOWSKA, Katarzyna. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 325, n. 3, p.111-133, maio 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00034-7](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(96)00034-7).

[24] SILVA, Caroline Santos da et al. Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 27, n. 4, p.689-694, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2ja10281a>.

[25] ZHENG, Chengbin et al. UV Photochemical Vapor Generation Sample Introduction for Determination of Ni, Fe, and Se in Biological Tissue by Isotope Dilution ICPMS. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 82, n. 9, p.3899-3904, maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac1004376>.

[26] ROCCA, A. C. C.. **Resíduos sólidos industriais**. 2. ed. São Paulo: Cetesb, 1993. 234 p.

[27] MCDUGALL, Forbes R. et al. **Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory**. 2. ed. Malden: John Wiley& Sons, 2008. 544 p.

[28] FERREIRA, João Alberto. Resíduos sólidos e lixo hospitalar: uma discussão ética. **Cadernos de Saúde Pública**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.314-320, jun. 1995. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-311x1995000200015>.

[29] ARARUNA JR, José.; BURLINI, Patrícia. Gerenciamento de resíduos na indústria de petróleo e gás. Rio de Janeiro: Ed. PUC-Rio, 2013.

- [30] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado deresíduos sólidos**, NBR 10006: 2004. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.
- [31] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostragem de Resíduos Sólidos, NBR 10007:2004. Rio de Janeiro, 2004. 25 p.
- [32] GOIS, Jefferson Santos de. **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**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- [33] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid waste: Physical/chemical methods**, SW 846.
- [34] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry**, Method 6020A - SW 846. 2007. 30 p.
- [35] ALVEZ, Mara Régia Falcão Viana. **Reciclagem de borra oleosa: Uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos industriais de petróleo em Sergipe**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em desenvolvimento e meio ambiente, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2003.
- [36] PETROBRAS. **N-2622**: Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos. Rio de Janeiro, 2010 revisa em 2015.
- [37] GUIMARÃES, Adriana Karla Virgolino et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.265-274, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139564>.
- [38] VAN OUDENHOVEN, J.A.C.M., COOPER, G.R., CRICCHI, G., GINESTE, J., PÖTZL, R., MARTIN, D.E. *Oil refinery waste, disposal*

*methods and costs 1993 survey*. CONCAWE, *Brussels Report 1/95*, p. 1-39, 1995.

[39] ARIDE, S. Uso do resíduo oleoso das atividades de extração de petróleo em manutenção de estradas: um enfoque econômico e ambiental. 2003. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

[40] KWON, Tae-soon; LEE, Jae-young. Options for reducing oil content of sludge from a petroleum wastewater treatment plant. **Waste Management & Research**, [s.l.], v. 33, n. 10, p.937-940, 10 ago. 2015. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x15597776>.

[41] ZHANG, Ju et al. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 203-204, p.195-203, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.016>.

[42] JAMES, G. HANDBOOK OF PETROLEUM PRODUCT ANALYSIS. ISBN: 0-471-20346-7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002.

[43] HUANG, Qunxing et al. Characterization of emulsified water in petroleum sludge. **Fuel**, [s.l.], v. 118, p.214-219, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.053>.

[44] XU, Ning et al. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 171, n. 1-3, p.914-917, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>.

[45] ANDRADE, Patricia Fernanda et al. Conductive carbon-clay nanocomposites from petroleum oily sludge. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 167, n. 1-3, p.879-884, 15 ago. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.070>.

[46] SILVA, Cristiano Guilherme da Câmara. **A responsabilidade da indústria petrolífera frente a poluição ambiental gerada pelos resíduos (borra oleosa): uma exigência socioambiental**. Natal, UNP-Universidade Potiguar, 2013

- [47] AMMANN, Adrian A.. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal Of Mass Spectrometry**, [s.l.], v. 42, n. 4, p.419-427, 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jms.1206>.
- [48] BEAUCHEMIN, Diane. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 82, n. 12, p.4786-4810, 15 jun. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac101187p>.
- [49] 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**, [s.l.], v. 72, n. 2, p.600-606, 30 abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.023>.
- [50] NELMS, S. M. **Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook**. Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
- [51] JARVIS, K. E., GRAY, A. L., HOUK, R. S.; **Handbook Of inductively coupled mass spectrometry**, Chapman and Hall, New York, 1992.
- [52] EBDON, L.; EVANS, E.H.; FISHER, A.S.; HILL, S.J..**An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry**. John Wiley & Sons, 137-141, 1998.
- [53] HOUK, R. S.. Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Acc. Chem. Res**, 27, 333-339, 1994.
- [54] GOIS, Jefferson S. de et al. Analytical evaluation of nebulizers for the introduction of acetic acid extracts aiming at the determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 77, p.35-43, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.08.001>.

[55] GAO, Ying; LIU, Rui; YANG, Lu. Application of chemical vapor generation in ICP-MS: A review. **Chinese Science Bulletin**, [s.l.], v. 58, n. 17, p.1980-1991, 25 mar. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11434-013-5751-0>

[56] TAKASE, Iracema et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.1132-1144, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000700014>.

[57] STURGEON, R. E.; GUO, X.; MESTER, Z.. Chemical vapor generation: are further advances yet possible?. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 382, n. 4, p.881-883, 31 mar. 2005. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-005-3118-3>

[58] GOUVÊA, Marcos M. et al. Application of ultraviolet radiation as a contribution to green chemistry and construction of an alternative and low-cost photochemical reactor for pre-treatment of samples. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.337-342, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140056>.

[59] ROCHA, Diogo L.; KAMOGAWA, Marcos Y.; ROCHA, Fábio R.p..A critical review on photochemical conversions in flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 896, p.11-33, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.027>.

[60] BENDICHO, Carlos et al. Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 29, n. 7, p.681-691, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.003>.

[61] BEATTIE, James.; BRICKER, Clark.; GARVIN, David.. Photolytic determination of trace amounts of organic material in water. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 33, n. 13, p.1890-1892, dez. 1961. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac50154a030>.

[62] GUO, Xuming et al. Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 76, n. 8, p.2401-2405, abr. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac0353536>.

- [63] AKAGI, Hirokatsu; FUJITA, Yuzaburo; TAKABATAKE, Eigo. PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF MERCURIC SULFIDE INTO METHYLMERCURY IN AQUEOUS SOLUTIONS. **Chemistry Letters**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1-4, 5 jan. 1976. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.1976.1>.
- [64] CANÁRIO, João; VALE, Carlos. Rapid Release of Mercury from Intertidal Sediments Exposed to Solar Radiation: A Field Experiment. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 38, n. 14, p.3901-3907, jul. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es035429f>.
- [65] STURGEON, Ralph E.. Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 32, n. 12, p.2319-2340, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ja00285h>.
- [66] ARIYA, Parisa A. et al. Mercury Physicochemical and Biogeochemical Transformation in the Atmosphere and at Atmospheric Interfaces: A Review and Future Directions. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 115, n. 10, p.3760-3802, 30 abr. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr500667e>.
- [67] JESUS, Alexandre de et al. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 110, p.227-232, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.019>.
- [68] HAN, Chunfang et al. Photo-induced cold vapor generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 388, n. 4, p.825-830, 10 jan. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-1006-0>.
- [69] GUO, Xuming et al. Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 37, n. 24, p.5645-5650, dez. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es034418j>.

[70] YIN, Yongguang; LIU, Jingfu; JIANG, Guibin. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1672-1684, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.021>.

[71] KIKUCHI, Eiji; SAKAMOTO, Hiroshi. Kinetics of the Reduction Reaction of Selenate Ions by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 147, n. 12, p.4589-4593, 2000. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1394106>.

[72] LUAN, Jingfei et al. Research on Photocatalytic Degradation Pathway and Degradation Mechanisms of Organics. **Current Organic Chemistry**, [s.l.], v. 14, n. 7, p.645-682, 1 abr. 2010. Bentham Science Publishers Ltd..<http://dx.doi.org/10.2174/138527210790963403>.

[73] TAN, Timothy T.y; BEYDOUN, Donia; AMAL, Rose. Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO<sub>2</sub> system: importance of optimum ratio of reactants on TiO<sub>2</sub> surface. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 202, n. 1-2, p.73-85, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169\(03\)00205-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169(03)00205-x).

[74] TAN, T.; BEYDOUN, D.; AMAL, R..Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 159, n. 3, p.273-280, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00171-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00171-0).

[75] NGUYEN, Vi NuHoai; BEYDOUN, Donia; AMAL, Rose. Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 171, n. 2, p.113-120, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.09.015>.

[76] TAN, Timothy T. Y.; BEYDOUN, Donia; AMAL, Rose. Photocatalytic Reduction of Se(VI) in Aqueous Solutions in UV/TiO<sub>2</sub> System: Kinetic Modeling and Reaction Mechanism. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [si], v. 107, n. 18, p.4296-4303, abr. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp026149>.

- [77] SUN, Y. C.; CHANG, Y. C.; SU, C. K.. On-Line HPLC-UV/Nano-TiO<sub>2</sub>-ICPMS System for the Determination of Inorganic Selenium Species. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 78, n. 8, p.2640-2645, abr. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac051899b>.
- [78] ZHANG, Hong. Photochemical Redox Reactions of Mercury. **Recent Developments In Mercury Science**, [s.l.], p.37-79, dez. 2005. Springer-Verlag. [http://dx.doi.org/10.1007/430\\_015](http://dx.doi.org/10.1007/430_015).
- [79] YIN, Yanmin et al. A new vapor generation system for mercury species based on the UV irradiation of mercaptoethanol used in the determination of total and methyl mercury in environmental and biological samples by atomic fluorescence spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 388, n. 4, p.831-836, 26 jan. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-007-1122-5>.
- [80] GUO, Xuming et al. UV photosynthesis of nickel carbonyl. **Applied Organometallic Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 5, p.205-211, maio 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.602>.
- [81] LIU, Liwei et al. UV-induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 80, n. 3, p.1239-1244, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.016>.
- [82] SANTOS, Eder José dos et al. Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP OES. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 25, n. 10, p.1627-1632, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0ja00029a>.
- [83] GRINBERG, Patricia; STURGEON, Ralph E.; GARDNER, Graeme. Identification of volatile iron species generated by UV photolysis. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 105, p.44-47, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.036>.
- [84] LIANG, Jing; WANG, Qiuquan; HUANG, Benli. Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO<sub>2</sub> photocatalysis and its

application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 381, n. 2, p.366-372, 28 jul. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-004-2711-1>.

[85] YANG, Lu; Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, vol. 901, p. 34-40, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.020>

[86] STURGEON, Ralph E.. Detection of Bromine by ICP-oe-ToF-MS Following Photochemical Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 5, p.3072-3079, 17 fev. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac504747a>.

[87] STANISZ, Ewa; KRAWCZYK, Magdalena; MATUSIEWICZ, Henryk. Solid-phase extraction with multiwalled carbon nanotubes prior to photochemical generation of cadmium coupled to high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 29, n. 12, p.2388-2397, 7 out. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja00278d>

[88] DENG, Hao et al. Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 96, n. 2, p.277-282, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.04.002>.

[89] GAO, Ying, et al. On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application. **Microchemical Journal**, v. 124, p.344-349, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.020>.

[90] ZHENG, Chengbin et al. High-Yield UV-Photochemical Vapor Generation of Iron for Sample Introduction with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 82, n. 7, p.2996-3001, abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac100059b>.

[91] FRANCISCO, Barbara Bruna A. et al. Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma

optical emission spectrometry following photochemical vapor generation. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.751-758, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ja00444f>.

[92] JANKOWSKI, K.; GIERSZ, J.; PAPROCKA, M.; Improved determination of iodine by sequential (photo)chemical vaporgeneration and pneumatic nebulization in the programmabletemperature spray chamber and inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, vol. 113, p.17–22, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.11.006>

[93] BÜYÜKPAZAR, Çağdaş et al. Determination of nickel in water and soil samples at trace levels using photochemical vapor generation-batch type ultrasonication assisted gas liquid separator-atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 132, p.167-171, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.024>.

[94] GAO, Ying; LI, Shuzhen; HE, Hongyan; LI, Tonglin; YU, Ting; LIU, Rui; NI, Shijun; SHI, Zeming. Sensitive determination of osmium in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry after photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, vol. 130, p. 281–286, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.09.017>

[95] DUAN, Hualing et al. Photochemical vapor generation of lead for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 120, p.63-68, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.04.003>.

[96] GAO, Ying et al. Direct Determination of Trace Antimony in Natural Waters by Photochemical Vapor Generation ICPMS: Method Optimization and Comparison of Quantitation Strategies. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 15, p.7996-8004, 22 jul. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02001>.

[97] RYBÍNOVÁ, Marcela; CÉRVENÝ, Václav; HRANÍČEK, Jakub; RYCHLOVSKÝ, Petr. UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive

determination of selenium in dietary supplements. **Microchemical Journal**, vol. 124, p. 584–593, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.004>

[98] DUAN, Hualing; GONG, Zhenbin; YANG, Shifeng. Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.410-416, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja00249k>.

[99] ZHENG, Chengbin; STURGEON, Ralph E.; HOU, Xiandeng. UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 24, n. 10, p.1452-1458, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b909962j>.

[100] LI, Yuan et al. Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: a reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.82-85, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b512198a>.

[101] GRINBERG, Patricia; STURGEON, Ralph E.. Ultra-trace determination of iodine in sediments and biological material using UV photochemical generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 64, n. 3, p.235-241, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.01.013>.

[102] QUADROS, Daiane P.c. de et al. Mercury speciation by high-performance liquid chromatography atomic fluorescence spectrometry using an integrated microwave/UV interface. Optimization of a single step procedure for the simultaneous photo-oxidation of mercury species and photo-generation of Hg 0. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 101, p.312-319, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.019>.

- [103] JESUS, Honerio Coutinho de; GRINBERG, Patricia; STURGEON, Ralph E..System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using photochemical vapor generation. **J. Anal. At. Spectrom.**, [s.l.], v. 31, n. 8, p.1590-1604, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ja00069j>.
- [104] ZHENG, Chengbin et al. Versatile Thin-Film Reactor for Photochemical Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 82, n. 7, p.3086-3093, abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac100229k>.
- [105] QIN, Deyuan et al. Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 88, p.10-14, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.07.011>.
- [106] GUO, Xuming et al. Photochemical alkylation of inorganic arsenic: Part 1. Identification of volatile arsenic species. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.702-708, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b503661e>.
- [107] POHL, Pawel et al. Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 59, p.144-155, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.010>
- [108] LOPES, Gisele S. et al. Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 32, n. 12, p.2378-2390, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ja00311k>.
- [109] ZHENG, Chengbin et al. Temperature and nano-TiO2 controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.514-520, 2008. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b713651j>.

[110] GAO, Ying et al. Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 8, p.4495-4502, 21 abr. 2015.American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00533>.

[111] LEE, Dong Soo..Determination of nickel in seawater by carbonyl generation. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 54, n. 7, p.1182-1184, jun. 1982.American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac00244a038>.