



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORINÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Thebny Thaíse Moro

Resíduos da indústria do petróleo e gás submetidos ao procedimento de lixiviação para características de toxicidade: determinação de flúor por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua

Florianópolis

2019

Thebny Tháise Moro

Resíduos da indústria do petróleo e gás submetidos ao procedimento de lixiviação para características de toxicidade: determinação de flúor por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua

Dissertação/Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica

Orientadora: Profa. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.

Coorientador : Prof. Eduardo Sidinei Chaves, Dr.

Florianópolis

2019

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

Moro, Thebny Tháise

Resíduos da indústria do petróleo e gás submetidos ao procedimento de lixiviação para características de toxicidade: : determinação de flúor por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua / Thebny Tháise Moro ; orientadora, Tatiane de Andrade Maranhão, coorientador, Eduardo Sidinei Chaves, 2019.

60 p.

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

Inclui referências.

1. Química. 2. Fluoreto . 3. Resíduos sólidos. 4. Lixiviação. 5. Espectrometria molecular. I. de Andrade Maranhão, Tatiane . II. Sidinei Chaves, Eduardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. IV. Título.

Thebny Thaíse Moro

Resíduos da indústria do petróleo e gás submetidos ao procedimento de lixiviação para características de toxicidade: determinação de flúor por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua

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

Prof. Gustavo Amadeu Micke, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Jorge Santos de Oliveira, Dr.(a)
Petróleo Brasileiro S.A.

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

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

Prof. Marcus César Mandolesi Sá, Dr.
Coordenador do Programa

Profª. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2019.

Este trabalho é dedicado à mamãe e ao papai, amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

A minha história no laboratório de espectrometria de absorção atômica e de massa (LEMA) teve início logo na segunda fase do curso de graduação em química, por este motivo agradeço a professora Tereza Cristina por me informar sobre a professora novinha que estava chegando ao departamento de química, Tatiane de Andrade Maranhão, que por sua vez, com toda sua paixão pela química me apresentou o laboratório, deixando nítido o amor por sua profissão. Agradeço pelo companheirismo, paciência, ensinamentos, pela excelente orientação, por acreditar em meu trabalho e por me presentear a irmã científica maníaca da limpeza, hehe.

Patie, sem você eu não saberia ligar o ContrAA, muito menos saber que ele precisa de carinho, uma boa musica e até mesmo de umas dancinhas para que funcione bem lindo durante o dia todo, porque nós sabemos que ele é muito sentimental, né? Muito obrigada por me aturar, mesmo quando suas caras e bocas deixavam bem claro que não aguentavam mais minhas perguntas, obrigada pelos dias que madrugávamos no laboratório, pelas comidas gostosas que você fazia para que pudéssemos rodar experimento enquanto almoçávamos, pela parceria durante a lavagem dos tubos falcons, pela conferência dos cálculos das soluções, enfim, serei eternamente grata por todo ensinamento que você me proporcionou, minha irmã científica.

Mesmo sendo chamada de “ensandecida” várias vezes, no bom sentido (eu imagino), agradeço a parceria do professor Eduardo S. Chaves, por aceitar minha coorientação, assim como a compreensão pelas vezes em que eu atingia o estado π^* e demorava para voltar ao normal, a tal ‘fosforescência’... Agradeço por todos os ensinamentos durante a trajetória do mestrado e o estágio de docência, onde tive certeza da minha paixão pela sala de aula.

Como a vida é marcada pelas pessoas que passam por nós, não há como esquecer de agradecer pelas amizades que me fortaleceram durante esta trajetória, muito obrigada à professora Verinha, minha xará de aniversário que sabe identificar sem falha os momentos de quando preciso de um abraço. Ao professor Daniel que insiste em dizer que minhas roupas têm cor de quindim, berinjela e que parece um jaleco ou pijama. E aos amigos do LEMA, principalmente a Bárbara que continua me entendendo apenas com um olhar, me incentivando e dizendo: “Amiga, você sabe que consegue!” e em especial a Bea, Grazi, Japa, as “Lês” e ao Tarcísio (em ordem alfabética pra não dar briga, ok?), vocês fizeram muita falta depois que finalizaram suas atividades por aqui.

Impossível vivenciar momentos cheios de alegrias, tristezas, pânico, desespero, alívio, e todas as sensações possíveis que o ser humano pode experimentar sem o amor, compreensão, apoio e colo de minha mamãe Neusa Auersvaldt e do meu papai Ivo Moro. Mesmo enfrentando a distância não tenham dúvida do quão excepcional foi o cuidado de vocês para comigo. Todas as conversas, olhares, puxões de orelha e também o apoio financeiro que foram indispensáveis para que eu

chegasse onde estou, são vocês quem eu amo incondicionalmente, vocês são minha vida, muito, muito obrigada por tudo!

Agradeço ao Welman que me fez estudar para a prova do processo seletivo do mestrado quando nem mesmo eu acreditava mais na minha capacidade. Muito obrigada por me incentivar, acreditar em mim e por todo suporte nos momentos alegres e de desespero, mesmo estando longe. E saiba que sempre que possível vou contar a história do químico orgânico que cansou de cozinhar e caiu de paraquedas na analítica apenas para “apertar botão”.

Agradeço imensamente a Deus por me dar paciência, força, sabedoria e por me acompanhar em todos os momentos, inclusive naqueles em que apenas só eu e Ele sabemos como foi.

Por fim, agradeço a UFSC e ao Departamento de Química por fornecer a estrutura para que eu pudesse desenvolver o meu trabalho. Agradeço também ao CNPq que financiou minha bolsa de mestrado, proporcionando minha profissionalização acadêmica. Aos demais órgãos financiadores, CAPES e INCT, que auxiliam para que a pesquisa nas universidades públicas brasileiras continuem obtendo resultados para nossa sociedade e, a Petrobrás, pela disponibilização das amostras e auxílio financeiro para com o laboratório.

Concluo esta etapa ciente de que é apenas o início de uma nova aventura cheia de desafios.

“Sempre parece impossível até que seja feito.” (MANDELA, 1964)

RESUMO

As normas nacionais de classificação de resíduos sólidos, ABNT: NBR 10004-10005:2004, estabelecem definições, valores e protocolos para classificação de resíduos sólidos, traz os ensaios de toxicologia que trata-se de procedimentos de extração em meio de ácido acético, em pH 2,88 e 4,93, sendo o fluoreto uma das espécies monitoradas com concentração regulamentada. A espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS) é uma técnica já consolidada que vem sendo aprimorada para a determinação de halogênios. Durante este estudo foi monitorada a molécula CaF para determinação de flúor em extrato de lixiviados em meio de ácido acético, em pH 2,88 e 4,93. A estabilidade térmica da molécula CaF e a proporção estequiométrica Ca:F para a formação da molécula foram avaliados no comprimento de onda 606,4322 nm. Os resultados demonstraram que a molécula é estável termicamente, possibilitando a utilização de temperaturas de 1000 e 2300 ° C para pirólise e vaporização, respectivamente. O método proposto possibilitou a obtenção de LOD 0,020 mg L⁻¹ e 0,040 mg L⁻¹, para o pH 2,88 e 4,93, respectivamente. A estabilidade temporal do flúor nas diferentes condições de pH estudadas foi avaliada, nessas condições o analito manteve-se estável por até 7 dias após o procedimento de lixiviação. A concentração de flúor obtida nos extratos lixiviados variaram de 0,093 ± 0,001 a 3,882 ± 0,038 mg L⁻¹ para o pH 2,88 e de 0,138 ± 0,003 a 1,802 ± 0,020 mg L⁻¹ em pH 4,93, consequentemente, considerando que a metodologia permite que todo o flúor seja quantificado e como nestas amostras possivelmente todo o flúor esta na forma de F⁻, todas as amostras analisadas apresentaram concentração de F⁻ inferior a 150 mg L⁻¹, não sendo classificadas como tóxicas quanto a este parâmetro.

Palavras-chave: Fluoreto. Resíduos sólidos. Lixiviação. Espectrometria molecular.

ABSTRACT

The national standards for solid waste classification, ABNT: NBR 10004-10005: 2004, establish definitions, values and protocols for classification of solid waste, brings the toxicology tests which are procedures of extraction in acetic acid medium, at pH 2.88 and 4.93, with fluoride being one of the species monitored with regulated concentration. High resolution molecular absorption spectrometry with continuous source (HR-CS MAS) is an already consolidated technique that has been improved for the determination of halogens. During this study, the CaF molecule was monitored for the determination of fluoride in leachate extract in acetic acid medium at pH 2.88 and 4.93. The thermal stability of the CaF molecule and the stoichiometric Ca: F ratio for the formation of the molecule was evaluated at wavelength 606.4322 nm. The results demonstrated that the molecule is thermally stable, allowing the use of temperatures of 1000 and 2300 ° C for pyrolysis and vaporization, respectively. The proposed method allowed obtaining LOD 0.020 mg L⁻¹ and 0.040 mg L⁻¹, for pH 2.88 and 4.93, respectively. The temporal stability of fluoride at the different pH conditions studied was evaluated, under these conditions the analyte remained stable for up to 7 days after the leaching procedure. The concentration of fluoride obtained in the leached extracts ranged from 0.093 ± 0.001 to 3.882 ± 0.038 mg L⁻¹ to pH 2.88 and from 0.138 ± 0.003 to 1.802 ± 0.020 mg L⁻¹ at pH 4.93, the methodology allows all fluorine to be quantified and as in these samples possibly all the fluorine is in the form of F⁻, all the analyzed samples presented concentration of F lower than 150 mg L⁻¹, not being classified as toxic for this parameter.

Keywords: Fluoride. Solid waste. Leach. Molecular spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos. Adaptado da ABNT NBR 10004:2004.	24
Figura 2 - Determinação da solução extratora para o procedimento de lixiviação segundo a norma ABNT NBR 10005 (2004).	36
Figura 3 - Agitador rotativo para não voláteis.	37
Figura 4 - Procedimento para obtenção do extrato lixiviado segundo a norma ABNT NBR 10005 (2004) para resíduos que apresentaram característica referente a solução extratora com (A) pH $4,93 \pm 0,05$ e (B) pH $2,88 \pm 0,05$	38
Figura 5 - Espectro 3D no comprimento de onda 606,4322 nm obtido por HR CS MAS da molécula CaF com adição de 10 μL de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ da solução do padrão de F preparado a partir do sal NH_4NbF_6 e 20 μL de solução $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ca preparada a partir do sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Forno de grafite recoberto com W. Temperatura de pirólise 1000°C e de vaporização 2300°C	42
Figura 6 - Pirólise e vaporização para molécula CaF no λ 606,4322 nm, com F 10 ng e Ca 20 μg , Ca:F (2000:1). Meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88. Temperatura de pirólise 1000°C e vaporização 2300°C	43
Figura 7 - Estudo da influência do ácido nítrico na formação da molécula CaF no meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88.	44
Figura 8 - Concentração de Ca <i>versus</i> formação da molécula.	45
Figura 9 - Pirólise e vaporização para molécula CaF (10000:1) no λ 606,4322 nm. Meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88. Temperatura de pirólise 1000°C e vaporização 2300°C	45
Figura 10 - Pirólise e vaporização do extrato de lixiviado do resíduo de borra de petróleo e cascalho de perfuração. Temperatura de pirólise 1000°C e vaporização 2300°C	46
Figura 11 - Curvas de calibração externa obtidas em diferentes meios de extração.	47
Figura 12 - Estabilidade do F em função do tempo de armazenamento dos extratos lixiviados.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de temperatura otimizado para CaF por HR-CS GF MAS.	39
Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado no recobrimento da plataforma com modificador químico permanente de tungstênio por HR-CS GF MAS.	40
Tabela 3 - Parâmetros de mérito para determinação de F por HR-CS MAS, utilizando calibração externa com padrões em meio aquoso. Comprimento de onda 606.4322 nm.	48
Tabela 4 - Comparação dos limites de detecção e quantificação dos métodos relatados na literatura com o novo método proposto neste trabalho. Monitorando a molécula CaF.	48
Tabela 5 - Aplicação do teste t, com nível de confiança de 95 % (n=) entre as proporções massa/volume para o processo de lixiviação.	50
Tabela 6 - Concentração de F em extratos lixiviados de diferentes amostras obtidos por HR- CS MAS.	50
Tabela 7 - Valores obtidos para os ensaios de recuperação.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS Espectrometria de absorção atômica (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*)

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABNT NBR Associação Brasileira de Normas Técnicas Normas Brasileiras

CCD Dispositivo de carga acoplado (do inglês *Charge Coupled Device*)

ET AAS Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS AAS Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS GF MAS Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (do inglês *High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS MAS Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (do inglês *High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*)

IBC *Internal Background Correction*

IC Cromatografia iônica (do inglês *Ion Chromatography*)

ISE Eletrodo de íon seletivo (do inglês *Ion Selective Electrode*)

LOD Limite de detecção (do inglês *Limit of Detection*)

LOQ Limite de quantificação (do inglês *Limit of Quantification*)

LS AAS Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês *Line Source Atomic Absorption Spectrometry*)

MAS Espectrometria de absorção molecular (do inglês *Molecular Absorption Spectrometry*)

MIC Combustão induzida por micro-ondas (do inglês *Microwave Induced Combustion*)

NBR Normas Brasileiras

PTFE Politetrafluoretileno

RPM Rotações por minuto

RSD Desvio padrão relativo (do inglês *Relative Standard Deviation*)

TCLP Procedimento de lixiviação para características de toxicidade (do inglês *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*)

USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

UV Ultravioleta (do inglês *Ultraviolet*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	HALOGÊNIO: FLÚOR.....	20
2.2	INDÚSTRIA PETROQUÍMICA E SEUS RESÍDUOS.....	21
2.3	NORMAS BRASILEIRAS DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	22
2.3.1	ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos sólidos – Classificação.....	22
2.3.2	ABNT NBR 10005:2004 – Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólidos.....	25
2.4	TÉCNICAS EMPREGADAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE F ⁻	27
2.4.1	Cromatografia Iônica (IC).....	27
2.4.2	Eletrodo íon seletivo para F⁻.....	28
2.4.3	Espectrometria de Absorção Atômica.....	28
2.4.4	Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e sua aplicação para determinação molecular.....	29
3	ESTADO DA ARTE.....	32
4	OBJETIVOS.....	34
4.1	OBJETIVO GERAL.....	34
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
5	METODOLOGIA.....	35
5.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	35
5.2	MATERIAIS E REAGENTES.....	35
5.3	AMOSTRAS UTILIZADAS.....	35
5.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
5.4.1	Procedimento de Lixiviação.....	36
5.4.2	Otimização do Programa de Temperatura.....	39
5.4.3	Determinação de F.....	40
5.4.4	Avaliação temporal da estabilidade do F nos extratos lixiviados.....	41
5.4.5	Influência da alteração entre a razão massa/volume.....	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
6.1	A ESCOLHA DA MOLÉCULA E DO COMPRIMENTO DE ONDA.....	42
6.2	OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA.....	43
6.3	PARÂMETROS DE MÉRITO E VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO.....	47
6.4	ESTUDOS DE ESTABILIDADE DO F EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH....	48
6.5	INFLUÊNCIA DA ALTERAÇÃO ENTRE A RAZÃO MASSA/VOLUME.....	49
6.6	APLICAÇÃO ANALÍTICA.....	50
7	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Com o considerável aumento da incidência de desastres ambientais ocorridos nos últimos anos no Brasil a atenção ambiental tem alertado o ramo empresarial referente às suas obrigações relacionadas à natureza e sociedade, objetivando minimizar ou eliminar os possíveis impactos ao meio ambiente com a adesão de ações preventivas e, ou medidas remediadoras. O grande volume de resíduos sólidos gerados durante o processo de extração e refino do petróleo faz com que a indústria petroquímica tenha que buscar alternativas para dar o destino correto aos resíduos gerados durante seu processo de produção. Entretanto, para correta tomada de ação quanto à destinação do resíduo sólido é de extrema importância precisar a periculosidade destes resíduos através do estabelecimento de metodologias de análise que sigam as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para classificação deste resíduo e encaminhamento a processos de tratamento e, ou armazenamento adequado.

A norma ABNT NBR 10004:2004 regulamenta e define a classificação destes resíduos, e estabelece protocolos para a classificação de resíduos sólidos. Por sua vez, a ABNT NBR 10005:2004 apresenta os procedimentos de extração para ensaios de toxicidade, considerando o processo de lixiviação em meio de ácido acético nos pH's 2,88 e 4,93, dependendo das características do resíduo, sendo o flúor (F) um dos elementos reportado no anexo F da norma ABNT NBR 10004:2004. ^(1,2) O processo de lixiviação determinado para extração do analito simula uma situação real do ecossistema, de tal forma a avaliar a biodisponibilidade de F no meio ambiente.

O F é um elemento peculiar por ser o mais eletronegativo da tabela periódica, por ter difícil detecção, apresentar toxicidade e reatividade, a determinação deste analito traz singularidades quanto ao preparo de amostras. Sua utilização deve ser controlada e fiscalizada, pois o excesso de exposição a uma fonte de flúor pode causar sérios danos à saúde dos seres vivos, como intoxicação e em casos extremos até a morte e referente ao meio ambiente sua presença favorece a ocorrência de chuvas ácidas e geração de resíduos perigosos, ^(3,4) tornando indispensável à análise de resíduos ambientais para que o manuseio e destinação final sejam realizados corretamente.

Os resíduos ambientais têm sido bastante estudados quanto ao desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de quantificar tais elementos com acuracidade, para que as questões associadas aos impactos ambientais sejam corretamente administradas. Segundo as legislações brasileiras, a concentração máxima de íons F^- permitida em extratos lixiviados obtidos dos ensaios de toxicidade de um resíduo sólido é de 150 mg L^{-1} . O desafio fica atrelado à escolha da técnica de detecção livre de interferências e com o mínimo preparo de amostras. ⁽²⁾

Comumente os laboratórios de rotina realizam a análise de halogênios, como por exemplo os íons fluoreto (F^-), por cromatografia iônica (IC), entretanto a inserção de amostras na coluna

cromatográfica deve ser realizada em meio não acidificado, sendo um grande desafio para análise de extratos lixiviados, visto que os mesmos são preparados em meios de ácido acético, tornando indispensável a diluição destes extratos. Conseqüentemente a diluição das amostras afeta a quantificação de íons F^- , devido a limitação instrumental referente aos elevados limites de quantificação da técnica. ^(5,6)

Outra possível técnica a ser empregada para análise de íons F^- é o eletrodo de íon seletivo (ISE), uma técnica de baixo custo e de fácil manuseio, porém o grande fator limitante de sua utilização fica atrelado a complexidade da matriz, necessitando de meios alternativos como a utilização de soluções estabilizadoras ou a realização do preparo de amostras posteriores a obtenção do extrato lixiviado, o que demanda tempo do analista, possibilita a contaminação das amostras e ou perdas do analito durante este processo, conseqüentemente resulta na diminuição da frequência analítica, sendo inviável sua implementação a prática industrial. Por estes motivos, é nítida a necessidade do emprego de técnicas analíticas alternativas capazes de superar tais empecilhos descritos anteriormente. ^(3,7)

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) possibilita a análise de metais e ametais em níveis traço, por meio do monitoramento das linhas finas dos espectros atômicos do analito de interesse. Tal análise é possível em consequência do avanço instrumental referente a parte óptica quando comparada a técnica espectrométrica convencional, como a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS). ^(8,9)

O flúor, por sua vez, possui comprimento de onda característico na região ultravioleta do espectro, dificultando sua análise pela técnica HR-CS AAS por conta de sua linha de absorção não ser contemplada na faixa aplicável de comprimento de onda instrumental. Por este motivo, para que a análise do F seja possível, torna-se necessário realizar uma adaptação da técnica fazendo sua análise de forma indireta através do monitoramento de bandas de moléculas diatômicas que contém o F e que absorvam radiação emitida pelo instrumento. Esta adequação da técnica resulta na modificação do nome da técnica de HR-CS AAS para espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS). ^(8,10)

Este trabalho propõe a determinação de F via CaF em extratos lixiviados de resíduos sólidos provenientes da indústria petroquímica com o emprego da técnica de HR-CS MAS. A determinação de F em amostras com elevada complexidade, submetidas aos processos de extração não é uma tarefa trivial, entretanto a utilização da técnica HR-CS MAS vem se destacando como um novo ramo que visa estabelecer uma interessante alternativa para a determinação desse elemento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HALOGÊNIO: FLÚOR

O flúor (F) é o halogênio e o 13 ° elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo um componente natural da biosfera, elemento que apresenta a maior eletronegatividade entre todos os elementos da tabela periódica e, possui elevada reatividade. ⁽¹¹⁻¹³⁾ O F é vastamente encontrado em vinhos, leite, chás engarrafados, comidas de crianças, frutas, verduras e também na água. ^(4,10,14,15) A suplementação de F na água tem como objetivo contribuir com a prevenção de cáries dentárias, por este motivo a dosagem de F utilizada na etapa de fluoretação no tratamento de água é baixa, em torno de 0,6 a 1,0 partes por milhão (ppm), por conta de sua toxicidade. ^(12,13,16) Comumente os cremes dentais também possuem pequenas dosagens de F em sua composição, objetivando contribuir com a prevenção as cáries.

A prevenção da osteoporose, aumento da densidade óssea e remineralização do esmalte dentário são outros dos benefícios referente as funções fisiológicas dos ossos e dentes apresentados a saúde humana quando a suplementação de F é realizada adequadamente. ⁽¹²⁾ Entretanto, o consumo em excesso desse elemento pode causar a ocorrência da fluorose dentária, que resulta no surgimento de manchas na superfície dos dentes, podendo ocorrer de forma discreta ou mais severa, sendo considerada um problema social em consequência das alterações causadas na aparência do indivíduo. Outros sintomas associados à fluorose incluem dores e limitação dos movimentos nas articulações e, disfunção motora dos membros. ^(13,17) Em casos extremos, a exposição de F pode afetar os órgãos do corpo humano que possuem tecidos moles, como o fígado, coração e, rins, por esses serem propensos a absorção de F. ⁽¹²⁾ Estudos indicam que a ingestão excessiva do elemento pode ser prejudicial para o neurodesenvolvimento, devido sua penetração na barreira hematoencefálica do sistema nervoso dos mamíferos, causando distúrbios metabólicos específicos no cérebro, que ocorrem devido a peroxidação lipídica e a inibição de várias enzimas neuronais importantes. ^(12,13)

Além dos danos causados ao organismo humano, o excesso de F ao meio ambiente também apresenta severas complicações, desde a elevada absorção de F pelas plantas através do solo e água, como a morte da maioria dos insetos, vistos que o F é altamente prejudicial a esta classe de animais, favorecendo ao desequilíbrio na cadeia alimentar animal. A indústria petroquímica faz a utilização de compostos derivados do F, como por exemplo o ácido fluorídrico (HF), durante diversas etapas do processo de extração e refino do petróleo. Entretanto, as soluções ácidas podem promover o desgaste das tubulações através do ataque pelo ácido, contribuindo com os processos de corrosão e incrustação das tubulações e dutos de transporte do produto petrolífero. ^(3,10,12,18-20)

A formação de incrustações no interior dos dutos resulta na diminuição da vazão de extração do produto, ocasionada pela obstrução da seção reta do duto. Outro fator relacionado às incrustações refere-se a segurança dos trabalhadores e a segurança ambiental, visto que a redução dos dutos ocasionada pela incrustação resultará no aumento da pressão interna das tubulações e dos poços de extração de petróleo, podendo suceder a desastres ambientais como, por exemplo, o derramamento de óleo em águas marinhas, em consequência a morte da vida marinha atingida pelo derramamento. Entretanto a formação de incrustações pode ser prevenida, sendo ainda um fenômeno reversível para a indústria petroquímica, porém, os problemas de incrustação muitas vezes estão associados a ocorrência da corrosão das tubulações. ⁽²¹⁻²³⁾

A corrosão por sua vez é um desgaste causado nas estruturas das tubulações e dutos durante o processo de produção de petróleo, que pode atingir as etapas iniciais de extração como as etapas de refino do produto bruto. A destruição apresentada pela corrosão pode ser parcial ou total, dependendo do material causador do dano. Por conta da característica irreversível da corrosão, este é um fenômeno que necessita a troca total dos equipamentos e, ou da área prejudicada, assim como a interrupção das atividades de extração e refino, acarretando grandes prejuízos econômicos a indústria petroquímica. ^(20,22,23)

Além da ocorrência de incrustações e corrosões das tubulações e dutos de transporte do produto da indústria petroquímica, o F residual das etapas de extração do petróleo pode atuar como um contaminante das matrizes que entram em contato com o resíduo ácido, contribuindo com a formação de resíduos da indústria petroquímica.

2.2 INDÚSTRIA PETROQUÍMICA E SEUS RESÍDUOS

A indústria petroquímica é responsável pela produção de toneladas de resíduos sólidos por dia, ao longo do processo de extração, transporte e também durante as etapas de refino do petróleo. A composição química e complexidade da matriz destes resíduos é intimamente dependente das características geoquímicas do ecossistema pertencente ao local de origem de formação/extração do petróleo, incluindo também os processos subsequentes a extração, como por exemplo, as etapas de refino da matéria bruta. ⁽²⁴⁻²⁶⁾

Com o desenvolvimento da consciência ecológica a indústria petroquímica brasileira tem buscado por estratégias de gestões ambientais eficazes para se adequar ao conceito de sustentabilidade socioambiental. Procurando um sistema de gestão ambiental capaz de planejar suas atividades, objetivando a eliminação ou minimização dos impactos ao meio ambiente. ⁽²⁷⁾

Além das implicações ambientais sujeita a grande produção de resíduos da indústria petroquímica, é importante ressaltar o ponto de vista econômico atrelado à formação destes resíduos. Atualmente no Brasil ainda é válido o princípio de poluidor-pagador, onde é

responsabilidade do poluidor realizar a identificação, remediação e monitoramento dos resíduos gerados e, ou das áreas afetadas pela contaminação.⁽²⁸⁾ Tais princípios sugerem a intensificação de estudos e análises referente às matrizes complexas produzidas pela indústria petroquímica.^(24,25,29)

Os resíduos sólidos resultantes da indústria petroquímica como, por exemplo, a borra de petróleo, cascalho de perfuração, lodo prensado e xisto, são exemplos de distintas matrizes de resíduos submetidos rotineiramente à ensaios laboratoriais a fim de serem classificados quanto a sua periculosidade, onde é monitorada a presença de metais, metaloides, compostos inorgânicos e orgânicos potencialmente tóxicos a saúde humana e o meio ambiente.^(1,2,30)

A presença de F nos resíduos da indústria petroquímica pode ter incidência natural como também pode ter origem antropogênica, visto que o HF é utilizado na etapa de extração de petróleo com a finalidade promover a acidificação da matriz para aumentar ou recuperar a permeabilidade da estrutura rochosa, através da dissolução dos minerais presentes na formação da rocha.⁽²⁰⁾ Além disto, o HF também é utilizado como um catalizador durante o processo de alquilação das olefinas com parafinas, para obtenção de uma mistura de gasolina de alta octanagem com iso-butano, assim como propano e butano.^(26,31,32) Mesmo em baixas concentrações, o F é capaz de causar sérios danos à saúde e ao meio ambiente, em virtude da sua alta reatividade e toxicidade. Neste sentido, o monitoramento deste elemento em resíduos ambientais é fundamental para garantir a destinação correta dos resíduos sólidos. No Brasil as normas vigentes referentes aos procedimentos de classificação de resíduos sólidos são estabelecidas pela ABNT.

2.3 NORMAS BRASILEIRAS DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

As normas brasileiras de classificação de resíduos sólidos baseiam-se na *Hazardous Waste Test Methods / SW-846* da US EPA, que tem como objetivo classificar os resíduos sólidos conforme os riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.^(1,2,30)

2.3.1 ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos sólidos - Classificação

Segundo a norma ABNT NBR 10004 (2004), resíduo sólidos são todos resíduos no estado sólido e semi-sólido, resultante de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Lodos provenientes de sistemas de tratamento de água estão incluídos nesta definição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.⁽¹⁾

Os resíduos sólidos são classificados conforme os riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. O processo de classificação inicia-

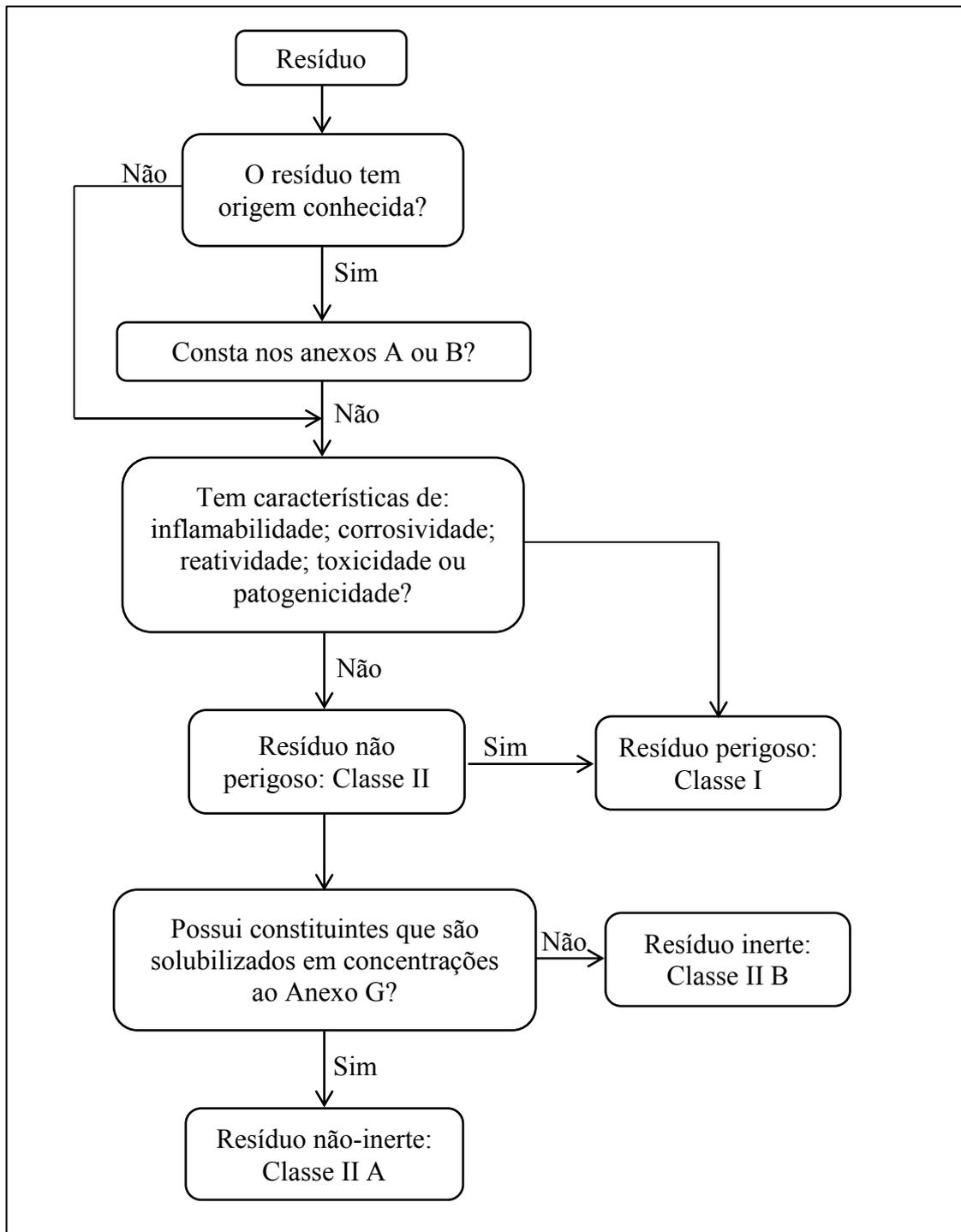
se desde a atividade que lhe deu origem, suas características e constituintes. Por meio de comparação dos constituintes com a uma listagem (Anexos A e B da ABNT NBR 10004) de resíduos e substâncias cujo impacto com a saúde e ao meio ambiente já é conhecido, é possível designar o destino correto ao resíduo. A Figura 1 ilustra sistematicamente passos de como prosseguir na classificação.

A norma ABNT NBR 10004 classifica os resíduos em dois grupos:

- a) resíduos classe I – Perigosos;
- b) resíduos classe II – Não perigosos.

Os resíduos da classe II ainda são subdivididos em: resíduos classe II A – Não inertes; e resíduos classe II B – Inertes.⁽¹⁾

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos. Adaptado da ABNT NBR 10004:2004.



Fonte: ABNT NBR 10004. (2004)⁽¹⁾

Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam quaisquer das características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. ⁽¹⁾ Os resíduos que abrangem a classificação de não perigosos – não inertes são aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos perigosos, porém em ensaio de solubilização a inércia não fica evidenciada. Os não-inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Já os resíduos inertes são quaisquer resíduos que,

quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da ABNT NBR 10004.⁽¹⁾

A norma ANBT NBR 10005 apresenta os procedimentos de extração para ensaios de toxicidade de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT NBR 10004 como classe I e classe II, sendo denominados por perigosos e não perigosos, respectivamente.⁽²⁾

2.3.2 ABNT NBR 10005:2004 – Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólidos

As amostras de resíduos sólidos devem ser submetidas aos ensaios de toxicidade por meio de lixiviação em meio extrator de ácido acético, conforme prevê a norma ABNT NBR 10005 (2004), as amostras que apresentarem concentrações superiores aos limites regulatórios do Anexo F da ABNT NBR 10004 são classificadas como resíduo perigoso.

Os procedimentos para obtenção de extratos lixiviados de resíduos sólidos descritos nesta norma são subdivididos quando ao teor de sólidos que compõe a matriz do resíduo assim como extração de voláteis e não-voláteis. Entretanto, será discutido nessa sessão apenas o procedimento referente à metodologia utilizada neste trabalho, sendo a lixiviação para não voláteis de resíduos sólidos com teor de sólidos superior a 75% em massa.

A norma ABNT NBR 10005 é uma norma baseada na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) que desenvolveu um procedimento para obtenção de extratos lixiviados com o objetivo de avaliar as características tóxicas de resíduos sólidos, sendo denominada por: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP). A Austrália, Brasil, China, Índia e Taiwan são alguns dos países que empregam e, ou se baseiam na metodologia proposta pela USEPA para classificar os resíduos sólidos produzidos em seus territórios.⁽³³⁻³⁶⁾

Os procedimentos para obtenção de extratos lixiviados são comumente realizados para avaliar as características inerentes aos resíduos sólidos industriais, objetivando efetuar sua correta classificação quanto aos potenciais riscos que o resíduo pode apresentar ao meio ambiente e a saúde pública, para posteriormente destinar a tratamentos necessários para seu descarte ou então para realizar o direto armazenamento dos resíduos em aterros sanitários. Entretanto, muitas empresas recorrem ao procedimento TCLP para avaliar a possibilidade de seus resíduos sólidos serem reutilizados em outras etapas do processo industrial garantindo a segurança de sua aplicabilidade, o que comprova a sua extrema relevância.^(33,34,36)

Entretanto, a maioria dos estudos envolvendo o procedimento TCLP relata a determinação de metais tal como, cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), bário (Ba) e níquel (Ni) em extratos lixiviados, contemplando apenas alguns dos parâmetros que são previstos nas legislações vigentes. ^(33,34,36-39) Na literatura é mais comum trabalhos relacionados a determinação de metais devido a maior possibilidade de técnicas analíticas capazes de quantificar com precisão estes elementos em lixiviados de matrizes de resíduos sólidos. Porém, as normas vigentes também estabelecem valores regulatórios para não metais, como o F na forma de íons F^- , entretanto percebe-se uma grande carência de pesquisas associadas a quantificação de ametais, sendo apenas o selênio (Se) e arsênio (As) os mais investigados ^(35,36) e a ausência de relatos referente a quantificação de íons F^- , possivelmente devido as características singulares intrínsecas ao analito. Desta forma, fica explícito a grande relevância do presente trabalho.

A norma prevê que é necessário selecionar o meio extrator conforme as características da amostra. A etapa anterior ao ensaio de lixiviação, consiste na determinação do pH da solução extratora que será utilizada para obtenção do extrato lixiviado. As soluções extradoras a serem utilizadas devem possuir $pH\ 2,88 \pm 0,05$ ou $pH\ 4,93 \pm 0,05$, sendo estes valores os preconizados pela norma. Sendo definido o pH da solução extratora o ensaio de classificação do resíduo sólido referente ao processo de lixiviação pode ser realizado.

A determinação do pH da solução extratora tem como finalidade avaliar a alcalinidade do resíduo sólido, onde o mesmo é submetido inicialmente a agitação para favorecer rapidamente as condições de equilíbrio para que seja possível avaliar os componentes químicos presente no matriz. Por isso, ao medir o pH após o tempo de agitação, se o mesmo for $\leq 5,0$ a solução extratora a ser utilizada consiste no $pH\ 4,93 \pm 0,05$, visto que a característica ácida indica a presença de metais em solução devido a considerável solubilidade dos mesmos em pH ácido.⁽⁴⁰⁾ Entretanto, se o pH medido for $> 5,0$ é necessário fazer a acidificação do meio com HCl de tal forma a causar uma possível perturbação no equilíbrio da solução, pois a maioria dos hidróxidos metálicos possuem estabilidade na faixa de pH entre 7,5 – 11,0.⁽⁴⁰⁾ A etapa seguinte a acidificação, o aquecimento, também tem como objetivo afetar a solubilidade dos metais que estão na forma de carbonatos (CO_3^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-}) na matriz, de tal modo a possibilitar condições experimentais adequadas para que estes sejam solubilizados, causando assim modificações no pH da solução.^(34,36)

Por fim, a utilização da solução extratora com $pH\ 2,88 \pm 0,05$ é necessária quando o resíduo apresenta características alcalinas, deste modo a solução mais ácida favorecerá a perturbação no equilíbrio do sistema, contribuindo para a solubilização dos possíveis metais que se encontram na forma de CO_3^{2-} e PO_4^{3-} . Em contra partida, a solução extratora com $pH\ 4,93 \pm 0,05$ deve ser utilizada para lixiviação de resíduos que já apresentaram comportamento ácido, ou seja, que indicam a disponibilidade de metais em solução.^(34,40)

2.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE F⁻

Na literatura são reportados diversos métodos analíticos capazes de quantificar íons F⁻ em uma gama de matrizes simples e até as mais complexas. Cada técnica apresenta vantagens e desvantagem referente a sua utilização, algumas das desvantagens associadas as técnicas são o elevado custo, a necessidade de etapas de preparo de amostra, o que acarreta a possibilidade de contaminação cruzada, a pouca seletividade, a baixa precisão e ainda baixa frequência analítica. Os métodos colorimétricos, assim como a espectroscopia ultravioleta-visível (Uv-Vis), fluorescência por raios X, cromatografia iônica (IC) e eletrodo de íon seletivo (ISE), são algumas das técnicas que apresentam aplicação para análise de F⁻.^(3,7,14,41-46) Entretanto a IC e ISE são as duas mais amplamente empregadas pela indústria, devido o custo de aquisição, manutenção e utilização relativamente baixo e por possuírem um fácil manuseio da técnica.^(5,47,48) Por este motivo serão discutidos a seguir as características inerentes a estas técnicas analíticas, correlacionando-as suas aplicações para análise de extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria petroquímica.

2.4.1 Cromatografia Iônica (IC)

A IC apresenta vantagem frente a algumas técnicas analíticas por permitir a análise multielementar de uma gama de ânions de forma simultânea, garantindo limites de quantificação satisfatórios para as legislações vigentes, incluindo as normas ABNT NBR 10004-10005:2004⁽⁴⁹⁾ Em contrapartida, é uma técnica que necessita a realização prévia de métodos de extração do analito, acarretando a um elevado período de análise que é somado ao tempo da corrida cromatográfica, causando a diminuição de sua frequência analítica⁽⁷⁾ e merece atenção quanto a coeluição dos picos de retenção, sendo este um dos desafios atrelados a sua aplicação para análises de extratos lixiviados devido a presença de acetato.

A Balcerzak e Kapica (2017) apontam em seus estudos relacionados a análise de F⁻ via IC que o tempo de retenção dos íons acetato (CH₃COO⁻) e F⁻ são muito próximos, o que dificulta a separação efetiva da linha base destes ânions, devido a coeluição destas espécies⁽⁵⁰⁾, por este motivo os autores especificam a coluna cromatográfica que deve ser utilizada para possibilitar a separação mínima dos picos e ainda apresentam cálculos referente as proporções de CH₃COO⁻ : F⁻ para que o resultado da análise seja exato e preciso. Sendo estes alguns dos pré-requisitos que limitam a determinação de F⁻ por IC nos extratos lixiviados, devido o procedimento de obtenção dos extratos ser regulamentado e exigir que tal processo ocorra em meio de ácido acético, conseqüentemente apresentará elevadas concentrações de íons CH₃COO⁻. Alternativas envolvendo o pré-tratamento da amostra como, por exemplo, a fusão alcalina, a utilização de padrões internos, e ainda o uso da estratégia de digestão assistida por combustão induzida por micro-ondas (MIC)

assim como método de pré-concentração do analito, incluindo F^- , para posterior análise têm sido relatadas na literatura. ^(3,10,42,51,52) Porém, a inserção destas etapas de preparo de amostra contribui para a redução da frequência analítica, além de aumentar os riscos de possíveis perdas e/ou contaminações do analito.

2.4.2 Eletrodo íon seletivo para F^-

Outra possibilidade para a quantificação de F^- é a utilização da técnica de eletrodo de íon seletivo (ISE). ^(7,41,47) Seu baixo custo de aquisição, manutenção e utilização é a grande vantagem atrelada a sua implementação em laboratórios de rotina. Contudo, a baixa seletividade referente as interferência de íons, como por exemplo, OH^- , Ca^{2+} , Nb^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} contribuem para a ineficiência da técnica, que quando somada a heterogeneidade e complexidade das matrizes de resíduos sólidos da indústria petroquímica inviabilizam sua aplicação para análise destes extratos lixiviados, visto que o procedimento de extração torna disponível no meio uma gama de elementos da tabela periódica, ou seja, a presença de íons interferentes no meio.

Para minimizar as interferências na determinação de F^- via ISE, comumente as amostras e os padrões de calibração são diluídos em uma solução estabilizadora composta por cloreto de sódio (NaCl), hidróxido de sódio (NaOH), ácido acético (CH_3COOH), acetato de sódio (CH_3COONa) e ácido ciclohexano-1,2-diaminotetra-acético (CDTA), denominada por TISAB, que tem como finalidade regular a força iônica do meio, estabilizar a capacidade tamponante e complexante da matriz da amostra. ^(47,48,53) Entretanto, apesar das interferências relacionadas ao pH, a presença de íons interferentes e as alterações na força iônica serem minimizadas os limites de detecção associados as determinações por ISE são elevados, fator intimamente associado com o uso do TISAB, o que dificulta a análise de íons F^- nos extratos lixiviados.

Em decorrência das grandes dificuldades de análise encontrada para determinação de íons F^- em soluções de extratos lixiviados de resíduos sólidos especialmente os da indústria petroquímica, surge como uma interessante alternativa o emprego da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), um método utilizado para a determinação traços de metais e não-metais.

2.4.3 Espectrometria de Absorção Atômica

Foi na década de 50 que foi iniciado o desenvolvimento da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) pelo físico britânico Alan Walsh, que preconizou o uso de linhas de absorção atômica ao invés de das linhas de emissão atômica. Seu questionamento se fundamentava nas possíveis interferências de sobreposição das linhas de emissão de distintos elementos, fato até então não observável quando comparada as linhas de absorção dos elementos. ^(54,55)

A distinção apresentada entre os espectros faz referência à regra de seleção, onde todo fóton absorvido pode ser emitido pelo átomo excitado, porém nem todas as linhas emitidas podem ser absorvidas. Ou seja, as energias que um átomo pode absorver são quantizadas, sendo uma característica específica de suas transições energéticas, em contrapartida o princípio da emissão atômica se dá pelo decaimento energético entre níveis distintos, podendo ou não respeitar as regras de seleção. Por este motivo, as análises por emissão atômica estão sujeitas a mais interferências. Outra vantagem associada ao uso da absorção atômica é referente à possibilidade de contornar os problemas relacionados aos fenômenos de autoabsorção e autorreversão com o uso de linhas atômicas mais sensíveis.⁽⁵⁶⁾

A medida da radiação eletromagnética que interage com a nuvem de átomos formados é o que possibilita a determinação de metais e não-metais nas amostras em estudo. O instrumento que se apropria do princípio da técnica de AAS é o espectrômetro de absorção atômica, que por sua vez possui quatro componentes básicos, sendo eles: a fonte de radiação, o atomizador, o monocromador e por fim o detector.⁽⁵⁶⁾ Trata-se de uma técnica unanimemente consolidada e difundida. Com seu amplo uso na determinação de metais nas mais diversas matrizes, a compreensão sobre interferentes e a limitação de uso da técnica quanto a elementos que tem linhas em regiões do ultravioleta vácuo foram os principais desafios e inconvenientes da AAS convencional. Para a análise indireta de elementos que possuem linhas de ressonância fora da região espectral instrumental via estruturas moleculares que absorvam a radiação na faixa visível do espectro, tornou-se necessário o aperfeiçoamento desta técnica analítica com o desenvolvimento de monocromadores de alta resolução, tornando possível a retomada de pesquisas relacionadas à absorção molecular.

2.4.4 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e sua aplicação para determinação molecular

Visando a retomada de pesquisas estagnadas devido as limitações instrumentais da AAS convencional, o desenvolvimento do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), sendo composto por uma fonte contínua de radiação, um monocromador de alta resolução e por um detector do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada) ampliou os olhares voltados para o uso da técnica, principalmente pela possibilidade da determinação de não-metais.⁽⁵⁶⁾

A nova fonte de radiação operada a uma potência de 300 W, lâmpada de arco-curto de xenônio, permite a emissão da radiação eletromagnética em uma faixa mais ampla do espectro, entre 190 e 900 nm, possibilitando o monitoramento de átomos, moléculas diatômicas, triatômicas e ainda a viabilidade de realizar determinações simultâneas, onde o único pré-requisito é garantir que as espécies atômicas distintas possuam linhas de absorção dentro do mesmo intervalo espectral,

entre 0,3 a 3,0 nm.^(57,58) O monocromador por sua vez passou a separar eficientemente a radiação emitida pela fonte, resultando em uma alta resolução onde separa aproximadamente 1,6 pm por pixel em 200 nm. Isto foi possível devido a presença de um prisma dispersor, uma rede de difração *Echelle* e um conjunto de espelhos. Além da inovação frente a fonte de radiação e o monocromador, o detector CCD também contribuiu significativamente para o aperfeiçoamento da técnica.⁽⁵⁸⁾

O detector CCD apresenta configuração de arranjo linear sendo composto por 512 pixels, cada pixel atua com um amplificador individual sensível na região ultravioleta e visível do espectro, possibilitando a captura de diferentes comprimentos de onda que colidem em sua superfície. Com o grande avanço do detector CCD somado ao programa computacional se tornou possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, através da construção de um espectro tridimensional da espécie atômica, composto pela absorvância em função do tempo e comprimento de onda selecionado, entretanto apenas 200 pixels são utilizados com finalidade analítica, os demais auxiliam na correção do fundo.^(8,57,59)

A técnica de HR-CS AAS é considerada apropriada para estudos envolvendo espécies moleculares de halogênios, tal como o F, devido as peculiaridades atrelada a este elemento, como sua alta eletronegatividade que resultam em um elevado potencial de ionização, além de suas linhas ressonantes estarem dispostas fora da região espectral do instrumento. Para isso é necessário introduzir concomitantemente no atomizador um reagente que auxiliará na formação da molécula, denominado por gerador de molécula. Entretanto é importante ressaltar que as moléculas selecionadas para desenvolvimento do estudo devem apresentar energia de ligação superior a 500 kJ mol⁻¹, com a aplicação de temperaturas de até 2700 °C no atomizador, forno de grafite ou chama, para garantir as condições necessárias de formação das espécies moleculares diatômicas ou triatômicas. As espécies moleculares compostas por 3 ou mais átomos apresentam elevada probabilidade de serem dissociadas devido a alta energia fornecida.⁽⁸⁾

Tendo em vista a formação de espécies moleculares no atomizador espera-se que o espectro molecular formado apresentará um perfil diferente dos obtidos para átomos, em consequência das energias associadas ao fenômeno da formação molecular, correspondente as transições eletrônicas, vibracionais das ligações químicas e rotacionais.^(8,56)

Para as moléculas diatômicas as transições eletrônicas ocorrem na região ultravioleta-visível do espectro, em consequência dos orbitais moleculares serem resultantes da sobreposição de seus respectivos orbitais atômicos, onde a diferença energética entre eles são semelhantes. As energias vibracionais referem-se ao alargamento e encurtamento das ligações entre os átomos, apresentando grandezas menores que a de excitação eletrônica, podendo ser observadas na região do infravermelho do espectro. Por fim, as energias rotacionais podem ser observadas na região do infravermelho longínquo e micro-ondas, por apresentarem de três a quatro ordens de grandeza

menor que a energia vibracional. As energias rotacionais estão associadas ao movimento dos átomos no eixo longitudinal em relação ao eixo perpendicular.^(8,56)

A utilização de espectrômetros de absorção de alta resolução com fonte contínua para a espectrometria de absorção molecular (MAS) viabilizou o desenvolvimento de pesquisas atreladas a elementos que até então eram excluídos por conta da baixa resolução da AAS convencional, possibilitando estudos envolvendo a quantificação de ametais.⁽⁵⁹⁾ A espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS) já está consolidada e vem se destacando como alternativa para determinação de não-metals, como o F, de forma indireta pelo monitoramento de espécies moleculares formadas no estado vapor.^(8,60,61) Desta forma a técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF MAS) surge como uma interessante alternativa para a quantificação de F em amostras de extratos lixiviados de resíduos sólidos.

3 ESTADO DA ARTE

Com o avanço da técnica AAS houve um aumento expressivo para determinação de F^- via espécies moleculares com a utilização de atomizadores como chama e forno de grafite, algumas das moléculas reportadas na literatura são, por exemplo GaF, BaF, AlF e CaF. ^(4,10,68,14,15,62-67)

O primeiro trabalho reportado na literatura utilizando a técnica de HR-CS MAS para fazer a determinação de F via espécie molecular GaF foi realizado por Huang, et al. Os autores relatam que a espécie molécula GaF apresenta bandas moleculares entre a região espectral de 211 e 214 nm, entretanto o comprimento de onda de 211,248 nm é o que possui sua maior banda de absorção, sendo este o comprimento de onda fixado para o desenvolvimento de seus estudos. Os autores avaliaram a aplicabilidade de medições analíticas através do monitoramento da molécula GaF, avaliando potenciais interferentes químicos e espectrais com o uso de soluções salinas metálicas com elevada concentração. Não foram relatadas interferências sérias durante o desenvolvimento do método, por este motivo os autores afirmam ser uma interessante alternativa para análise de F, sendo um método confiável. Os limites de detecção obtidos foram de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A verificação da exatidão do método proposto foi realizada com aplicação do material padrão de referência de fosfato (BCR N° 33).⁽⁶²⁾

Ozbek e colaboradores realizaram um grande número de pesquisas científicas que englobam a utilização de moléculas de F via HR-CS MAS. Ozbek, et al, (2014) utilizaram o comprimento de onda 495,088 e 495,263 nm para a determinação de íons fluoreto em água e leite monitorando a molécula BaF. Para a determinação de F nas amostras de leite os autores utilizaram a calibração por adição de padrão, devido a interferências não espectrais observadas referentes à concomitante presente na matriz do leite. Os limites de detecção obtidos pelos autores foram de 0,026 a $0,013 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$.⁽⁴⁾ Em outro estudo, Ozbek, et al, (2014) avaliaram a concentração de F em vinhos Turquês, monitorando a molécula CaF nos comprimentos de onda 606,440 e 606,231 nm. Também foi utilizada a calibração por adição de analito devido a maior complexidade da matriz. O limite de detecção da metodologia proposta foi de $0,018 \text{ mg L}^{-1}$.⁽¹⁰⁾

Machado, et al, (2014) determinaram F, por HR-CS MAS, os autores utilizaram também o comprimento de onda 606,440 nm para investigar a influência de modificadores químicos (Pd, Ir e Pd/Mg) na formação da molécula CaF. Uma amostra certificada de carvão (NIST 1635) foi submetida ao método para avaliar a exatidão e precisão, comprovando então a eficiência do método utilizado.⁽⁶⁶⁾

Borges, et al, (2016) analisaram a presença de F em amostras de sombra de olhos. As amostras foram moídas previamente para obtenção de partículas com até 250 μm de tamanho para posterior utilização de 0,03 e 0,05 mg da amostra ser introduzida na plataforma do amostrador sólido. Em seguida, os autores adicionaram 20 μL de uma solução $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ca sobre a amostra e

submeteram ao programa de temperatura otimizado para o comprimento de onda 606,045 nm. A validação do método foi realizada com a utilização de duas amostras de material certificado que possuem o valor informado para F, sendo sedimentos de riacho (STSD-3) e concentrado de cobre (NCS DC 28059). O limite de detecção (LOD) e o de quantificação (LOQ) obtidos para a metodologia proposta foram de 2,0 e 6,6 mg kg⁻¹, respectivamente.⁽⁶⁹⁾

Diante dos relatos acima é possível perceber que a utilização da técnica de espectrometria de absorção molecular de fonte contínua com alta resolução (HR-CS MAS) surge como uma alternativa interessante para determinação de F, no entanto o uso de MAS para desenvolvimento de métodos para extratos lixiviados de resíduos sólidos obtidos pela metodologia preconizada pelas normas ABNT NBR 10004-10005:2004, de classificação de resíduos não é reportado na literatura, sendo este um grande incentivo de pesquisa.

A determinação de F em amostras de resíduos sólidos da indústria petroquímica assim como dos extratos lixiviados obtido pelo método TCLP não é uma tarefa trivial, no entanto a HR-CS MAS vem sendo aperfeiçoada para a determinação de fluoreto, destacando-se como uma nova alternativa para a determinação desse elemento, sendo um técnica com uma boa frequência analítica, que reduz significativamente o volume de resíduos químicos gerados, que não se faz o uso de solventes orgânicos comumente associado a metodologias de extração, contribuindo à química verde.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma nova metodologia para a determinação de fluoreto via CaF em extratos lixiviados de resíduos ambientais nos meios de extração preconizados pela norma (pH 2,88 e 4,93) segundo a norma ABNT NBR 10005:2004, utilizando a técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite (HR-CS GF MAS).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar procedimentos de lixiviação em resíduos de acordo com a Norma ABNT NBR10005:2004.
- Estabelecer curvas de pirólise e vaporização para a molécula CaF no meio aquoso e nos dois pH 4,93 e 2,88 utilizados pela Norma ABNT NBR 10005:2004 nos processos de extração (lixiviados);
- Avaliar o comportamento térmico da molécula CaF na presença de ácido através de curvas de pirólise e vaporização nos três meios (aquoso, pH 4,93, pH 2,88);
- Estudar a estabilidade térmica da molécula na presença de modificadores químicos (Pd, Ir, W);
- Estudar a formação estequiométrica da molécula CaF;
- Estabelecer curvas de pirólise e vaporização para molécula CaF nas soluções dos lixiviados dos resíduos sólidos;
- Estabelecer os parâmetros de mérito do método desenvolvido (faixa de trabalho, equação de reta, coeficiente de correlação, LOD e LOQ);
- Determinar a concentração de F em soluções de lixiviados de resíduos sólidos (borra de petróleo, cascalho de perfuração, lodo prensado e xisto.).
- Investigação da estabilidade temporal do F nos extratos lixiviados.

5 METODOLOGIA

5.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os estudos do comportamento térmico da molécula CaF foram realizados utilizando um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 da AnalytikJena (Jena, Germany). Todas as medidas foram realizadas usando tubo de grafite piroliticamente tratado com plataforma integrada de grafite pirolítico (Analytik Jena Part No. 407-A81.025). O comprimento de onda monitorado foi 606,4322 nm (comprimento de onda da *bandhead*) para molécula CaF.

5.2 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de no mínimo grau analítico de pureza. A água ultra-pura obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 M Ω cm. O padrão monoelementar de flúor foi preparado a partir do sal NH₄NbF₆ SPEX (Edison, NJ, Estados Unidos) sem acidificação. A solução geradora da molécula de CaF foi preparada a partir do sal Ca(NO₃)₂.4H₂O \geq 99,0% (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA). As soluções foram preparadas em meio de CH₃COOH glacial P.A. ACS 99,7% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e NaOH em micro pérola P.A. (Neon, Suzano, Brasil). W usado no recobrimento da plataforma. Argônio, comprimido \geq 99,0 % (P-4563).

5.3 AMOSTRAS UTILIZADAS

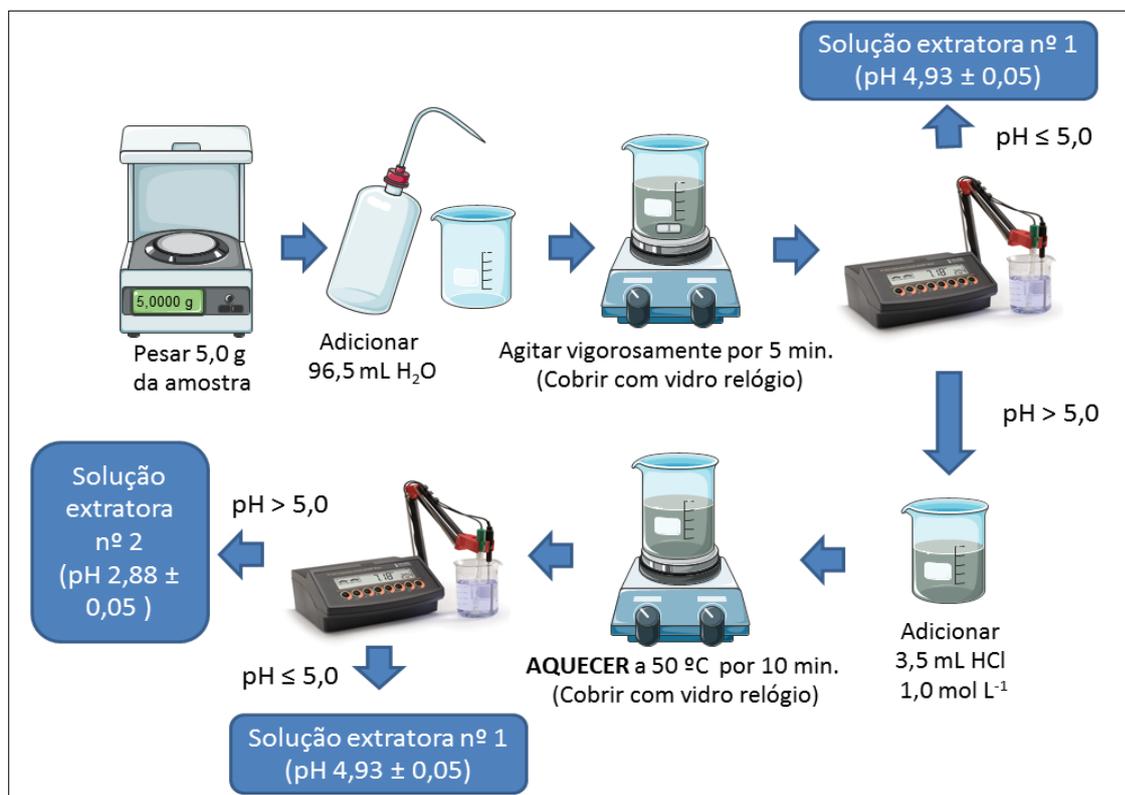
Todas as amostras utilizadas neste estudo são resíduos sólidos de origem da indústria petroquímica, sendo provenientes do processo de extração e ou refino do petróleo. As amostras são denominadas por borra de petróleo, cascalho de perfuração, lodo prensado e xisto, sendo compostas majoritariamente por solo e óleo, com uma menor fração de água, exceto o xisto. Este por sua vez é uma rocha tipo folhelho semelhante a uma rocha laminar com dureza elevada. As amostras de borra de petróleo, cascalho de perfuração e lodo prensado apresentam característica oleosa com alta viscosidade, sendo a borra de petróleo mais oleosa quando comparada as demais. As amostras possuem coloração que variam de marrom escuro a preto. No laboratório, as amostras de borra de petróleo e lodo prensado foram recebidos em sacos plásticos envoltos de uma lata metálica. A amostra de cascalho de perfuração foi recebida em uma garrafa plástica e, o xisto em um saco plástico. Todas as amostras foram recebidas a temperatura ambiente.

5.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.4.1 Procedimento de Lixiviação

Para a definição do pH da solução extratora que deve ser utilizada no processo de extração, uma alíquota de 5,0 g do resíduo sólido, com tamanho de partícula menor que 0,9 mm, foi transferida para um Becker e submetida a agitação vigorosa com 96,5 mL de água deionizada por um período de 5 minutos com o auxílio de um agitador magnético. Posteriormente o pH da solução foi medido. Se o pH for menor ou igual a 5,0 deve-se utilizar a solução de extração nº 1, sendo esta a solução com $\text{pH } 4,93 \pm 0,05$. Caso a solução apresente pH maior que 5, deve-se adicionar 3,5 mL de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, homogeneizar a solução, cobrir o Becker com um vidro de relógio e aquecer a 50°C por um período de 10 minutos. Após o aquecimento, é necessário fazer a aferição do pH novamente, entretanto o mesmo só pode ser medido quando a solução estiver a temperatura ambiente. Se o pH for menor ou igual a 5,0 deve-se utilizar a solução de extração nº 1 ($\text{pH } 4,93 \pm 0,05$) e se o pH obtido for menor que 5, a solução extratora a ser utilizada é a de nº 2, sendo a solução com $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$. A Figura 2 ilustra as etapas descritas acima.

Figura 2 - Determinação da solução extratora para o procedimento de lixiviação segundo a norma ABNT NBR 10005 (2004).

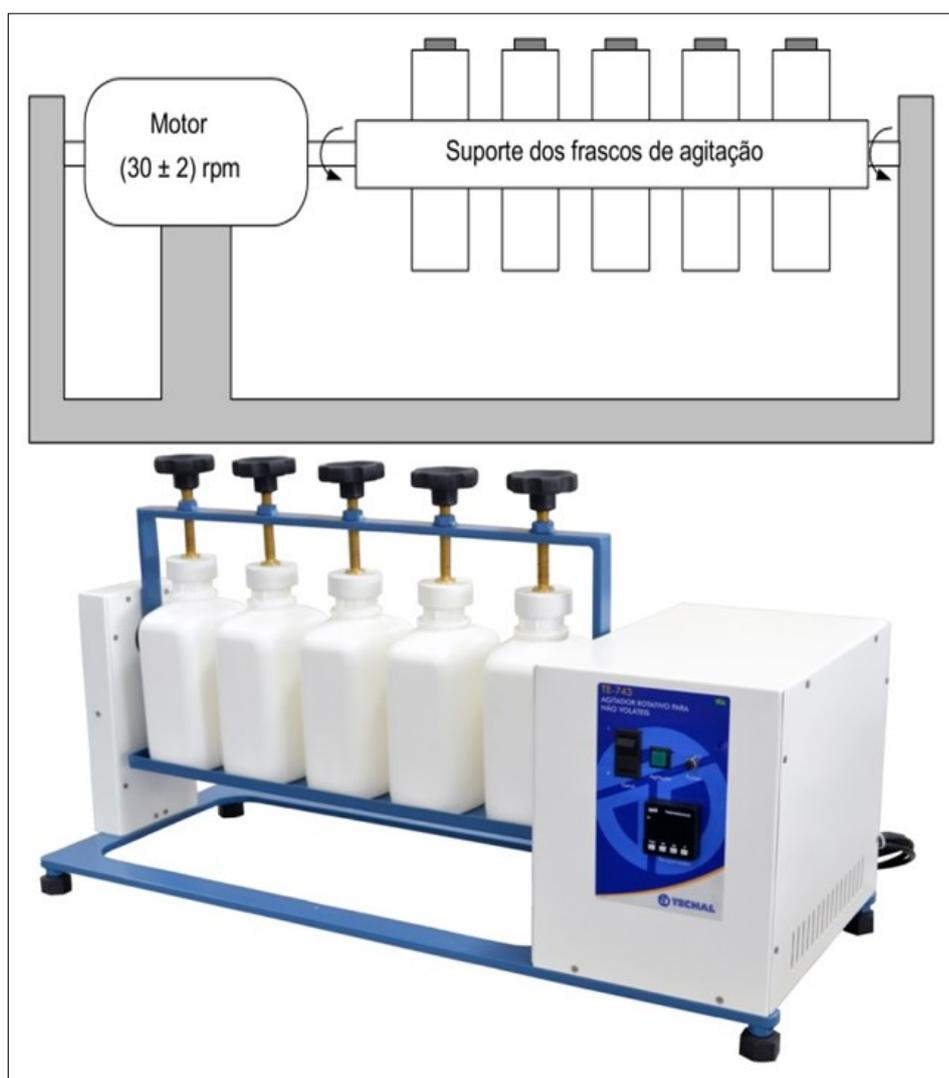


Fonte: a autora (2019)

Cabe ressaltar que o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para determinação de F em extratos lixiviados de resíduos da indústria petroquímica, por este motivo a etapa referente a determinação da solução extratora não foi desenvolvida para as amostras analisadas, sendo ambos os meios extratores avaliados quanto a formação da espécie molecular CaF.

Dando sequência aos procedimentos estabelecidos pela Norma, com o pH da solução extratora definida, inicia-se os procedimentos para obtenção do extrato lixiviado. Deve-se pesar $100,0 \pm 0,1$ g de resíduo sólido e transferi-la para um frasco de politetrafluoretileno (PTFE), em seguida deve ser adicionada uma quantidade de solução extratora igual a 20 vezes a massa utilizada (2,0 L). Subsequentemente, o frasco de PTFE deve ser fechado e ainda utilizar uma fita de PTFE para evitar futuros vazamentos durante o processo de extração. Posteriormente o frasco deve ser mantido sob agitação durante 18 ± 2 horas a temperatura de até 25°C com rotação de 30 ± 2 rotações por minuto (rpm) no agitador rotatório, Figura 3.

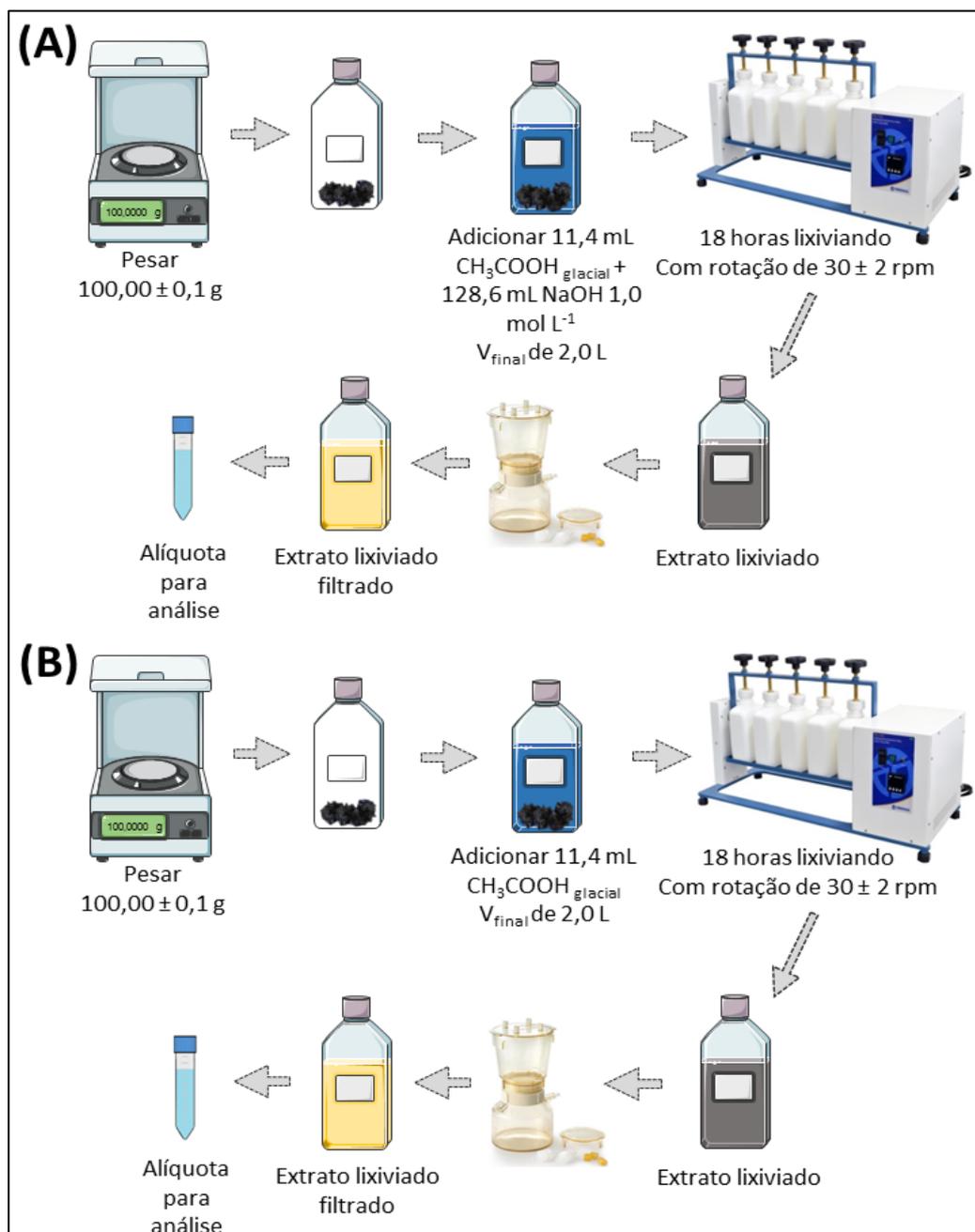
Figura 3 - Agitador rotativo para não voláteis



Dependendo das características das amostras pode ocorrer o aumento da pressão interna do frasco, nestes casos o frasco deve ser aberto após um período de 15, 30 e 60 minutos de agitação.

Após o período de 18 ± 2 horas de agitação a amostra deve ser filtrada utilizando um aparelho de filtração pressurizado ou a vácuo, com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 a 0,8 μm . Por fim é obtido o filtrado, sendo este denominado por extrato lixiviado. A Figura 4 ilustra o procedimento para obtenção dos extratos lixiviados em ambas as soluções extratoras determinadas pela norma.

Figura 4 - Procedimento para obtenção do extrato lixiviado segundo a norma ABNT NBR 10005 (2004) para resíduos que apresentaram característica referente a solução extratora com (A) $\text{pH } 4,93 \pm 0,05$ e (B) $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$.



Com a obtenção dos extratos lixiviados, basta estabelecer uma técnica analítica livre de interferentes capaz de determinar com precisão e exatidão a quantidade de flúor presente nos extratos lixiviados.

5.4.2 Otimização do Programa de Temperatura

Inicialmente o programa de temperatura foi otimizado por meio de curvas de pirólise e vaporização para a molécula CaF usando NH_4NbF_6 como fonte de F e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor da molécula. Alíquotas de 10 μL da solução padrão de F ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foram introduzidas diretamente no forno de grafite junto com 20 μL da solução de Ca $1,0 \text{ g L}^{-1}$ para observação do espectro de absorção molecular. As curvas de pirólise e vaporização foram obtidas para os meios preconizados pela norma, soluções de ácido acético (pH 2,88 e 4,93).

A otimização das condições para formação da molécula foram realizadas, incluindo o estabelecimento da concentração adequada de Ca que garantisse que todo o F formasse a espécie CaF com a maior intensidade de formação possível, assim como o perfil do espectro com as bandas mais definidas, com um único tempo de vaporização. Para esta otimização, manteve-se fixa a massa de F (limitante da molécula) em 5 ng e variou-se a massa de Ca (precursor da molécula) para as seguintes massas: 1; 2; 10; 20; 40; 60; 80; 100; 120; 160 e 200 μg . Avaliou-se também o comportamento do sinal na ausência de Ca.

Na Tabela 1 consta o programa de temperatura otimizado para o método de determinação do analito F via CaF.

Tabela 1 - Programa de temperatura otimizado para CaF por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (s)	Tempo (s)	Vazão de Argônio (mL min^{-1})
Secagem	80	6	38,5	2,5
Secagem	110	3	40,0	2,5
Pirólise	1000	300	13,0	2,5
Auto Zero	1000	0	5,0	0
Vaporização	2300	1500	10,8	0
Limpeza	2450	500	4,5	2,5

Fonte: a autora (2019).

Os tubos de grafite utilizados durante o desenvolvimento deste projeto foram previamente recobertos com modificador permanente de W ($500 \mu\text{g}$), onde foram injetadas alíquotas de 50 μL da solução padrão de W ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e submetidas ao programa de temperatura disponível pelo *software* do instrumento, apresentado na Tabela 2. Foram realizados 10 ciclos de injeções das alíquotas de solução padrão de W, tendo em vista a formação de um filme protetor na plataforma do

tubo, com o intuito de aumentar o tempo de vida útil do forno. Cabe ressaltar que as etapas subsequentes a terceira etapa de secagem só ocorrem após a realização da décima injeção de W ao forno de grafite.

Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado no recobrimento da plataforma com modificador químico permanente de tungstênio por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura (° C)	Rampa (s)	Tempo (s)	Vazão de Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem	90	5	40	2,5
Secagem	110	1	40	2,5
Secagem	130	1	20	2,5
Pirólise	1200	300	10	2,5
Auto Zero	1200	0	5	0
Vaporização	2100	1500	4	0
Limpeza	2100	500	4	2,5

Fonte: a autora (2019).

5.4.3 Determinação de F

Com o método otimizado, foram determinadas as concentrações de fluor em extratos lixiviados de seis resíduos sólidos da indústria petroquímica, sendo duas borra de petróleo, um cascalho de perfuração, dois lodo prensado e um xisto. Foi utilizada a curva de calibração com padrões aquosos de F com concentrações de 0,05; 0,15; 0,25; 0,50 e 0,75 mg L⁻¹, manteve-se fixa a concentração otimizada do precursor da molécula (Ca) em 5,0 g L⁻¹. As medidas foram realizadas em triplicata e em cada replicata eram introduzidos no forno de grafite 10 µL da solução padrão contendo F e 20 µL de solução de Ca 5,0 g L⁻¹. Posteriormente foram realizadas 10 leituras do primeiro ponto da curva de calibração para obtenção dos limites de detecção e quantificação do método.

Excepcionalmente para a amostra de cascalho de perfuração foi preciso adotar o método de calibração por adição de analito. A curva foi preparada com 0,0; 0,1; 0,25; 0,50 e 0,70 mg L⁻¹, manteve-se fixa a concentração otimizada do precursor da molécula (Ca) em 5,0 g L⁻¹. Em todos os pontos da curva foram adicionados 2 mL do extrato lixiviado e avolumados para 10 mL. O procedimento quanto ao número de replicata e a introdução da amostra no forno de grafite, foram mantidos constantes, conforme especificado para a curva de calibração aquosa, descrito acima.

Testes de recuperação foram realizados após a obtenção dos extratos lixiviados em três níveis de concentração, 0,10; 0,20 e 0,40 mg L⁻¹, para avaliar a exatidão do método.

5.4.4 Avaliação temporal da estabilidade do F nos extratos lixiviados

Avaliou-se a estabilidade do F em meio dos extratos lixiviados durante um período de 21 dias. A concentração de F nos extratos foi determinada após um dia da obtenção do extrato lixiviado, sendo esta monitorada periodicamente em intervalos de 7, 14 e 21 dias. Cada leitura foi realizada com alíquotas de 10 μL do extrato lixiviado que foram introduzidos diretamente no forno de grafite junto com 20 μL da solução de Ca $5,0 \text{ g L}^{-1}$ para observação do espectro de absorção molecular da molécula CaF.

5.4.5 Influência da alteração entre a razão massa/volume

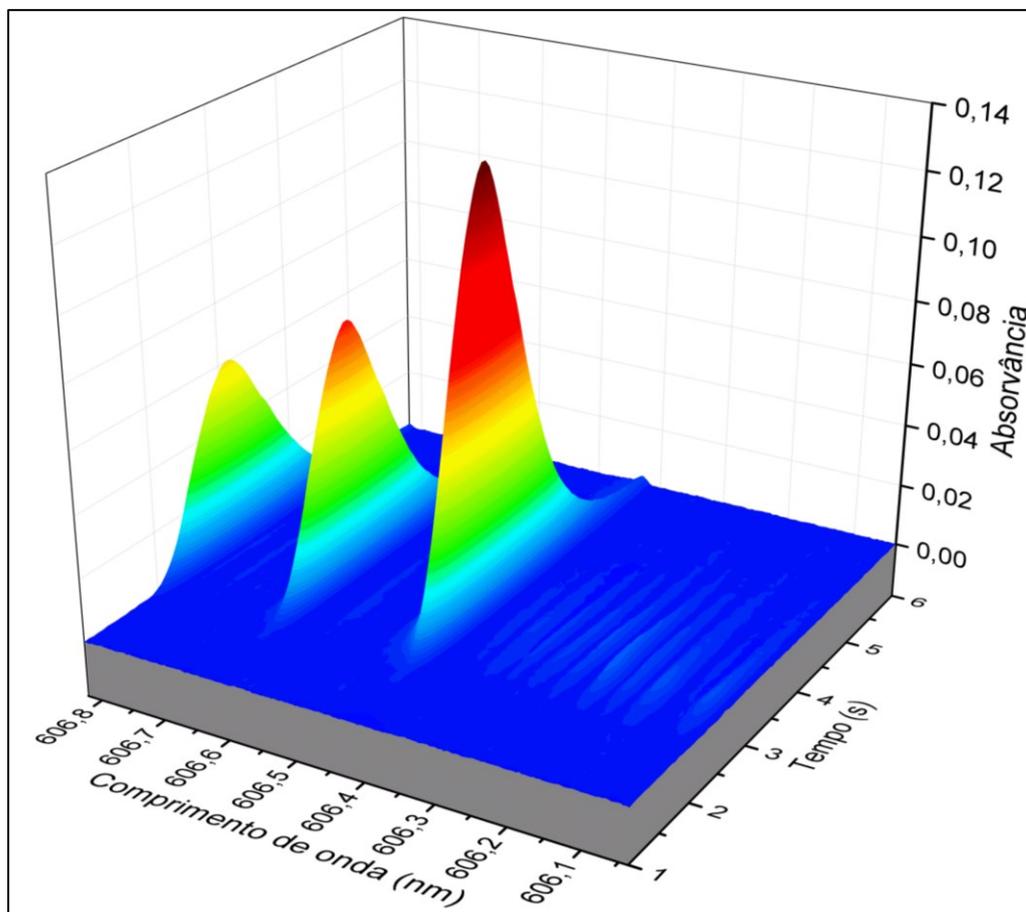
Visando contribuir com a química verde, tendo em vista que a técnica de HR CS MAS necessita de poucos microlitros de extratos lixiviados para análise F via molécula CaF, foi avaliada a influência da modificação da razão massa/volume durante o processo de lixiviação em função da extração do analito. Foram avaliados os volumes de 0,2 e 0,04 L de solução extratora para 10,0 e 2,0 g de resíduo sólido, respectivamente, comparando com os valores preconizados pela norma de 2,0 L de solução extratora para 100,0 g de resíduo sólido. Todos os demais procedimentos estabelecidos pela norma para obtenção dos extratos lixiviados não foram modificados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 A ESCOLHA DA MOLÉCULA E DO COMPRIMENTO DE ONDA

A molécula CaF foi escolhida para realização deste trabalho devido sua elevada sensibilidade, o que justifica sua vasta aplicação reportada na literatura. O comprimento de onda selecionado foi de 606,4322 nm, pertencente a região visível do espectro e que corresponde as bandas de transições do sistema $X^2 \Sigma^+ - A^2 \Pi$ com energia de dissociação de 529 kJ mol^{-1} .^(10,18) O espectro 3D da molécula está representado na Figura 5. O modo para correção de fundo BGC (*correction background*) aplicado durante as leituras realizadas no desenvolvimento da metodologia foi o modo IBC, sendo a correção sugerida pelo próprio instrumento. A escolha foi realizada devido a região espectral molecular possuir baixa incidência de interferentes espectrais, conseqüentemente há pouca formação de “vales” e baixa variação da linha base do espectro.

Figura 5 - Espectro 3D no comprimento de onda 606,4322 nm obtido por HR CS MAS da molécula CaF com adição de 10 μL de 0,5 mg L^{-1} da solução do padrão de F preparado a partir do sal NH_4NbF_6 e 20 μL de solução 5,0 g L^{-1} de Ca preparada a partir do sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Forno de grafite recoberto com W. Temperatura de pirólise 1000 °C e de vaporização 2300 °C.

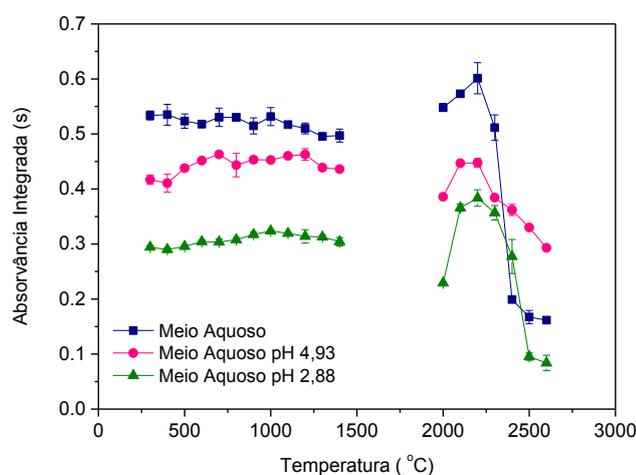


Fonte: a autora (2019).

6.2 OTIMIZAÇÃO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA

A otimização do programa de temperatura foi realizada através das curvas de pirólise e vaporização para a molécula CaF em meio aquoso, em pH 2,88 e pH 4,93 no comprimento de onda 606,4322 nm utilizando 10 ng de F e 20 µg de Ca com o forno de grafite recoberto com 500 µm de W. Foi observado que a molécula apresenta elevada estabilidade térmica nos três meios avaliados, porém com o aumento da acidez da solução ocorre um supressão ou redução na intensidade de formação da molécula CaF (Figura 6). Este fenômeno se deve ao fato de que o flúor é um elemento muito volátil e reativo e sua perda pode estar ocorrendo nas etapas anteriores à vaporização, uma possibilidade é a formação de HF que tem maior volatilidade, outra possibilidade seria nos diferentes meios termos necessidade de quantidade de Ca diferentes, uma vez que em cada meio temos diferentes possibilidades da capacidade de lixiviação do F. Foram estabelecidos como temperatura ótima para os estudos posteriores 1000 °C de pirólise e 2300 °C para vaporização.

Figura 6 - Pirólise e vaporização para molécula CaF no λ 606,4322 nm, com F 10 ng e Ca 20 µg, Ca:F (2000:1). Meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 2300 °C.

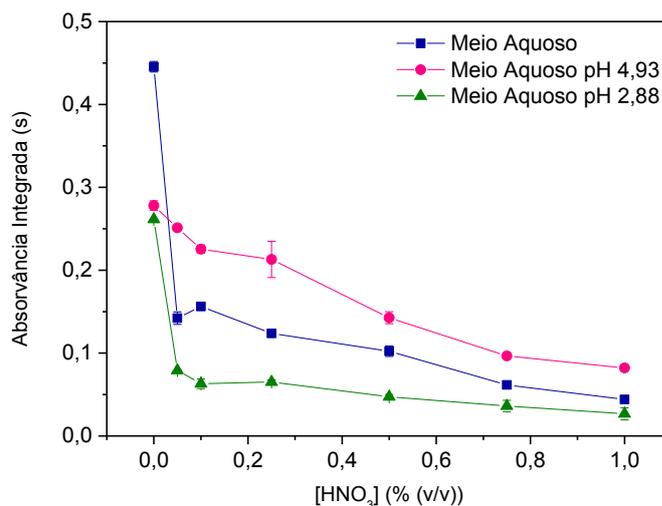


Fonte: a autora (2019)

De acordo com a figura acima observa-se que a molécula apresenta uma considerável estabilidade térmica em todos os meios, porém com o aumento da acidez da solução ocorre um decaimento na intensidade de formação da mesma. Nas curvas de vaporização é possível visualizar que a partir de 2300 °C ocorre uma significativa diminuição do sinal analítico, estando correlacionada com a grande energia cinética atribuída pelas moléculas no interior do forno de grafite que acabam “saindo” do forno de grafite, este fenômeno é denominado por perda difusional. A temperatura ótima encontrada e estabelecida para os estudos posteriores foi de 1000 °C de pirólise e 2300 °C de vaporização.

O armazenamento das soluções para análise de metais é realizado através da adição de HNO_3 1 % (v/v), garantindo que os analitos não sejam adsorvidos nas paredes dos frascos onde são guardados. Para os ametais, como o flúor, não se conhece o efeito causado pela adição de ácido, assim um estudos foi realizado para saber sua influencia, neste estudo foi utilizado o sal NH_4NbF_6 ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de F) e o sal de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ca) como segue a Figura 7.

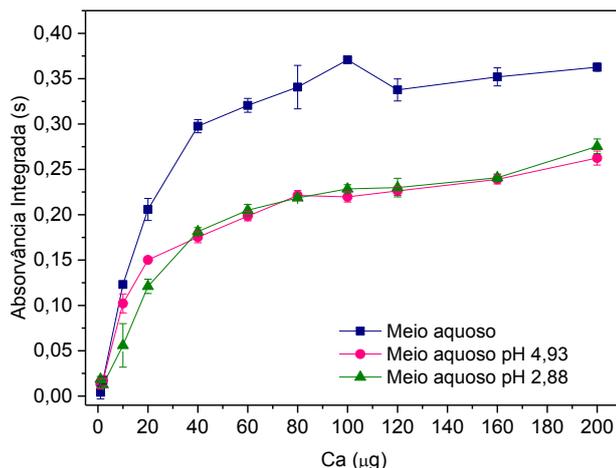
Figura 7 - Estudo da influência do ácido nítrico na formação da molécula CaF no meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88.



Fonte: a autora (2019)

Com a Figura 7 podemos observar que a formação de CaF é influenciada diretamente pela presença do ácido, uma vez que com a quantidade mínima adicionada ocorre a completa supressão da molécula. Esta instabilidade da formação da molécula levou a testes de modificadores químicos, como Pd, Ir e Pd/Mg, porém os modificadores são provenientes de uma solução de 15 % (v/v) de ácido nítrico, 10 % (v/v) de HCl e uma mistura de soluções estoque que possui 15 % (v/v) e 17% (v/v) de ácido clorídrico e nítrico, respectivamente. Mesmo com a diluição dessas soluções estoques a concentração final de ácido é relativamente alta e o efeito do Pd, Ir e Pd/Mg não influencia positivamente no mecanismo de formação da molécula, ou seja, seu favorecimento. Levando tal fato em consideração, o estudo com a molécula CaF mostrou-se com significativa estabilidade térmica e os estudos previstos com os modificadores químicos foram desconsiderados.

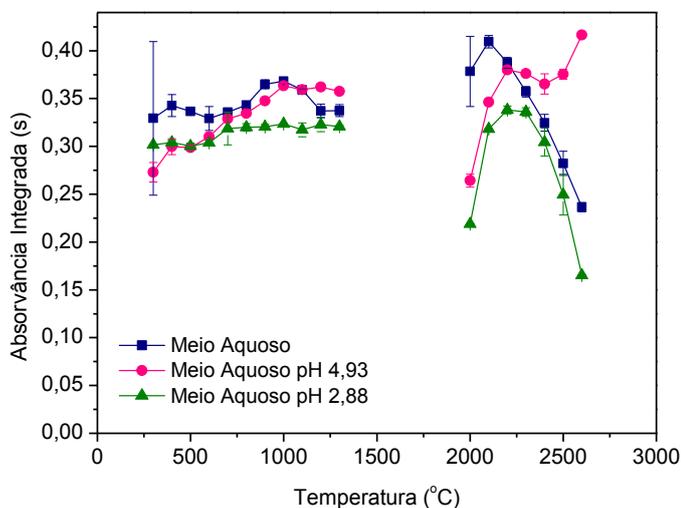
Para garantir que todo o flúor contido na amostra fosse vaporizado na forma de CaF, um estudo da variação da concentração de Ca, mantendo a concentração de F fixa em $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, foi realizado e percebeu-se uma constante absorvância integrada a partir de $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ca (Figura 8). Logo, todas as curvas de pirólise e vaporização realizadas posteriormente foram realizadas com Ca $5,0 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, uma relação Ca: F de 10000:1, para garantir que todo o F fosse convertido na molécula.

Figura 8 - Concentração de Ca *versus* formação da molécula.

Fonte: a autora (2019).

Foram repetidas as curvas de pirólise e vaporização para o meio aquoso e os pH's preconizados pela norma, utilizando a relação estequiométrica de Ca:F (10000:1), estudada para a formação da molécula CaF (Figura 9).

Figura 9 - Pirólise e vaporização para molécula CaF (10000:1) no λ 606,4322 nm. Meio aquoso, pH 4,93 e pH 2,88. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 2300 °C.

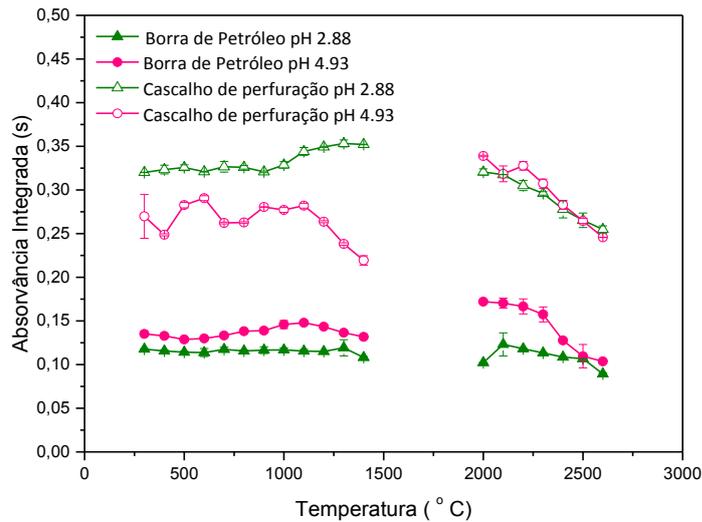


Fonte: a autora (2019).

De acordo com a figura acima o mesmo comportamento térmico foi observado, no entanto a diferença de sensibilidade diminui consideravelmente quando comparada ao estudo anterior (Figura 6) mostrando que agora de forma menos dependente do meio praticamente todo F reage com Ca em excesso formando CaF. Independente do meio a estabilidade da molécula não foi alterada. A temperatura ótima foi mantida para os estudos posteriores, 1000 °C de pirólise e 2300 °C de vaporização.

Curvas de pirólise e vaporização também foram estabelecidas para quatro extratos de resíduos sólidos da indústria petroquímica, referente aos resíduos de borra de petróleo e cascalho de perfuração, em ambos pH's 2,88 e 4,93, Figura 10. O extrato de lixiviado dos resíduos não foram acidificados com ácido nítrico, devido a comprovação da perda de sensibilidade avaliada no estudo anterior.

Figura 10 - Pirólise e vaporização do extrato de lixiviado do resíduo de borra de petróleo e cascalho de perfuração. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 2300 °C.



Fonte: a autora (2019)

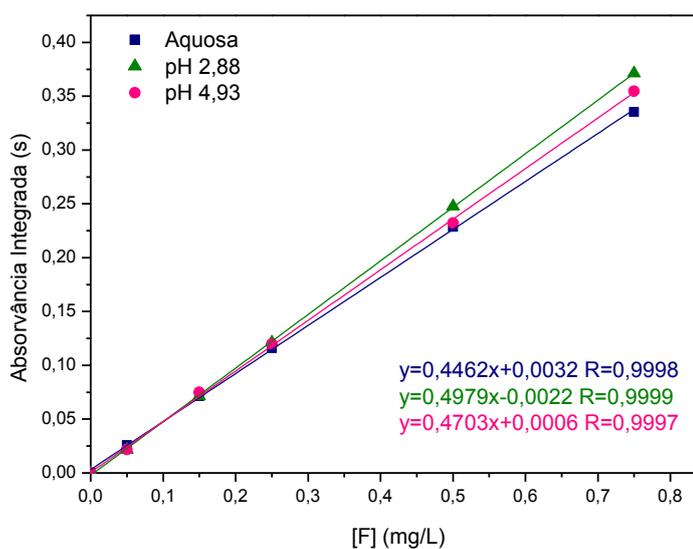
Ao analisar a Figura 10 é possível concluir que a estabilidade térmica da molécula CaF é consideravelmente alta assim como o observado para o padrão de F nos diferentes meios. Pode-se observar que as diferentes matrizes tem perfis de extração diferenciados, as amostras de Borra de petróleo lixiviam mais F em meio de pH 4,93 enquanto que as amostras de cascalho de perfuração lixiviam mais F no pH 2,88. A estabilidade térmica para ambas as matrizes em ambos meios de extração foi observada até cerca de 1400 °C sem perda de sensibilidade, assim como os meios de extração contendo padrão de F e o padrão aquoso, estudados anteriormente. Entretanto ao analisar as curvas de pirólise e vaporização referente ao extrato lixiviado de cascalho de perfuração é possível perceber que a molécula CaF apresenta uma menor estabilidade no pH 4,93 quando comparada ao extrato lixiviado do resíduo de borra de petróleo, sendo estável apenas até 1100 °C.

É importante ressaltar que a maior sensibilidade da formação da molécula CaF para o resíduo de cascalho de perfuração assim como para o meio com pH 4,93 deve ser influência da característica do resíduo, que em diferentes meios pode lixiviar diferentes quantidade de F, por este motivo a norma prevê a determinação prévia da solução extratora antes da realização do procedimento de lixiviação. Neste estudo a massa de 100 µg de Ca foi utilizada a fim de que a mínima relação massa/massa de 20000:1 de Ca:F fosse mantida.

6.3 PARÂMETROS DE MÉRITO E VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO

Três curvas de calibração externa foram preparadas a partir da solução padrão de NH_4NbF_6 nos diferentes meios, aquoso, pH 2,88 e 4,93, utilizando como gerador da molécula 20 μL de uma solução de Ca 5,0 g L^{-1} de forma que a cada ciclo 10 μL de uma solução padrão, com diferentes concentrações de F, era injetado no tubo de grafite e submetido ao programa de temperatura otimizado (Tabela 1). Nesta condição, obteve-se três curvas de calibração, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 - Curvas de calibração externa obtidas em diferentes meios de extração.



Fonte: a autora (2019).

As três curvas apresentaram linearidade e praticamente mesma inclinação. Para avaliar se diferença significativa existe entre resultados da determinação usando uma curva de calibração externa com padrões aquosos e uma curva simulando o meio de extração, o teste-t foi realizado com nível de confiança de 95 %. O valor crítico de t com intervalo de confiança de 95 % é de 4,604, e os valores do teste-t obtidos na comparação da curva de calibração externa com padrões aquosos comparada com os dois meios preconizados pela norma, pH 2,88 e 4,93, foram de 0,170 e 0,909 respectivamente. Como os valores obtidos de t calculado apresentaram valores inferiores ao estabelecido como t crítico, não há evidências de diferença significativa entre a inclinação das retas, sendo possível utilizar a calibração com padrões aquosos para quantificação de F nos lixiviados nos dois meios extratores.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros de mérito referente ao método proposto. Onde o limite de detecção (LOD) é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um certo nível de confiança, o valor do LOD (mg L^{-1}) foi calculado conforme, sendo s o desvio padrão

de dez medidas do branco multiplicado por 3 e dividido pelo o coeficiente angular da curva de calibração aquosa.(1,35)

Tabela 3 - Parâmetros de mérito para determinação de F por HR-CS MAS, utilizando calibração externa com padrões em meio aquoso. Comprimento de onda 606.4322 nm.

Faixa linear (mg L ⁻¹)	0,05–0,75
Coeficiente angular (sL mg ⁻¹)	0,4462
R	0,9998
LOD (mg L ⁻¹)	0,012
RSD, n=10 (%)	4,2

Fonte: a autora (2019)

Visando avaliar a sensibilidade do método, a Tabela 4 apresenta a comparação dos limites de detecção relatados na literatura com os valores obtidos para o método proposto neste estudo.

Tabela 4 - Comparação dos limites de detecção e quantificação dos métodos relatados na literatura com o novo método proposto neste trabalho. Monitorando a molécula CaF.

Estudo	Matriz	LOD (mg L ⁻¹)	RSD (%)
Ozbek, et al. (2015) (10)	Vinho	0,018	< 10
Ozbek, et al. (2013) (15)	Leite	0,026 – 0,013	< 15
Morés, et al. (2011) (18)	Chá	0,16	NI*
Este estudo	Extrato lixiviado de resíduos sólidos	0,012	4,2

*NI: Não informado pelos autores.

Fonte: a autora (2019).

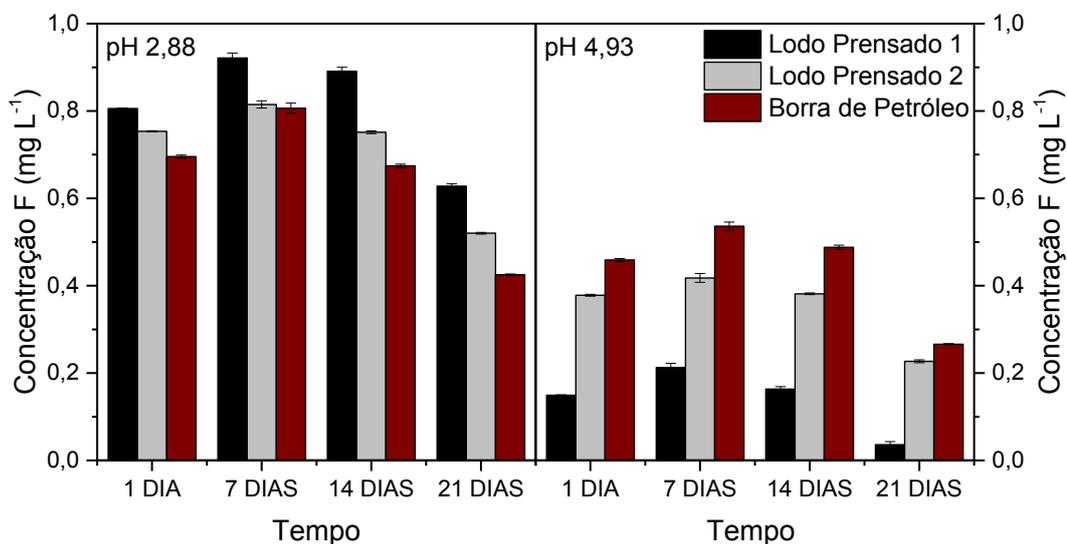
Ao fazer esta comparação, é possível notar que o método proposto proporcionou menores valores de LOD quando comparado aos demais métodos já desenvolvidos. Indicando que o método é sensível e eficiente para a determinação de F em extratos lixiviados de resíduos sólidos provenientes da indústria petroquímica, atendendo ao valor preconizado na norma.

6.4 ESTUDOS DE ESTABILIDADE DO F EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH

Dois tipos de resíduos sólidos da indústria do petróleo e gás, lodo prensado e borra de tanque, foram lixiviados nos meios preconizados pela norma (pH 2,88 e 4,93) e submetidos ao programa de temperatura otimizado. Também foi estudada a perda do analito na amostra com o passar do tempo,

a Figura 12 apresenta as concentrações de flúor obtidas na determinação das amostras com determinação após um dia de preparo do extrato lixiviado, 7, 14 e 21 dias.

Figura 12 - Estabilidade do F em função do tempo de armazenamento dos extratos lixiviados.



Fonte: a autora (2019)

Através do perfil dos dados apresentados na Figura 12 é possível perceber que a partir da segunda semana após o preparo do extrato lixiviado há uma perda do analito nas amostras, sendo a determinação de F recomendada até 7 dias após o procedimento de lixiviação. A perda do analito pode estar relacionada a volatilidade do F e por adsorção aos frascos, assim como a baixa estabilidade dos extratos lixiviados, visto que os mesmos após o processo de filtração apresentavam-se incolor e límpidos, entretanto com o passar do tempo começaram a apresentar material precipitado no fundo dos frascos de armazenamento e alteração em suas colorações, tal fato pode estar relacionado a característica da matriz da amostra.

6.5 INFLUÊNCIA DA ALTERAÇÃO ENTRE A RAZÃO MASSA/VOLUME

Realizou-se também um estudo referente a mudança quanto ao uso de massas menores de resíduos e volumes de solução extratora com o objetivo de diminuir a quantidade de resíduos pós análise, uma vez que para as determinações pouco volume de extrato lixiviado é requerido. O teste t com nível de confiança de 95% foi aplicado na comparação dos volumes extratores de 40 mL e 200 mL em relação aos 2,0 L preconizado pela norma, todos os testes apresentaram diferença significativa, sendo não recomendável a variação dos volumes para determinação de F, Tabela 5.

Tabela 5 - Aplicação do teste t, com nível de confiança de 95 % (n=) entre as proporções massa/volume para o processo de lixiviação.

Volume (L)	pH	T tabelado	Borra de Tanque	Lodo Prensado
			T calculado	T calculado
0,04	2,88	4,604	47,96	117,52
0,04	4,93	4,604	32,33	8,32
0,20	2,88	4,604	40,60	24,66
0,20	4,93	4,604	31,11	0,1245

Fonte: a autora (2019)

6.6 APLICAÇÃO ANALÍTICA

Seis amostras de resíduos sólidos da indústria petroquímica foram submetidos a metodologia desenvolvida, sendo duas amostras referente a lodo prensado, duas amostra de borra de petróleo, um cascalho de perfuração e um xisto. A Tabela 6 apresenta as concentrações de F⁻ quantificadas nestas amostras.

Tabela 6 - Concentração de F em extratos lixiviados de diferentes amostras obtidos por HR-CS MAS

Amostra	pH 2,88			pH 4,93		
	[F ⁻] (mg L ⁻¹)	SD ± (mg L ⁻¹)	RSD (%)	[F ⁻] (mg L ⁻¹)	SD ± (mg L ⁻¹)	RSD (%)
Lodo Prensado 1	0,806	0,001	0,3	0,149	0,001	1,2
Lodo Prensado 2	0,754	0,001	0,3	0,378	0,002	1,2
Borra de Petróleo 1	0,696	0,004	1,0	0,459	0,003	1,3
Borra de Petróleo 2	0,092	0,001	1,3	0,138	0,003	2,0
Cascalho de Perfuração*	0,283	0,002	1,6	0,276	0,001	0,3
Xisto	3,882	0,038	1,0	1,802	0,020	1,1

* valor obtidos através da calibração por adição de analito.

Fonte: a autora (2019)

É possível visualizar a distinção entre a concentração do analito nos diferentes resíduos da indústria petroquímica, estando atrelado ao processo de extração e ou refino que gerou o resíduo. Avaliando a extração do analito da mesma matriz entre os diferentes pH's preconizados pela norma,

supõem-se que lixiviação de concentrações distintas de F extraídas está associada a determinação prévia da solução extratora que deve ser realizada antes do procedimento de lixiviação.

A exatidão para o método proposto foi avaliada através de testes de adição/recuperação. Para as amostras de borra, lodo e xisto, Tabela 7. As recuperações obtidas pela adição de 3 níveis de concentração (0,10, 0,20 e 0,40 mg L⁻¹) variou de 97 a 104%.

Tabela 7 - Valores obtidos para os ensaios de recuperação.

[F] adicionada (mg L ⁻¹)	Calibração	Recuperação (%)	
		pH 2,88	pH 4,93
0,10	Aquosa	96,9	99,1
0,20		100,5	99,8
0,40		104,1	98,1

Fonte: a autora (2019).

As amostras de cascalho por sua vez considerando a calibração externa com padrões aquosos não possibilitou recuperações adequadas, apresentando valores de recuperação abaixo do considerado analiticamente aceito (80 %).

Avaliando os espectros da molécula CaF para as amostras de cascalho observou-se a presença de bandas distintas da molécula alvo, este fato sugere que há interferência espectral, além do mais esta espécie molecular interferente pode ser uma espécie gerada pelo Ca precursor com outros halogênios na matriz o que geraria uma competição na formação da molécula CaF no forno, o que pode explicar as baixas recuperações de F para esta amostra, sendo necessário para as amostras de cascalho uma avaliação extra da proporção Ca:F, uma maior investigação dessa segunda espécie molecular que aparece para avaliação da possibilidade de correção por mínimos quadrados (LSBC) do espectro. Vale ressaltar que essas amostras de cascalho são recentes demandas do laboratório, iniciadas em 2019, então esta linha de pesquisa é bem promissora e necessária.

Por fim, pode-se afirmar que todos os resíduos avaliados pela metodologia proposta não são classificados como tóxicos, pois as concentrações de F⁻ determinadas nos extratos lixiviados estão na faixa de 0,092 a 3,882 mg L⁻¹ e 0,138 a 1,802 mg L⁻¹ para o pH 2,88 e 4,93, respectivamente, sendo concentrações muito inferiores ao valor estabelecido pela norma (150 mg L⁻¹).

7 CONCLUSÕES

A molécula CaF apresentou estabilidade térmica, porém a presença de ácido nítrico no meio suprime o sinal analítico, visto que o flúor é um elemento muito volátil e pode estar sendo combinando com H_3O^+ e conseqüentemente diminuindo a formação da molécula. Quanto a proporção estequiométrica da molécula CaF é necessário manter a relação 20000:1 para garantir que todo o flúor seja convertido na espécie molecular monitorada.

Não é recomendado a adaptação na proporção massa/volume do meio extrator estabelecido pela norma para análise de flúor, visto que há uma maior extração do analito em proporções menores a prevista pela norma.

Percebeu-se que a de extração do flúor em diferentes matrizes de resíduos sólidos da indústria petróleo e gás se dá de forma distinta. É recomendada a análise do extrato lixiviado com até sete dias após a obtenção do mesmo, visto que há uma perda significativa do analito na amostra com o passar do tempo. Testes de adição e recuperação foram satisfatórios (97 a 104 %) quando a determinação de flúor é realizada em até sete dias após o procedimento de lixiviação. Testes estatísticos comprovam a possibilidade de utilização da curva de calibração aquosa para determinação de flúor nos dois meios extratores (pH 2,88 e 4,93). O método apresentou elevada sensibilidade para determinação de flúor em extratos lixiviados, com limites de detecção satisfatórios (LOD 0,02 mg L⁻¹ para o pH 2,88 e 0,04 mg L⁻¹ para o pH 4,93), atendendo as exigências estabelecidas pela norma. Considerando ao valores de concentração de F⁻ estabelecidos pela legislação vigente, as amostras analisadas não são consideradas tóxicas, pois apresentaram concentração de fluoreto inferior a 150 mg L⁻¹.

REFERÊNCIAS

1. ABNT. ABNT NBR 10004:2004 Resíduos sólidos - Classificação. Assoc Bras Normas Técnicas [Internet]. 2004;77. Available at: http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf
2. ABNT. ABNT NBR 10005:2004 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Assoc Bras Normas Técnicas. 2004;16.
3. Štepec D, Tavčar G, Ponikvar-Svet M. Measurement uncertainty evaluation and traceability assurance for total fluorine determination in vegetation by fluoride ion selective electrode. *J Fluor Chem* [Internet]. 2018; Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113918302288>
4. Ozbek N, Akman S. Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer. *Microchem J* [Internet]. 2014;117:111–5. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.013>
5. BLACKWELL, P.A., CAVE, M.R., DAVIS, A.E., MALIK SA. Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection. *J Chromatogr A*. 1997;770:93–8.
6. Hu KK, Huang WX, Su YH, Hu RZ. Simultaneous determination of fluorine and iodine in urine by ion chromatography with electrochemical pretreatment. *Chinese Chem Lett*. 2009;20(12):1483–6.
7. Nicholson K. FLUORINE DETERMINATION IN GEOCHEMISTRY: ERRORS IN THE ELECTRODE METHOD OF ANALYSIS. *Chem Geol*. 1983;38:1–22.
8. Welz B, Lepri FG, Araujo RGO, Ferreira SLC, Huang MD, Okruss M, et al. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces-A review. *Anal Chim Acta*. 2009;647(2):137–48.
9. Heitmann U, Becker-ross H, Florek S, Huang D. Determination of non-metals via molecular absorption using high- resolution continuum source absorption spectrometry and graphite

furnace atomization. 2006;1314–20.

10. Ozbek N, Akman S. Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer. *LWT - Food Sci Technol* [Internet]. 2015;61(1):112–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.032>
11. Boschetti W, Dessuy MB, Pizzato AH, Goreti M, Vale R. New analytical method for total fluorine determination in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Microchem J* [Internet]. 2017;130:276–80. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.003>
12. Zuo H, Chen L, Kong M, Qiu L, Lü P, Wu P, et al. Toxic effects of fluoride on organisms. *Life Sci*. 2018;198:18–24.
13. Mehta A. Biomarkers of fluoride exposure in human body. *Indian J Dent* [Internet]. 2013;4(4):207–10. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijd.2013.05.002>
14. Ozbek N, Akman S. Solid sampling determination of total fluorine in baby food samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Food Chem* [Internet]. 2016;211:180–4. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.044>
15. Ozbek N, Akman S. Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry. *Food Chem* [Internet]. 2013;138(1):650–4. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.008>
16. Brasil. Manual de fluoretação da água para consumo humano. 2012;72.
17. Chowdhury A, Adak MK, Mukherjee A, Dhak P, Khatun J, Dhak D. A Critical Review on Geochemical and Geological Aspects of Fluoride Belts , Fluorosis and Natural Materials and Other Sources for Alternatives to Fluoride Exposure. *J Hydrol* [Internet]. 2019;574:333–59. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.033>
18. Morés S, Monteiro GC, Santos S, Carasek E, Welz B. Talanta Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization

- of the calcium mono-fluoride CaF. 2011;85:2681–5.
19. Paulo P, Pontes O. Corrosão: colunas de perfuração de poços de petróleo. 2015;3:65–74.
 20. Frauches-santos C, Albuquerque MA, Márcia CC, Echevarria A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos The Corrosion and the Anticorrosion Agents A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. 2013;6(2):293–309.
 21. Soares M. SISTEMA DE DETECÇÃO DE INCRUSTAÇÕES EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO PELA TÉCNICA DE TRANSMISSÃO GAMA. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2014.
 22. AFFONSO, Bernardo Fernandes, ANDRADE CPS de. ESTUDO SOBRE CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO COM ÊNFASE NO DESENVOLVIMENTO DE UM COMBO COMERCIAL PARA TRATAMENTO QUÍMICO. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2017.
 23. Reis MIP, Silva FDC, Romeiro GA, Rocha AA, Ferreira VF. Deposição Mineral em Superfícies : Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo Mineral scale deposition in surfaces : Problems and opportunities in the oil industry Deposição Mineral em Superfícies : Problemas e Oportunidades na Indústria do petró. 2011;3(1):2–13.
 24. Karla A, Guimarães V, Chiavone-filho O, Augusto C, Carlos A, Costa S, et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo Study of oil sludge characteristics and oil extraction process. :1–10.
 25. Correia D, Regis C, Borges H, Juvinião DM, Carlenise M, Alencar P De, et al. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. Environ Chem Eng [Internet]. 2019;7(1):102934. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102934>
 26. Chen C, Yan X, Xu Y, Yoza BA, Wang X, Kou Y, et al. Activated petroleum waste sludge biochar for efficient catalytic ozonation of refinery wastewater. Sci Total Environ. 2019;651:2631–40.
 27. PETROBRAS. Política de Responsabilidade Social. Disponível em:

<<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/meio-ambiente/politica-de-seguranca-meio-ambiente-e-saude/>>. Acesso em: 03 maio 2019.

28. SOUZA MDD de. Princípio do poluidor-pagador no Direito Ambiental. Conteúdo Jurídico, Brasília - DF 08 dez 2014 Disponível em <<http://www.conteudojuridico.com.br/?artigos&ver=251220>> Acesso em 03 maio 2019.
29. Chainet F, Desprez A, Carbonneaux S, Ayouni L, Milliand M. Investigation of the potential of the ICP-MS / MS for total and speciation analysis in petroleum fractions. Fuel Process Technol [Internet]. 2019;188(January):60–9. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.01.013>
30. METHOD 1311: TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. 1992;1–35.
31. Khalil NM, Algamal Y, Saleem QM. Exploitation of petroleum waste sludge with local bauxite raw material for producing high-quality refractory ceramics. Ceram Int [Internet]. 2018; Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.072>
32. Background H. The Refinery of the Future. 2011.
33. Halim CE, Amal R, Beydoun D, Scott JA, Low G. Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of cementitious wastes containing lead and cadmium. 2003;103:125–40.
34. Sima J, Cao X, Zhao L, Luo Q. Chemosphere Toxicity characteristic leaching procedure over- or under-estimates leachability of lead in phosphate-amended contaminated soils. Chemosphere [Internet]. 2015;138:744–50. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.028>
35. Shakya AK, Ghosh PK. Stability against arsenic leaching from biogenic arsenosulphides generated under reduced environment. J Clean Prod [Internet]. 2018; Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.187>
36. Lu C, Huang M, Lin Y. Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and solidification / stabilization products for construction reuse using TCLP ,

- multi- fi nal pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests. *J Hazard Mater* [Internet]. 2019;368(January):336–44. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.066>
37. Liu Y, Clavier KA, Spreadbury C, Townsend TG. Limitations of the TCLP fluid determination step for hazardous waste characterization of US municipal waste incineration ash. *Waste Manag* [Internet]. 2019;87:590–6. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.045>
38. Procedure L. EVALUATION OF THE TOXICITY CHARACTERISTIC (TCLP) ON UTILITY WASTES. 1985;
39. Yadav S, Yadav S. Investigations of metal leaching from mobile phone parts using TCLP and WET methods. *J Environ Manage* [Internet]. 2014;144:101–7. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.022>
40. Cauduro F. Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos. 2003.
41. Dressler VL, Pozebon D, Flores ÉLM, Paniz JNG, Flores ÉMM. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. *Anal Chim Acta*. 2002;466(1):117–23.
42. Pereira RM, Costa VC, Carla A, Picoloto RS, Flores EMM, Duarte FA, et al. Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. *Talanta* [Internet]. 2015; Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.031>
43. Tarsoly G, Óvári M, Zárny G. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2010;65(4):287–90.
44. An J, Kim KH, Yoon HO, Seo J. Application of the wavelength dispersive X-ray fluorescence technique to determine soil fluorine with consideration of iron content in the matrix. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc* [Internet]. 2012;69:38–43. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.02.006>
45. Wagner A, Raue B, Brauch HJ, Worch E, Lange FT. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene

based activated carbon and combustion ion chromatography. Vol. 1295, Journal of Chromatography A. 2013. 82-89 p.

46. Noguchi Y, Zhang L, Maruta T, Yamane T, Kiba N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. *Anal Chim Acta*. 2009;640(1–2):106–9.
47. Shen J, Gagliardi S, Mccoustra MRS, Arrighi V. Chemosphere Effect of humic substances aggregation on the determination of fluoride in water using an ion selective electrode. *Chemosphere* [Internet]. 2016;159:66–71. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.069>
48. Huang S, Gan N, Zhang X, Wu Y, Shao Y, Jiang Z, et al. Biosensors and Bioelectronics Portable fluoride-selective electrode as signal transducer for sensitive and selective detection of trace antibiotics in complex samples. *Biosens Bioelectron* [Internet]. 2019;128(October 2018):113–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.12.042>
49. Peng B, Wu D, Lai J, Xiao H, Li P. Simultaneous determination of halogens (F , Cl , Br , and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *FUEL* [Internet]. 2011;11–3. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.011>
50. Balcerzak M, Kapica D. Fast Ion Chromatographic Method for the Determination of Formates in Alcoholic Drinks. 2017;2358–64.
51. Picoloto RS, Enders MS, Doneda M, Iop GD, Duarte FA, Barin JS, et al. An in situ pre-concentration method for fluorine determination based on successive digestions by microwave-induced combustion. *Talanta* [Internet]. 2018; Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018310452>
52. McQuaker NR, Gurney M. Determination of Total Fluoride in Soil and Vegetation Using an Alkali Fusion-Selective Ion Electrode Technique. *Anal Chem*. 1977;49(1):53–6.
53. Inst R, Lutz A. Determinação de fluoreto em baixas concentrações : validação de método com eletrodo íon seletivo para análise da água utilizada na preparação de soluções de diálise Determination of fluoride at low concentrations : validation of method using ion selective electrode to analyze the water used in the preparation of dialysis solutions. 2015;74(4):347–

- 60.
54. Walsh A. The development of the atomic absorption spectrophotometer. 1999;1943–52.
55. U BW. Atomic absorption spectrometry - pregnant again after 45 years. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 1999;2081–94.
56. Welz B, Florek S, Heitmann U, Source HC, Bernhard AAS, Becker-ross H, et al. High-Resolution Continuum Source AAS. The better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry. 2005.
57. Borges DLG, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Rev Anal.* 2005;1(18):58–67.
58. Welz B, Borges DLG, Lepri FG, Vale MGR, Heitmann U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2007;62(9):873–83.
59. Resano M, Flórez MR. Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry . A critical review. *Anal Bioanal Chem.* 2013;(1).
60. Simane A, Passos P, Oliveira W De, Filho P, Andrade T De, Jorge F, et al. Method development and validation for sulfur determination via CS molecule in petroleum green coke by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Microchem J* [Internet]. 2017;134:301–8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.022>
61. Schneider M, Welz B, Huang M. Iodine determination by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry – A comparison between potential molecules. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* [Internet]. 2019;153:42–9. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.006>
62. Dong M, Becker-ross H, Florek S, Heitmann U, Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air – acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry : Part I . Fluorine. 2006;61:572–8.

63. Borges AR, Duarte ÁT, Potes L, Silva MM, Goreti M, Vale R, et al. Fluorine in eye shadow : Development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium mono- fluoride with direct solid sample introduction. *Microchem J* [Internet]. 2016;124:410–5. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.025>
64. BUTCHER DJ. Determination of Fluorine, Chlorine, and Bromine by Molecular Absorption Spectrometry. *Microchem J*. 1993;48:303–17.
65. Krüger M, Huang M-D, Becker-Roß H, Florek S, Ott I, Gust R. Quantification of the fluorine containing drug 5-fluorouracil in cancer cells by GaF molecular absorption via high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* [Internet]. 1 de março de 2012 [citado 14 de outubro de 2018];69:50–5. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854712000481>
66. Machado PM, Morés S, Pereira ÉR, Welz B, Carasek E, De Andrade JB. Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc* [Internet]. 2015;105:18–24. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.001>
67. Gleisner H, Welz B, Einax JW. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc* [Internet]. 2010;65(9–10):864–9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.003>
68. Gomez, M., Palacios, M.A., Camara C. Determination of Fluoride by AlF - MAS in N2O-C2H2 Flame: Application to Toothpaste. *Microchem J*. 1992;47:399–403.
69. Borges AR, François LL, Welz B, Carasek E, Vale MGR. Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction. *J Anal At Spectrom* [Internet]. 2014;29(9):1564–9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00067F>
70. Tecnal M. Agitador Rotativo para não voláteis – TE-743. 2004;55(19):19–20.