



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

Karine dos Santos Coêlho

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO
VISANDO A APLICAÇÃO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM EXTRATOS LIXIVIADOS DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

Florianópolis

2022

Karine dos Santos Coêlho

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO
VISANDO A APLICAÇÃO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM EXTRATOS LIXIVIADOS DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vera L. A. Frescura Bascuñan

Florianópolis

2022

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

Coelho, Karine dos Santos

Preparação e caracterização de nanopartículas de paládio visando a aplicação como modificador químico para determinação de cádmio e chumbo em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua / Karine dos Santos Coelho ; orientador, Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves , coorientadora, Profa. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan , 2022.
106 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. análise de traços. 3. nanopartículas metálicas. 4. análise ambiental. 5. espectrometria atômica. I. , Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves . II. , Profa. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Karine dos Santos Coêlho

Preparação e caracterização de nanopartículas de paládio visando a aplicação como modificador químico para determinação de cádmio e chumbo em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

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

Prof^a. Dr^a. Márcia Andreia M. Silva da Veiga
Universidade de São Paulo

Dr. Fernando Jorge S. de Oliveira
PETROBRAS

Prof^a. Dr^a. Geisamanda P. Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
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 doutora em Química Analítica.

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
Orientador

Prof. Dr^a. Vera L. A. Frescura Bascuñan
Coorientadora

Florianópolis

2022

À minha amada família por todo amor, cumplicidade e apoio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Moacir José Coelho e Maria Rute dos Santos, por todo amor e incentivo durante todas as etapas da minha vida. Ao meu irmão Paulo Sérgio Coelho, pelo carinho, apoio e inspiração. Amo vocês!

Ao meu amado esposo Felipe Neves, por todo amor, compreensão e por me encorajar e fazer acreditar que sou capaz. À minha filha Laura Leite, por dar sentido as minhas realizações. Amo vocês!

Especialmente aos meus orientadores, Prof. Dr. Eduardo Chaves e Profa. Dra. Vera Bascuñan, pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa, confiança, compreensão, paciência, dedicação na orientação e principalmente por acreditarem na finalização deste trabalho. Meu muito obrigada! Um dia quero ser como vocês!

Aos demais professores dos Laboratórios de Análise de Resíduos e de Espectrometria Atômica e de Massa (LARES/LEMA) da UFSC, Daniel Borges e Tatiane Maranhão, por todos os ensinamentos.

Aos amigos e amigas de Laboratório (LARES/LEMA): Amauri Rosa, Diogo Betiolo, Fabiana Luvizon, Klaiani Fontana, Marcos Tenório, Sindy Krzyzaniak e Thebny Thaíse Moro, entre outros, pelas boas conversas, apoio e contribuições.

Um agradecimento especial ao Welman Elias, Leila Mendes e Prof. Dr. Josiel B. Domingos, que me ajudaram nos procedimentos de preparação de nanopartículas.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de formação, por intermédio do Programa de Pós-Graduação em Química.

À Central de Análises do Departamento de Química da UFSC pelo auxílio na realização dos experimentos. Ao Laboratório de Cromatografia e Espectroscopia de Absorção Atômica (CROMAAS) do Departamento de Química da UFSC, pelas contribuições na preparação de nanopartículas bimetálicas. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelo auxílio nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Ao Laboratório de Espectrometria Atômica (LABSPECTRO) na Pontifícia Universidade Católica

do Rio de Janeiro (PUC-Rio), especialmente a professora Tatiana Saint'Pierre, pelo auxílio nas determinações por ICP-MS.

Aos docentes e funcionários da Pós-Graduação do Departamento de Química da UFSC, que contribuíram grandemente na minha formação.

Ao Programa de Bolsas Universitárias de Santa Catarina (UNIEDU)/ Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior (FUMDES), pela bolsa durante um período parcial do Doutorado.

À Secretaria de Estado da Educação (SED) de Santa Catarina pela concessão da licença para cursar Pós-Graduação, por período parcial do Doutorado.

À relatora desta tese Prof^a. Dr^a. Márcia Andreia da Veiga e demais professores, Prof^a. Dr^a. Geisamanda Athayde e Prof. Dr. Eduardo Carasek, que compõem a banca de avaliação, por disponibilizarem tempo na correção e pelas contribuições deste trabalho.

Ao Dr. Fernando Jorge de Oliveira (*in memoriam*), sempre ficará na minha memória a sua pessoa, o seu entusiasmo em participar da banca de avaliação e colaborar para aperfeiçoamento deste trabalho, em meio a tantas dificuldades. Agradeço suas palavras que, de alguma forma, foram ensinamentos para a vida que se apresenta para cada um de nós. Minha homenagem a ele!

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e ao mesmo tempo, participar da
responsabilidade coletiva por toda a humanidade”

Marie Curie

RESUMO

Nanopartículas de paládio com diferentes tamanhos e formas foram avaliadas como potenciais modificadores químicos para determinação de Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite. Nanocubos e nanoesferas de paládio hidrofílicos foram preparados com tamanhos variando de 3 a 22 nm. Efeitos positivos em termos de sensibilidade e estabilidade térmica com o uso de nanopartículas de paládio foram observados, especialmente usando as nanoesferas de 3 nm. A massa do modificador influenciou a estabilidade térmica de Cd e Pb. Entretanto, a sensibilidade dos analitos e a eficácia do modificador pareceu ser suprimida de forma importante na presença de componentes da matriz dos extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás. A temperatura de pirólise 800 °C foi a condição ótima para Cd e Pb, enquanto as temperaturas de atomização foram, respectivamente, 1800 °C e 2300 °C, utilizando 200 ng de nanopartículas de paládio de 3 nm. Os limites de detecção ($0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb) e a precisão ($\text{RSD} \leq 34 \%$ para Cd e $\text{RSD} \leq 18 \%$ para Pb) foram considerados satisfatórios para a análise em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás. A exatidão do método proposto, foi avaliada por testes de recuperação e por comparação com os resultados obtidos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Foram obtidas boas porcentagens de recuperação para ambos os analitos (100-115 % Cd e 97-113 % Pb) e os resultados obtidos pelo método proposto apresentaram boa concordância com os obtidos por ICP-MS (teste *t* pareado a um nível de confiança de 95 %), comprovando a exatidão do método proposto. Consequentemente, o método mostrou ser adequado para determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás. O método foi aplicado com sucesso para determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados, obtidos por meio do procedimento *Toxicity Characteristic Leaching* (TCLP), de amostras borra oleosa, cascalhos de perfuração e uma amostra de carvão. As concentrações dos analitos nos extratos analisados variaram de $< 0,50$ (LOQ) a $39,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e < 13 (LOQ) a $354,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb. Esses resultados estão abaixo do limite legal ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cd e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Pb), estabelecido pela Norma Brasileira ABNT NBR 10004.

Palavras-chave: análise de traços. nanopartículas metálicas. modificador químico. análise ambiental. espectrometria atômica.

ABSTRACT

Palladium nanoparticles with different sizes and shapes were evaluated as potential chemical modifiers for Cd and Pb determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. Hydrophilic palladium nanocubes and nanospheres were prepared with sizes varying from 3 to 22 nm. Positive effects in terms of sensitivity and thermal stability with the use of palladium nanoparticles were observed, especially using the 3 nm nanospheres. The mass of modifier influenced the thermal stability of Cd and Pb. However, the sensitivity of the analyte and the effectiveness of the modifier appeared to be suppressed in a way important extent in the presence of matrix components of the leached extracts from oil and gas industry residues. The pyrolysis temperature 800 °C was the optimal condition for Cd and Pb, while the atomization temperatures were, respectively, 1800 °C and 2300 °C, using 200 ng of 3 nm palladium nanoparticles. The limit of detection ($0.15 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd and $4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb) and the precision ($\text{RSD} \leq 34 \%$ for Cd e $\text{RSD} \leq 18 \%$ for Pb) were considered satisfactory for the analysis in leached extracts from oil and gas industry residues. The accuracy of the proposed method, was evaluated by recovery tests and by comparison with the results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Were obtained good percentages of recovery for both analytes (100-115 % Cd and 97-113 % Pb) and the results obtained by the proposed method showed good agreement with those obtained by ICP-MS (paired *t* test at a confidence level of 95 %), proving the accuracy of the proposed method. Consequently, the method proved to be adequate for the determination of Cd and Pb in leached extracts from oil and gas industry residues. The method was successfully applied for the determination of Cd and Pb in leached extracts, obtained through the *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP), from samples of oily sludge, drill cuttings and a coal sample. The analyte concentrations in the analyzed extracts ranged from < 0.50 (LOQ) to $39.8 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd and < 13 (LOQ) to $354.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb. These results are below the legal limit (0.5 mg L^{-1} Cd and 1.0 mg L^{-1} Pb), established by the Brazilian Standard ABNT NBR 10004.

Keywords: trace analysis. metallic nanoparticles. chemical modifier. environmental analysis. atomic spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ilustração do método químico de síntese de nanopartículas metálicas.....38
- Figura 2.** Ilustração mostrando os diferentes átomos na superfície de nanopartícula a) cuboctaédrica e b) cúbica.....39
- Figura 3.** Amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, sendo amostras 1, 2 e 3 de borras oleosas e 4 e 5 de cascalhos de perfuração, cedidas pela Petrobras. Amostra de carvão combustível, sendo amostra 6, cedida por indústria da bacia carbonífera sul catarinense.....46
- Figura 4.** Representação esquemática da síntese de Pd-NCs (hidrofílicos) e Pd-NSs (3 nm) (hidrofílicas).....50
- Figura 5.** Representação esquemática da síntese de Pd-NSs (6 nm) (hidrofílicas).....51
- Figura 6.** Representação esquemática da síntese de Au-NSs (3 nm) (hidrofílicas).....52
- Figura 7.** Representação esquemática da síntese de Au-on-PdNSs (hidrofílicas).....52
- Figura 8.** Representação esquemática da síntese de Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas).....53
- Figura 9.** Procedimento realizado para obtenção dos extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás segundo procedimento TCLP (Método 1311) e a norma ABNT NBR 10005 (2004).....55
- Figura 10.** Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio para: A- Pd-NCs (12 nm); B- Pd-NCs (20 nm); C- Pd-NCs (22 nm); D- Pd-NSs (3 nm); E - Pd-NSs (6 nm); F- Au-NSs (3 nm), G- Au-on-PdNSs (4 nm) e H- Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas). Nos histogramas, as barras representam a fração relativa de NPs para um determinado tamanho.....59
- Figura 11.** Efeito da massa de Pd, introduzida como Pd-NPs e para comparação como Pd(NO₃)₂, sobre os sinais analíticos para solução padrão aquoso contendo **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg): Pd(NO₃)₂ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—), Pd-NCs (12 nm) (—▼—) e Pd-NCs (22 nm) (—★—). Temperatura de pirólise para Cd: 800 °C e Pb: 800 °C; temperatura de atomização para Cd: 1600 °C e Pb: 2200 °C. Os valores de absorvância integrada já estão descontados dos respectivos brancos de cada condição de modificação química. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.....62

Figura 12. Perfis de sinal transientes para **Cd** (40 pg) na pirólise de 800 °C (Ta 1600 °C) e **Pb** (400 pg) na pirólise de 800 °C (Ta 2200 °C), introduzido como padrão aquoso, sem modificador (—) e com 200, 400 e 800 ng como: Pd(NO₃)₂ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—), Pd-NCs (12 nm) (—▼—) e Pd-NCs (22 nm) (—★—).....64

Figura 13. Curvas de pirólise e atomização para **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg), sem modificador (—×—) e com modificadores (200 ng de Pd) sob a forma de: Pd(NO₃)₂ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—), Pd-NCs (12 nm) (—▼—) e Pd-NCs (22 nm) (—★—). A temperatura de pirólise para Cd e Pb foi otimizada usando 1600 °C e 2200 °C como temperatura de atomização, respectivamente, enquanto a temperatura de atomização foi otimizada usando 600 °C como temperatura de pirólise. Os valores de absorvância integrada já estão descontados dos respectivos brancos de cada condição de modificação química. As barras de erro representam o desvio padrão da absorvância, n=3.....67

Figura 14. Perfis de sinal transientes para **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg) como padrão aquoso, respectivamente, com atomização a 1800 °C (Tp 600 °C) e 2300 °C (Tp 600 °C), sem modificador (—) e com modificadores: Pd(NO₃)₂ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—) e Pd-NCs (12 nm) (—▼—), com 200, 400 e 800 ng de Pd.....72

Figura 15. Curvas de pirólise e atomização para **Cd** e **Pb** sem modificador (—★—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—■—) e Pd-NSs (3 nm) (—●—), no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88. Sem adição de modificador (—★—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—□—), Pd-NSs (3 nm) (—○—), no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 4,93. Os extratos lixiviados foram enriquecidos para conter Pb na concentração final de 20 µg L⁻¹. Os valores de absorvância integrada já estão descontados dos respectivos brancos de cada condição de modificação química. As barras de erro representam o desvio padrão, n=3.....74

Figura 16. Perfis de sinal transientes de atomização para **Cd** e **Pb** no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88, sem modificador (—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—■—) e Pd-NSs (3 nm) (—●—). Os extratos lixiviados foram enriquecidos para conter Pb na concentração final de 20 µg L⁻¹.....76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Trabalhos publicados nos últimos doze anos com uso de NPs como potenciais modificadores químicos em determinações por GF AAS.....	41
--	----

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Programa de temperaturas otimizado para determinação de Cd por HR-CS GF AAS em extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás usando Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador químico.....48
- Tabela 2.** Programa de temperatura otimizado para determinação de Pb por HR-CS GF AAS em extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás usando Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador químico.....48
- Tabela 3.** Avaliação de técnicas de calibração para determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás por HR-CS GF AAS, usando Pd-NPs (3 nm) (200 ng) como modificador químico. Faixa de calibração 1-8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 20-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb.....78
- Tabela 4.** Recuperações e desvios padrão para Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, e carvão, com Pd-NSs (3 nm) (200 ng) (n=3), empregando TCLP, borra oleosa 1 e carvão em meio extrator com pH 4,93, e cascalho de perfuração 1 em meio extrator com pH 2,88.....79
- Tabela 5.** Concentrações de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás, e carvão (n=3). Os valores de HR-CS GF AAS foram obtidos com Pd-NSs (3 nm) (200 ng). De acordo com o TCLP, os extratos das borras oleosas, cascalho de perfuração 2 e carvão foram obtidos usando uma solução com pH 4,93, e cascalho de perfuração 1 com pH 2,88.....81

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

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

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ag-NPs- Nanopartículas de prata

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATSDR- Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (do inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

Au-NPs - Nanopartículas de ouro

Au-NSs- Nanoesferas de ouro

Au-on-PdNSs- Nanoesferas de paládio cobertas com ouro

CCD- Dispositivo de carga acoplada (do inglês, *charge coupled device*)

CS- Fonte contínua (do inglês, *continuum source*)

CS AAS - Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (do inglês, *continuum source atomic absorption spectrometry*)

DEMON - Monocromador duplo echelle (do inglês, *double echelle monochromator*)

FAAS- Espectrometria de absorção atômica com atomização por chamas (do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*)

FUNASA- Fundação Nacional de Saúde

GF- Forno de grafite (do inglês, *graphite furnace*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês, *graphite furnace 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 AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (do inglês, *high-resolution continuum source graphite furnace 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 molecular absorption spectrometry*)

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

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

ICP OES- Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

IPEA- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

IPIECA- Associação Internacional de Conservação Ambiental da Indústria do Petróleo (do inglês, *International Petroleum Industry Environmental Conservation Association*)

IUPAC- União internacional de Química pura aplicada (do inglês, *International Union of Pure and applied Chemistry*)

LOD- Limite de detecção (do inglês, *limit of detection*)

LOQ- Limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*)

LS- Fonte de linha (do inglês, *line source*)

LS AAS- Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês, *line source atomic absorption spectrometry*)

LS-GF AAS- Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite (do inglês, *line source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

MMA- Ministério do Meio Ambiente

NPs- Nanopartículas

OAc- Ácido oleico (do inglês, *oleic acid*)

OAm- Oleilamina (do inglês, *oleylamine*)

OMS- Organização Mundial de Saúde

Pd-NCs- Nanocubos de paládio

Pd-NPs - Nanopartículas de paládio

Pd-NSs- Nanoesferas de paládio

Petrobras- Petróleo Brasileiro

PNRS- Política Nacional de Resíduos Sólidos

PVP- Polivinilpirrolidona

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

SEM- Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

Se-NPs- Nanopartículas de selênio

STPF- Forno-plataforma com temperatura estabilizada (do inglês, *stabilized temperature platform-furnace*)

TBAB- Borohidreto de tetrabutil amônio (do inglês, *tetrabutylammonium borohydride*)

TCLP- Procedimento de lixiviação característica de toxicidade (do inglês, *toxicity characteristic leaching*)

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission electron microscopy*)

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	23
2.1.1 Borra oleosa.....	25
2.1.2 Cascalho de perfuração.....	26
2.2 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	27
2.2.1 Cádmio.....	27
2.2.2 Chumbo.....	28
2.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS.	29
2.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE.....	30
2.5 MODIFICADORES QUÍMICOS NA ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE.....	33
2.6 NANOPARTÍCULAS.....	37
2.7 NANOPARTÍCULAS COMO MODIFICADORES QUÍMICOS.....	40
3. OBJETIVOS	44
3.1 OBJETIVO	44
3.2 Objetivos específicos	44
4. EXPERIMENTAL	45
4.1 AMOSTRAS.....	45
4.2 INSTRUMENTAÇÃO.....	47
4.3 REAGENTES E PADRÕES.....	49
4.4 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS (NPs).....	49

4.4.1 Nanocubos de paládio (Pd-NCs) (hidrofílicos).....	49
4.4.2 Nanoesferas de paládio (Pd-NSs) (hidrofílicas).....	50
4.4.3 Nanoesferas de ouro (Au-NSs) (hidrofílicas).....	51
4.4.4 Nanoesferas de paládio cobertas com ouro Au-on-PdNSs (hidrofílicas)..	52
4.4.5 Nanoesferas de paládio (hidrofóbicas).....	53
4.5 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	54
4.6 LIXIVIAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	54
4.7 DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR HR-CS GFAAS.....	55
4.7.1 Avaliação da estabilidade térmica.....	55
4.7.2 Aplicação analítica.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NPs.....	57
5.2 EFEITO DA MASSA DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA Cd e Pb.....	61
5.3 NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA Cd e Pb.....	66
5.4 EFEITO DE Pd-NSs (3 nm) E Pd(NO ₃) ₂ NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO Cd e Pb DISSOLVIDOS EM EXTRATOS LIXIVIADOS OBTIDOS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	73
5.5 PARÂMETROS ANALÍTICOS E APLICAÇÃO.....	77
5.5.1 Calibração e figuras de mérito.....	77
5.5.2 Determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás.....	79
6. CONCLUSÃO.....	82
7. LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS.....	83
REFERÊNCIAS.....	84

APÊNDICE A- Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio das NPs após um ano de síntese.....	99
APÊNDICE B- Perfis de sinal transientes para Cd e Pb introduzido como padrão aquoso em diferentes condições de modificação química.....	101
APÊNDICE C- Perfis de sinal transientes de pirólise para Cd e Pb nos extratos lixiviados de borra oleosa em diferentes condições de modificação química.....	104
ANEXO A- Número de átomos nas nanopartículas com base nos números mágicos.....	106

1 INTRODUÇÃO

A demanda contínua e crescente de energia mantém o petróleo como fonte energética não renovável de relevância mundial (ARAÚJO, 2012; HU *et al.*, 2020). A exploração de campos petrolíferos complexos e de difícil acesso foi ampliada com o rápido avanço das operações *upstream*, que são os processos de extração, transporte e armazenamento de petróleo bruto, e operações *downstream*, que se referem aos processos de refino do petróleo bruto (ARAÚJO, 2012; HU; LI; ZENG, 2013; IPEA, 2012; LIMA, 2014; PETROBRAS, 2021). No cenário nacional a Petrobras desenha um novo momento histórico com a descoberta do pré-sal, levando o país a uma posição entre os primeiros maiores produtores de petróleo e gás (PETROBRAS, 2019). Apesar da relevância da indústria de óleo e gás para economia, esta apresenta alto potencial poluidor, fato que aumenta a preocupação ambiental referente a direta geração de resíduos sólidos (MACHADO; TEIXEIRA; VILANI, 2015). Assim, ações regulatórias determinam a classificação e monitoramento dos resíduos sólidos provenientes da indústria de óleo e gás. Os resíduos sólidos que não apresentam soluções tecnológicas ou não economicamente viáveis para tratamento ou recuperação, são denominados rejeitos e, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e ao meio ambiente, devem ser dispostos de forma ambientalmente adequada no ambiente (Lei 12.305/2010- BRASIL, 2010). Como consequência, mais atenção está sendo dada para presença elementos potencialmente tóxicos, como Cd e Pb, em resíduos sólidos da indústria de óleo e gás. Estes elementos coexistem com hidrocarbonetos em resíduos derivados do petróleo, levando à potencial formação de compostos organoleaginosos, que são severamente prejudiciais ao meio ambiente (ASTDR, 2012; ASTDR, 2020; HU; LI; ZENG, 2013). No entanto, são escassos os estudos que tratam da determinação de elementos como Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos derivados da indústria de óleo e gás, tais como a borra oleosa e o cascalho de perfuração.

Uma variedade de técnicas analíticas é normalmente utilizada para determinação de elementos traços. Entretanto, as técnicas espectrométricas estão entre as mais amplamente utilizadas para a determinação de metais. Entre estas técnicas, a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) destaca-se pela versatilidade em análises de amostras complexas pois, possibilita, por meio de um programa de temperaturas, o tratamento *in situ* da amostra (DE ANDRADE, *et al.*, 2017; MOREIRA; CURTIUS; CAMPOS, 1995; RODRIGUES *et al.*, 2020; WELS; SPERLING, 1999). A otimização do programa de temperatura, especialmente as temperaturas de pirólise e atomização, é essencial para

maximizar a eliminação da matriz sem perda de analito por volatilização, enquanto assegura uma atomização eficiente do analito (ALMEIDA *et al.*, 2020; MOREIRA; CURTIUS; CAMPOS, 1995; WELS; SPERLING, 1999).

Em análises por GF AAS, modificadores químicos têm sido amplamente utilizados, principalmente, para aumentar a estabilidade térmica de analitos voláteis, como Cd e Pb, durante a etapa de pirólise. As soluções de nitrato de paládio e sua combinação com nitrato de magnésio estão entre os modificadores químicos mais utilizados para a determinação de elementos como Cd (BULSKA; GROBENSKI; SCHLEMMER, 1990; MOREIRA; CURTIUS; CAMPOS, 1995; WELS; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1988), e Pb (DE OLIVEIRA; GOMES NETO, 2007; WELS; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1988). Entretanto, as nanopartículas (NPs) têm sido utilizadas como modificadores químicos, e quando comparados a modificadores químicos em solução, o uso de NPs tem mostrado, em alguns casos, uma melhora na sensibilidade e precisão dos resultados (ARAMENDÍA *et al.*, 2017; BAYSAL; AKMAN, 2016; GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011; NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014; RESANO; FLOREZ, 2012; SOUZA *et al.*, 2018; ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019). No entanto, poucos estudos têm focado na avaliação das variações das características das NPs no comportamento térmico do analito. Sabe-se que, na determinação de Hg, foram avaliadas as variações no tamanho das nanopartículas de ouro Au-NPs de 5 a 100 nm (ARAMENDÍA *et al.*, 2017), e nanopartículas de selênio Se-NPs de 30 a 240 nm (ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019).

Notoriamente, não há estudos sobre a influência das características das nanopartículas de paládio Pd-NPs na estabilização térmica do Cd e Pb. Assim, a eficiência de Pd-NPs como modificadores químicos para determinação de Cd e Pb ainda não é bem compreendida. A avaliação de Pd-NPs como um potencial novo modificador para determinação de Cd e Pb pode fornecer informações importantes para pesquisas em andamento sobre o uso de NPs como modificadores químicos em análises de GF AAS. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar criticamente a aplicação de Pd-NPs, com diferentes tamanhos e formas, como potenciais modificadores químicos para Cd e Pb em GF AAS, para posterior análise de extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GFAAS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Os resíduos sólidos são gerados em grandes quantidades, especialmente aqueles inerentes aos diferentes segmentos de exploração e produção de petróleo (LIMA, 2014; HU *et al.*, 2020; MACHADO; TEIXEIRA; VILANI, 2015). Estes apresentam variações nas características sólidas e/ou sólidas oleosas em função da origem (bags, poços de perfuração, tanques de decantação, etc.) (IPIECA, 2014; PETROBRAS, 2010). Para efeitos da Norma Brasileira ABNT NBR 10004, define-se resíduo sólido:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, 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 (ABNT, 10004:2004, p.1).

A disposição final dos resíduos sólidos da indústria de óleo e gás necessita de uma tomada de decisão em função da avaliação prévia dos componentes (GARCIA, 2021), especialmente das características quanto à sua origem e periculosidade (MMA, 2022). Sabe-se que podem conter misturas de substâncias perigosas e não perigosas (PETROBRAS, 2021), apresentam composição extremamente complexa de compostos orgânicos e ampla faixa de concentração de elementos potencialmente tóxicos para a saúde humana e para o meio ambiente (HU *et al.*, 2020; IPIECA, 2014).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída para minimizar o volume de resíduos sólidos gerados, bem como prevenir e reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental (Lei 12.305/2010- BRASIL, 2010). Cabe destacar que a Lei 12305/2010 adota o mesmo critério de classificação dos resíduos sólidos estabelecida pela Norma ABNT NBR 10004, que visa, também a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cuja periculosidade é conhecida (ABNT, 10004:2004). Os resíduos sólidos são classificados em:

Resíduos classe I: resíduos perigosos; provocam ou acentuam riscos à saúde pública e ao meio ambiente por suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, ou

características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;

Resíduos classe II: resíduos não perigosos;

Resíduos classe II A: não inertes; apresentam propriedades que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I (perigosos) ou resíduos classe II B - inertes, que podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduos classe II B: inertes; submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, evidenciam que os constituintes não são solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 10004:2004).

Em 2021, dados apresentados no relatório de sustentabilidade da Petrobras, a produção de óleo e gás, totalizou 2,224 milhões de barris de óleo equivalente por dia (boe/dia). Com as projeções, foram geradas 109 mil toneladas/ano de resíduos sólidos perigosos, como exemplo, as borras oleosas, óleos lubrificantes usados, lodos de estação de efluentes industriais, soluções ácidas ou básicas gastas e os elementos filtrantes de combustíveis. Além disso, foram geradas 169 mil toneladas/ano de resíduos sólidos não perigosos, entre papéis, plásticos, madeiras e entulho de construção civil (PETROBRAS, 2021).

Alternativas ambientalmente amigáveis de tratamento ou disposição final dos resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, procuram mitigar os potenciais impactos adversos gerados por estes (MMA, 2022; PETROBRAS, 2021). Entre as tecnologias de destinação de resíduos sólidos, perigosos ou não perigosos, foram aplicadas: reuso como combustível, recuperação, reciclagem e reuso, incineração (com recuperação de energia), tratamento biológico, incineração (sem recuperação de energia), deposição em aterro, outras tecnologias não convencionais ou submetidos a mais de um tipo de tratamento (PETROBRAS, 2021).

Cabe ressaltar que a determinação da quantidade de resíduos sólidos (ou rejeitos) gerados pelas atividades deste setor não é simples, considerando-se as peculiaridades das operações ao longo da grande extensão territorial do país, da complexidade e diversidade das operações para produção de petróleo e gás (MMA, 2012). A geração de alguns resíduos sólidos, por exemplo de borras oleosas, depende das propriedades do petróleo bruto (densidade, viscosidade, entre outros), processamento da refinaria, método de armazenamento e capacidade de refino (HU *et al.*, 2020). Os cascalhos de perfuração, são resíduos que as suas características

dependem da profundidade e diâmetro do poço, características geológicas das formações perfuradas e tipo de fluido utilizado na perfuração (BANDEIRA, 2019).

2.1.1 Borra oleosa

As borras oleosas costumam ser consideradas como os sedimentos depositados no fundo de tanques de armazenamento de petróleo bruto. Adicionalmente, podem ser incluídos óleo residual de poços de petróleo, separador óleo/ água, instalações de tratamento de efluentes, limpeza de equipamentos, tratamentos por floculação/ flotação, etc (HU; LI; ZENG, 2013). Dessa forma, a composição deste resíduo depende da origem, da localização de extração do petróleo e da refinaria, da diversidade na qualidade do óleo cru e dos processos de separação óleo/água, dos equipamentos e reagentes utilizados no processo de refino do petróleo, entre outros aspectos (HU, LI, ZENG, 2013; LIMA *et al.*, 2011).

O Ministério do Meio Ambiente (2012) destaca que as borras oleosas são materiais de consistência líquida a pastosa e de composição química complexa, típicos resíduos sólidos perigosos do setor de petróleo e gás (MMA, 2012). Apresentam, em sua composição quantidades de óleo que variam entre 30-50 %, de água entre 30-50 % e de sólidos entre 10-12 % (HU, LI, ZENG, 2013; ZHENG *et al.*, 2012), formando agregados pegajosos e de cor preta na presença de elevada densidade de hidrocarbonetos, parecendo uma emulsão (CHEN *et al.*, 2019; HU, LI, ZENG, 2013). Na composição química destaca-se a presença de asfaltenos, resinas e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, além de elementos potencialmente tóxicos e outros elementos como sódio, cálcio, magnésio e potássio (MMA, 2012).

Especialmente para o tratamento da borra oleosa, processos envolvendo a floculação e/ou coagulação com agentes de retenção poliméricos têm sido utilizados. Nestes processos os polímeros (polímero poliacrilamida aniônico, poliacrilamida catiônico, policloreto de alumínio, etc) podem possibilitar a separação dos resíduos orgânicos da água, a adsorção de partículas suspensas no meio aquoso e a retenção de espécies potencialmente tóxicas no próprio resíduo. Desta forma, o potencial tóxico da fase aquosa é reduzido e esta pode ser tratada de forma mais simples que os resíduos orgânicos (HOGG, 2000; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; WEI *et al.*, 2018). Nesse sentido, a Petrobras também destaca a realização de estudos buscando soluções para utilização de resíduos como insumos em produtos de alto valor agregado, entre eles a utilização de borras oleosas para a produção de produtos asfálticos (PETROBRAS, 2021).

2.1.2 Cascalho de perfuração

Os cascalhos de perfuração são extraídos do interior dos poços quase sempre com auxílio do fluido de perfuração, que são misturas complexas utilizadas com a finalidade de transportar facilmente o cascalho gerado para a superfície, promover a pressão hidrostática necessária para evitar o colapso do poço, resfriar e lubrificar a broca (IBAMA, 2018; IPEA, 2012). A composição dos cascalhos de perfuração, portanto, depende da formação rochosa e do fluido de perfuração utilizado, sendo frequentemente fluidos de base aquosa e fluidos de base não aquosa (PETROBRAS, 2021). É possível que os fluidos incorporem na constituição componentes sólidos, tais como as argilas (usadas para fornecer viscosidade adequada), partículas coloidais orgânicas, aditivos químicos, etc (ECONOMIDES; WATTERS; DUNN-NORMAN, 1998; LEONARD; STEGEMANN, 2010; NASCENTES; MURATA; OLIVEIRA-LOPES, 2022).

Os cascalhos de perfuração, são uma mistura predominantemente rochosa, com fluidos de perfuração, lodo, areia e gases (ECONOMIDES; WATTERS; DUNN-NORMAN, 1998; LEONARD; STEGEMANN, 2010; NASCENTES; MURATA; OLIVEIRA-LOPES, 2022). Ainda, podem apresentar na composição diversos hidrocarbonetos de petróleo, tais como aromáticos policíclicos (PAHs) e bifenilos policlorados (PCBs), além de sais solubilizados em água, cloretos e metais potencialmente tóxicos (ALMEIDA NETO, 2017; BANDEIRA, 2019; LEONARD; STEGEMANN, 2010; MENESES; PAULA, 2014).

No que diz respeito aos cascalhos de perfuração contendo fluidos de base aquosa e fluidos de base não aquosa aderido, proveniente das atividades de perfuração marítima de poços e produção de óleo e gás, o descarte somente é permitido se a caracterização e quantificação prévia dos constituintes potencialmente tóxicos atender as diretrizes ambientais, após avaliação da ecotoxicidade e biodegradabilidade (IBAMA, 2018). Dados da Petrobras, em 2021, destinaram para disposição final ambientalmente adequada 1,7 mil toneladas de cascalhos e fluidos de base aquosa dos processos de exploração e produção em operações terrestres ou desembarcados de operações *offshore* (ambientes de mar). Dos cascalhos produzidos em operações *offshore*, 13,5 mil toneladas apresentaram fluidos de base não aquosa aderido e, de acordo com a NBR 10004, foram classificados como perigosos, neste caso, os resíduos foram desembarcados e dispostos adequadamente em terra (PETROBRAS, 2021).

Tecnologias de destinação para cascalhos e fluidos de base aquosa e base não aquosa, como separação multifásica; recuperação, reciclagem e reuso; incineração (sem recuperação de energia); deposição em aterros, entre outras têm sido adotadas (PETROBRAS, 2021). Sabe-se

também que parte dos cascalhos de perfuração com potencial não perigoso têm sido reciclado ou reaproveitado, através do uso como matéria-prima na confecção de artefatos da construção civil (tijolos, cimento, concreto, material cerâmico, etc.) (MENESES; PAULA, 2014). A Petrobras também destaca o desenvolvimento de pesquisas para uso de cascalhos de perfuração como suplemento mineral para enriquecimento mineral de solos (PETROBRAS, 2021).

2.3 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

A concentração de elementos potencialmente tóxicos nos resíduos sólidos, depende da sua origem e características físico-química (ATSDR, 2020; HU, LI, ZENG, 2013). Estes elementos, provêm do petróleo, associados também a fontes externas naturais como erupção vulcânica, e naturalmente o intemperismo de rochas primárias, secundárias, etc. (GUIMARÃES *et al.*, 2016). Guimarães e colaboradores (2016) chamaram atenção para presença de elementos potencialmente tóxicos na borra oleosa, entre estes Pb ($126,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($2,08 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($98,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e As ($19,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Também Leonard e Stegemann (2010) relataram a presença de Pb (150 mg kg^{-1}), Cd (21 mg kg^{-1}), Cr (106 mg kg^{-1}) e As (5 mg kg^{-1}) em amostras de cascalho de perfuração.

Elementos como Cd e Pb apresentam potencial tóxico conferido por sua alta mobilidade através do solo, água e ar. Conseqüentemente, estes elementos podem ocasionar contaminação de áreas distantes da fonte geradora, há que se destacar que formam espécies orgânicas na coexistência com hidrocarbonetos e apresentam degradação biológica ou química desafiadora (ASTDR, 2012; ASTDR, 2020; HU, LI, ZENG, 2013). A Norma Brasileira ABNT NBR 10004 estabelece parâmetros para classificação dos resíduos sólidos e entre estes está a concentração de elementos com potencial tóxico, tais como Cd e Pb. Com base nessa classificação, Cd e Pb quando presentes em concentrações superiores aos valores de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, nos extratos obtidos nos ensaios de lixiviação nas amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, são tóxicos, nocivos e perigosos à saúde humana e ao meio ambiente (ABNT, 10004:2004).

2.2.1 Cádmio

Na crosta terrestre o Cd pode ser encontrado em concentrações entre $0,1 - 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, frequentemente associado a minério de zinco, chumbo e cobre (ATSDR, 2012). Reforçando sua

forte relação com resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, as principais fontes antropogênicas de Cd coincidem com o uso de combustíveis fósseis de maneira mais ampla, mineração, fundição e refino de metais (Zn, Pb, Cu), fabricação de fertilizantes fosfatados, incineração e descarte de resíduos (OMS, 2010; OMS, 2019). Este elemento, também pode ser encontrado em produtos, como alimentos, tabacos, pigmentos, revestimentos e chapas, estabilizantes para plásticos, ligas não ferrosas, dispositivos fotovoltaicos, baterias de níquel-cádmio e solares, entre outros (ATSDR, 2012; OMS, 2011).

O Cd, em seu estado de oxidação $2+$ (Cd^{2+}) é encontrado, em grande parte, na forma de sais inorgânicos, como óxido de cádmio (CdO), cloreto de cádmio ($CdCl_2$), sulfato de cádmio ($CdSO_4$) e sulfeto de cádmio (CdS) (ATSDR, 2012; OMS, 2011). Esses compostos, quando presentes no solo podem interagir fortemente com a matéria orgânica, serem absorvidos por vegetais, raízes, etc.; na água o Cd pode estar na forma de íon hidratado, complexo iônico ou como outras substâncias inorgânicas e/ou orgânicas; o Cd quando presente no ar pode facilmente se propagar por longas distâncias da fonte industrial de emissão (ATSDR, 2012; OMS, 2010; OMS, 2011). As implicações para a saúde associadas com a exposição ao Cd são intensificadas, considerando que este não desempenha nenhuma função biológica essencial para o metabolismo humano, e pela incapacidade do organismo humano excretar este metal (ATSDR, 2012).

O Cd quando ingerido através de alimentos/ água ou por inalação/ respiração de ar contaminado, mesmo os níveis mais baixos de exposição podem fragilizar os ossos ou levar a doença renal. Enquanto os níveis mais elevados, podem causar vômitos ou diarreias, gravemente irritar o estômago, comprometer os pulmões, causar câncer e até morte (ATSDR, 2012; OMS, 2010; OMS, 2011). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (2019) a ingestão mensal de Cd tolerável em alimentos é de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal, através da água consumida de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, e ar de 5 ng m^3 (média anual). No Brasil, o Ministério da Saúde estabeleceu por meio da portaria 7 n° 1.469 o valor máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, para Cd na água consumida (FUNASA, 2001).

2.2.2 Chumbo

A ocorrência natural do Pb corresponde a pequenas quantidades de 16 mg Kg^{-1} na crosta terrestre. Grande parte da exposição humana ao Pb e recorrente aumento nos níveis desse elemento sobre à saúde humana e meio ambiente resulta das fontes industriais, associadas ao uso de combustíveis fósseis, mineração, fundição, manufatura e incineração de resíduos

(ATSDR, 2020; DEMIRTAS; BAKIRDERE; ATAMAN, 2015; USEPA, 2022). Além da presença em muitos intermediários e produtos, como gasolina, tintas, cerâmicas, canos, baterias, munições, cosméticos, soldas, encanamentos, blindagem de radiação, agente anticorrosivo, entre outros (ATSDR, 2020; OMS, 2011; SAJJAN, 2020).

Esse elemento raramente é encontrado no seu estado elementar, na forma de minerais principalmente os íons Pb (II) formam complexos mais estáveis associados ao enxofre ou oxigênio, como “galena” ou sulfeto de chumbo (PbS), “anglesita” ou sulfato de chumbo (PbSO₄), “cerusita” ou carbonato de chumbo (PbCO₃) e mínio ou tetróxido de chumbo (Pb₃O₄). Além de outros óxidos comuns como óxido de chumbo (II) (PbO) e óxido de chumbo (IV)/ dióxido de chumbo (PbO₂) (ATSDR, 2020; OMS, 2011).

Com base em diretrizes desenvolvidas quanto ao perfil toxicológico do Pb, é possível afirmar que os efeitos sobre a saúde humana são enormes (ATSDR, 2020, USEPA, 2022). No caso da ingestão ou inalação, este elemento apresenta capacidade cumulativa no corpo humano, pode ser rapidamente adsorvido e complexado por macromoléculas, e causar desde sintomas mais brandos até agressivos. Causando dor abdominal/ cólica, vômito, constipação, neuropatia periférica, edema cerebral, encefalopatia, convulsões, coma e morte (ATSDR, 2020; SAJJAN, 2020).

Os efeitos do Pb podem ser adversos mesmo em concentrações no sangue $< 10 \mu\text{g dL}^{-1}$ e, principalmente, nas crianças quando comparadas aos adultos em razão da adsorção e sensibilidade maiores a níveis relativamente baixos de exposição (ATSDR, 2020). Estes, podem ser efeitos esqueléticos, auditivos, neurológicos, renais, cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, imunológicos, reprodutivos e de desenvolvimento (ATSDR, 2020; OMS, 2010; OMS 2011; USEPA 2022). Adicionalmente, interferem na homeostase do Ca, Mg e Zn, inibem enzimas, induzem alterações nos eletrólitos sanguíneos, afetam o metabolismo dos minerais, vitaminas, aminoácidos, carboidratos e lipídios, alteram a síntese proteica e produção de alguns hormônios (OMS, 2011; PAIXÃO *et al.* 2019). A Organização Mundial de Saúde (2008) recomenda em água potável o valor máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil, o Ministério da Saúde também recomenda através da portaria 7 n° 1.469 o valor máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em água de consumo humano (FUNASA, 2001).

2.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

A determinação de metais é amplamente realizada por diferentes técnicas analíticas, especialmente por técnicas espectrométricas, tais como a espectrometria de absorção atômica

com atomização em chama (F AAS) (EBRAHIMZADEH; BEHBAHANI, 2017; BAJAJ *et al.* 2021; KAKAVANDI *et al.*, 2017; LEMES; TARLEY, 2021; ZAREZADE *et al.*, 2017), a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) (BEHBAHANI *et al.* 2019; DE OLIVEIRA *et al.*, 2016; REDDY *et al.* 2021; SCHNEIDER *et al.* 2017), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (SILVA *et al.* 2017; SOUZA *et al.* 2019) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (COSTA *et al.*, 2019; FONTANA *et al.* 2021; GRIBOFF; WUNDERLIN; MONFERRAN, 2017).

Entre as técnicas espectrométricas, as técnicas de ICP OES e ICP-MS, são amplamente difundidas e destacam-se principalmente por vantagens como a capacidade de análise multielementar, alta frequência analítica e, no caso do ICP-MS os baixos limites de detecção, permitindo determinações em níveis traços ($< 1 \text{ mg Kg}^{-1}$). Entretanto, o alto custo da instrumentação, consumíveis e gases para operação e no caso do ICP-MS, utilização de ácidos e reagentes de alta pureza, tornam essas técnicas ainda restritas a poucos laboratórios (DEMIRTAS *et al.*, 2015). Desta forma, a F AAS é uma das mais amplamente difundidas para determinações elementares, entre as suas vantagens estão a simplicidade instrumental e a sua robustez para análise de matrizes diversas. Contudo, as dificuldades de análise de matrizes complexas e os elevados limites de detecção (mg kg^{-1}) estão entre as principais limitações da técnica (DEMIRTAS *et al.*, 2015; WELZ, SPERLING, 1999). Neste contexto, a GF AAS, apesar da limitada frequência analítica, oferece vantagens como possibilidade de análise de amostras complexas. Ainda os avanços tecnológicos e a evolução da técnica possibilitaram o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR- CS AAS), dentre outras vantagens trouxe um avanço na instrumentação e no sistema de correção de fundo que ampliam as possibilidades analíticas para determinações elementares (BORGES *et al.*, 2005; SARDANS, MONTES, PEÑUELAS, 2010).

2.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi impulsionada por Alan Walsh, em 1952, ao propor o primeiro espectrômetro de absorção atômica com fontes de linha (LS), com lâmpadas que emitiam linhas espectrais atômicas estreitas, atendendo aos monocromadores disponíveis (BORGES *et al.*, 2005; WELZ *et al.*, 2003; WELZ *et al.*, 2005). Os primeiros instrumentos de LS AAS foram disponibilizados comercialmente, em 1960, e com atomização

em chama (WELS; SPERLING, 1999). Outra importante contribuição foi de Boris L'vov, em 1959, ao propor como atomizador o uso de forno de grafite (GF). Este foi introduzido comercialmente no mercado em 1970 e, atualmente os fabricantes adotaram o modelo de Massmam, em que a amostra é introduzida no tubo de grafite através de um orifício no mesmo, e ocorre interrupção do gás inerte durante a atomização. L'vov também propôs que um aquecimento mais uniforme da amostra pode ser obtido com a introdução da amostra sobre uma plataforma integrada ao tubo de grafite, conhecida como plataforma de L'vov (WELS; SPERLING, 1999). Os instrumentos de AAS são configurados por uma fonte de radiação, atomizador, monocromador e sistema de detecção. Então, no atomizador, átomos gasosos de um determinado elemento no estado fundamental absorvem radiação eletromagnética em certo comprimento de onda, implicando numa relação direta com concentração de elementos na amostra, de forma a obedecer a lei de Beer (BORGES *et al.*, 2005; WELS; SPERLING, 1999;).

Após a década de 90, Harnly e o pioneiro Becker-Ross, juntamente com seus respectivos grupos de trabalho, apresentaram avanços com a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) (BORGES *et al.*, 2005; WELZ *et al.*, 2003; WELZ *et al.*, 2005). Com o advento da HR-CS AAS, a fonte de radiação passou a ser de natureza contínua e alta intensidade, integrada por uma única lâmpada de arco curto de xenônio, que emite numa ampla faixa de comprimento de onda na região do ultravioleta/visível (entre 190 e 900 nm). O monocromador é de alta resolução denominado DEMON (*double-echelle monochromator*) (constituído por um prisma e uma rede de difração *echelle*, em arranjo *Littrow*), e o detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) sensível na região do ultravioleta (BORGES *et al.*, 2005).

Embora a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) continue sendo amplamente empregada, a HR-CS AAS tem se destacado por oferecer significativo número de vantagens (BUTCHER, 2021). Sabe-se que possibilita a determinação de elementos que até então mostravam-se desafiadores para AAS convencional; determinação *via* bandas de absorção molecular, por espectrometria de absorção molecular (MAS); determinações multielementares (se as linhas de absorção dos elementos estiverem na mesma janela espectral) e análise multielementar sequencial rápida (BORGES *et al.*, 2005). Nas determinações, (i) proporciona maior quantidade de informações, principalmente por visualização do ambiente espectral na vizinhança da linha analítica (aproximadamente 0,2- 0,3 nm em ambos os lados da linha); (ii) permite monitoramento de linhas secundárias; (iii) combina excelente resolução espectral; (iv) corrige interferências espectrais de forma mais eficiente; (v) permite que possam ser feitas correções simultâneas de fundo para qualquer comprimento de onda, até mesmo para

linhas analíticas de elementos muito próximos, o que pode levar a melhor razão sinal/ ruído; (vi) e é possível visualizar o fundo, sua natureza e a distribuição espectral (BORGES *et al.*, 2005; PAIXÃO *et al.*, 2019; SARDANS *et al.* 2010; WELZ *et al.*, 2003;).

É particularmente interessante a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS) para melhorar a sensibilidade analítica, quando comparada aos outros sistemas de atomização (chama, geração de hidretos e geração de vapor frio), considerando-se que o vapor atômico ocupa menor volume e tem um tempo maior de residência no caminho ótico (WELZ; SPERLING, 1999). Esta técnica, destaca-se pela capacidade de analisar amostras complexas, devido à possibilidade de tratamento *in situ* da amostra por meio de um programa de temperatura, e por seus baixos limites de detecção (LOD) na determinação de uma ampla variedade de elementos (ALMEIDA *et al.*, 2020; RESANO *et al.*, 2013; VANDIVIA *et al.*, 2018). A amostra introduzida no tubo de grafite tende a ser atomizada totalmente, requer menor consumo, e pode apresentar diferentes características (WELZ; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1992; WELZ; SPERLING, 1999). Neste contexto, a HR-CS GF AAS tem sido amplamente utilizada para análise elementar em metodologias propostas para as mais diversas aplicações.

Butcher (2021) destaca uma boa concordância nas inovações por HR-CS GF AAS. Estas associadas ao desenvolvimento no preparo de amostras, métodos para determinações por análise direta de amostras sólidas, métodos para determinações *via* moléculas diatômicas, especiação elementar e análises com nanopartículas (NPs). No pré-tratamento da amostra, novos solventes estão sendo introduzidos na prática analítica, por exemplo, solventes eutéticos profundos (DES), considerando-se os princípios da Química Analítica Verde (ANDRUCH *et al.*, 2022). As alternativas por análise direta de amostras sólidas por HR-CS GF AAS se destacam a fim de reduzir o consumo de reagentes, fornece métodos mais ecológicos e minimiza o tempo necessário para a preparação de amostras (BUTCHER, 2021). Recentemente, Vieira e colaboradores (2021) realizaram com boa precisão a determinação simultânea de Fe e Zn em mancha de sangue seco em papel de filtro usando análise direta de sólidos e determinação por HR-CS GF AAS. García-Poyo e colaboradores (2021) também utilizaram HR-CS GF AAS na determinação de Cu por análise direta de manchas de sangue seco, de modo que pacientes com distúrbios que requerem controle de Cu podem preparar suas próprias amostras e enviá-las para análise nos laboratórios. A técnica também foi atualizada para determinação de Ge, comumente quantificável apenas em amostras líquidas que requerem prévia preparação, foi desenvolvido um novo método para determinação em amostras

ambientais sólidas sem nenhuma etapa de preparação de amostra, exceto moagem, e usando como modificador Pd/Mg(NO₃)₂ (SCHREITER *et al.*, 2021).

Souza (2021) também destaca o frequente interesse pela determinação de halogênios e outros elementos, *via* moléculas diatômicas, por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF MAS), associada à sua presença em uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos. Pode-se mencionar nos estudos mais recentes, a determinação eficiente de F, *via* molécula CaF, em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás (MORO *et al.*, 2021). De acordo com Enders e colaboradores (2021), Si também foi determinado monitorando o fino espectro rotacional do SiO, sem modificador químico e sem qualquer problema relacionado ao efeito de memória ou impacto na performance instrumental para medições em uma variedade de amostras sólidas.

De acordo com Clough *et al.* (2022), como em anos anteriores, a especiação de As, Hg e Se continua a dominar o número de publicações nessa área, e especial interesse tem surgido na realização de análises com nanopartículas (NPs). Curiosamente, foi realizado recentemente a especiação de zinco iônico (Zn²⁺) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em amostras de sombras de olhos por HR-CS GF AAS, a partir da otimização adequada do programa de temperatura e amostragem direta de sólidos, em que foram obtidos diferentes perfis de atomização entre as diferentes espécies químicas do analito (GARCÍA-MESA *et al.*, 2021).

2.5 MODIFICADORES QUÍMICOS NA ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

A seleção de condições instrumentais ótimas para atomização em GF, como temperaturas de pirólise e atomização, pode ser uma tarefa difícil, uma vez que as condições finais devem favorecer a eliminação dos componentes indesejáveis da matriz da amostra, sem perda do analito de interesse, e a atomização eficiente (BUTCHER, 2021; BUTCHER; SNEDDON, 1998; PASIAS *et al.*, 2021; WELZ; SPERLING, 1999). Em muitos casos, uma temperatura de pirólise mais alta reduz interferências pela presença de componentes da matriz da amostra, que podem levar a baixa precisão e necessidade de uma estratégia de calibração mais complexa (ARANDA *et al.*, 2012; BORGES *et al.*, 2006). Sabe-se que átomos e moléculas absorvem a radiação, ou partículas presentes na matriz da amostra espalham a radiação, provocando atenuação da radiação ao passar pelo atomizador (BORGES *et al.*, 2005). Existe o risco da interação dos componentes da matriz com a superfície do tubo de grafite, que é outra forma de modificar a população de átomos disponíveis para absorverem radiação (SLAVIN; CARNRICK; MANNING, 1982; WELZ; SPERLING, 1999). Componentes da matriz também

podem atuar como modificador químico, influenciando nos processos de atomização que ocorrem no forno de grafite (SOUZA *et al.*, 2018).

Slavin, em 1980, em função das dificuldades de controle de interferências estabeleceu o conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*). Um conjunto de requisitos instrumentais e operacionais que asseguram uma condição analítica mais adequada (SLAVIN; CARNRICK; MANNING, 1982; WELZ, SPERLING, 1999):

- (i) Realizar a atomização em ambiente isotérmico, através do aquecimento rápido do forno na atomização, do uso da plataforma de L'vov, e aquecimento transversal do forno.
- (ii) Obter a diferença de pelo menos 1000 °C entre as etapas de pirólise e atomização.
- (iii) Utilizar esquema de correção de fundo eficiente.
- (iv) Utilizar “*stop-flow*” durante a atomização, que é interrupção do fluxo de argônio para possibilitar maior tempo de residência dos elementos de interesse.
- (v) Utilizar tubo de grafite com recobrimento pirolítico.
- (vi) Realizar cálculo da concentração do analito pela absorvância integrada ao invés da altura do pico de absorção.
- (vii) Aplicar modificador químico.

A partir da introdução das condições STPF, a utilização de modificadores químicos têm sido prática comum e muito popular em determinações por GF AAS (TSALEV *et al.*, 2000), e escolher o modificador químico apropriado parece ser um dos aspectos mais importantes para determinação de elementos voláteis (BORGES *et al.*, 2014). De acordo com as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a função dos modificadores químicos é aumentar a estabilidade térmica dos analitos, possibilitando a aplicação de temperaturas mais altas durante a pirólise, promovendo a remoção dos concomitantes indesejáveis da matriz da amostra e melhorar a atomização.

Em relação à seleção do melhor modificador químico, alguns critérios estabelecidos por Schlemmer e Welz devem ser atendidos pelo modificador (SCHLEMMER; WELZ, 1986):

- (i) proporcionar temperaturas mais altas de pirólise;
- (ii) atender ao maior número de analitos, e independentemente da forma química que o analito possa estar presente na amostra, favorecendo métodos que permitam a determinação simultânea de vários elementos na amostra;
- (iii) apresentar pureza;

- (iv) não conter o analito em concentração mensurável;
- (v) proporcionar adequada manutenção da vida útil do tubo de grafite e/ou plataforma;
- (vi) dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

Dessa forma, a combinação de nitrato de paládio e magnésio Pd+Mg(NO₃)₂, conhecida como “modificador universal”, vem sendo um modificador amplamente utilizado para estabilizar termicamente uma ampla variedade de elementos, e aplicável para uma grande diversidade de matrizes (SCHLEMMER, WELZ, 1986; VOLYNSKY; KRIVAN, 1997; WELZ; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1992). Recentemente, foi relatado pela primeira vez a determinação multielementar de Cd, Ni e Fe por HR-CS GF AAS, e uma combinação de Pd+Mg e H₂O₂ foi usada como modificador químico para melhorar a precisão e superar as interferências da fumaça, na análise direta de amostras sólidas de sementes comestíveis (DOS SANTOS *et al.*, 2022). Também uma mistura de Pd e Mg foi utilizada para estabilizar compostos sulfurados presentes em papel filtro e no forno de grafite, na determinação de S total (*via* molécula CS) em gasolina automotiva, por análise direta e HR-CS GF MAS (KOLLING *et al.*, 2022). Marrocos e colaboradores (2020) mostraram que o uso de Pd+Mg (e modificador permanente W) foi obrigatório para estabilização térmica de espécies de S, *via* molécula CS, presentes em meio orgânico e inorgânico e consequente determinação em amostras de cabelo por HR-CS GF AAS. É importante também mencionar que ainda há desafios relatados na literatura, sabe-se que foi inadequada a determinação direta de Se em baixa concentração (< 5 ng g⁻¹) com Pd+Mg (ou Ir e Ru) em amostras de feijão usando HR-CS GFAAS e espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite (LS-GF AAS) (SHALTOUT; BOUSLIMI; BESBES, 2020).

A utilização somente do paládio, sem combinação com outros compostos, tem sido outra alternativa como modificador químico (BERMEJO-BARRERA *et al.*, 1996; KRIEGEROVÁ *et al.*, 2020; VOLZHENIN *et al.*, 2021). O Pd oferece vantagens como estabilização dos analitos a ponto de ebulição relativamente baixo (o restante do Pd pode ser removido durante a limpeza do GF), e forte inércia química em relação a oxidantes, ácido e soluções alcalinas (VOLYNSKY, 2000). Na prática podem existir muitas situações possíveis de ação do Pd, mas geralmente seu modo de ação na forma catiônica (Pd²⁺) estabelece ligação com analito para evitar perdas, através da redução para forma metálica ou formando compostos termicamente estáveis com o forno de grafite (SOUZA *et al.*, 2018). Se usado no monitoramento de espécies moleculares ocorre a atração do analito, de tal forma a quebrar as ligações pré-

existentes, proporcionando a estabilização até que possa ser liberado para formação da molécula de interesse (RESANO; FLOREZ, 2012).

Portanto, pode-se obter também um efeito indesejável, associado a interação do Pd²⁺ com concomitantes da matriz da amostra (por exemplo Cl⁻ e SO₄²⁻), formando compostos interferentes (VOLYNSKY *et al.*, 2001). Como alternativa, a pré-redução do paládio se apresenta como forma de evitar que isso aconteça. Esta pode ocorrer diretamente no GF, termicamente por meio do aquecimento prévio no GF (antes de aplicar o programa de temperatura), ou quimicamente usando diferentes reagentes, por exemplo uma mistura de paládio com redutores (ácido ascórbico, ácido cítrico, hidroxilamônio, etc.) (GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011; VOLYNSKY; KRIVAN, 1997;). Bons resultados foram atribuídos ao efeito redutor do ácido ascórbico sobre o paládio, em função do monitoramento de fósforo atômico por HR-CS GF AAS (RESANO; BRICEÑO; BELARRA, 2009).

Também não é recente a percepção de que o paládio (ou outro metal) pode ser adicionado na forma reduzida de nanopartículas (NPs) juntamente com a amostra. Até onde se sabe, Volynsky e Krivan relataram pela primeira vez que o paládio coloidal (conceito semelhante as NPs) (entre 2 e 10 nm) poderia ser usado como modificador, mostrando-se eficaz na determinação de Se ao superar a influência negativa da presença de altas concentrações de cloreto de sódio, porém maior eficiência ainda foi obtida com paládio pré-reduzido termicamente no GF (VOLYNSKY; KRIVAN, 1996). Nas conclusões reportadas em outro trabalho, o paládio coloidal foi usado para Se, Cd, Te e Sn na presença de diferentes interferentes (sulfato de sódio, cloreto de sódio e glicose), sem nenhuma diferença significativa das soluções de Pd+Mg(NO₃)₂ e (NH₄)H₂PO₄+Mg(NO₃)₂, e, sem alterações nos resultados com o aumento do tamanho das partículas de 2-10 nm para 20-2000 nm, durante o armazenamento por 16 meses (VOLYNSKY; KRIVAN, 1997). O paládio coloidal (partículas esféricas, de aproximadamente 30 nm) demonstrou que pode ser eficaz para determinações de As, Sb e Pb, livres de interferências por Cl⁻ e SO₄²⁻ (como sais de sódio) presentes em matrizes pesadas de água do mar (VOLYNSKY *et al.*, 2001). Nanopartículas de paládio (Pd-NPs) proporcionaram melhor desempenho que o método de pré-redução (termicamente ou quimicamente com excesso de ácido cítrico), em determinações de S (*via* molécula CS) por HR-CS GF MAS (RESANO; FLOREZ, 2012).

De acordo com Volynsky *et al.* (2001) os resultados obtidos não podem ser interpretados como uma prova de superioridade do paládio coloidal (ou Pd-NPs) sobre outros modificadores de paládio, pois os processos geralmente são muito sensíveis à temperatura, matriz da amostra, estado da superfície do grafite e outros parâmetros, razão pela qual os dados

experimentais relativos às aplicações práticas dos modificadores químicos são muitas vezes contraditórios. Por sua vez, o maior controle sobre as características das NPs, nos anos mais recentes, mostra-se uma vantagem sob a perspectiva de obter maiores compreensões dos resultados obtidos.

2.6 NANOPARTÍCULAS

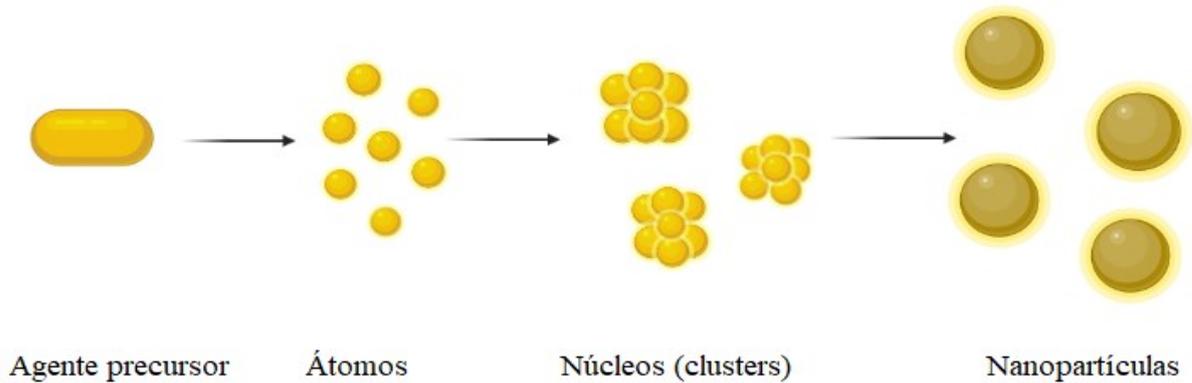
A possibilidade de manipular átomos para obter novos materiais em escala nanométrica (ordem do bilionésimo do metro) foi apresentada pelo físico americano Richard Feynman- o “pai” da nanotecnologia, em 1959, durante a palestra “*There is plenty of room down there – an invitation for a new field of Physics*”, realizada na reunião anual da Sociedade Americana de Física no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech) (SCHULZ, 2018). Impulsionando o progressivo uso da nanotecnologia nas diversas áreas do conhecimento, onde novos produtos e/ou atividades resultaram em nanobiotecnologia, nanofármaco, nanoeletrônica, etc (SCHULZ, 2018; SHARMA *et al.*, 2017; SHUAI *et al.* 2013).

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais abaixo de 100 nm podem ser predefinidas, através do controle em estruturas com geometria e propriedades desejadas para maior funcionalidade (SHARMA *et al.*, 2017; SHUAI *et al.*, 2013). Considerando essa vantagem, nanopartículas (NPs) foram aplicadas para fins analíticos e ambientais, incluindo: levantamento de dados quantitativos em estudos biomédicos (GHASEMI *et al.*, 2018; JOHNSON *et al.*, 2021; SILVA; GHICA; BRETT, 2018; VEITH *et al.*, 2018); utilização por técnicas espectrométricas para determinação elementar em amostra ambiental (CHANDRAKASAN *et al.*, 2021; JIMÉNEZ- LAMANA *et al.*, 2018; MARATTA *et al.*, 2018); desenvolvimento de método para absorção e transporte em meio biológico (diagnóstico médico e terapêutico) (OLIVIER *et al.*, 2018; PEDROSA *et al.*, 2021; XIONG *et al.*, 2018); análise, monitoramento e tratamento em matrizes ambientais (água, solo, ar e meios biológicos) (BENETTONI *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2022; SUHERMAN *et al.*, 2018); desenvolvimento de método para detecção e degradação de pesticidas (MENDES, 2021; RAWTANI *et al.*, 2018); etc.

NPs metálicas podem ser obtidas por métodos físicos (*top-down*) ou métodos químicos (*bottom-up*). Os métodos químicos começam com o controle sobre o arranjo de átomos e moléculas, no qual pode-se obter NPs de composições variadas, de tamanhos e formas uniformes e altamente monodispersas, oferecendo poucas chances de contaminações e um procedimento mais simples, eficiente e confiável (ELIAS 2017; SHARMA *et al.* 2017). Quando

em solução, geralmente, são controladas a composição de diferentes espécies e a temperatura, para formação de núcleos estáveis, seguido do crescimento até que os reagentes tenham sido consumidos, formando NPs (Figura 1) (ELIAS, 2017; SANT, 2012; SHARMA *et al.* 2017; XIONG; XIA, 2007).

Figura 1. Ilustração do método químico de síntese de nanopartículas metálicas.

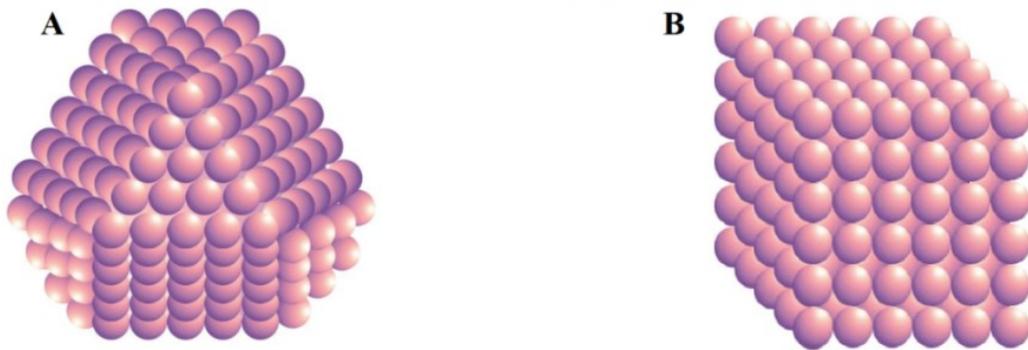


Fonte: Adaptado de (ELIAS, 2017).

Para síntese das NPs, adicionam-se à solução com o agente precursor, para muitas situações, diferentes agentes redutores (hidrogênio molecular, álcoois, hidrazina, borohidreto de sódio, citrato de sódio, etc) (ELIAS, 2017), combinados a agentes estabilizantes (poli (N-vinil-2-pirrolidona), oleilamina, ácido oleico, trioctilfosfina, dodecanotiol, brometo de cetiltrimetilamônio, álcool polivinílico, etc), e o estabilizante ajuda a controlar o crescimento das partículas (NIU; LI, 2014; SHARMA *et al.*, 2017). Partículas monodispersas e na faixa nanométrica são obtidas pela adição controlada de estabilizante, pois NPs tendem a crescer e se agregar quando o estabilizante estiver fracamente associado ao metal, e o crescimento interrompido caso esteja fortemente associado ao metal (ELIAS, 2017).

No caso da obtenção de nanocubos de paládio (Pd-NCs), o KBr (íons de Br) atua como estabilizante e agente direcionador, que em diferentes quantidades também conduz a nanocubos de diferentes tamanhos (ELIAS, 2017). Na ausência de KBr são formadas apenas nanoesferas de paládio (Pd-NSs) (ELIAS, 2017; ZHANG *et al.*, 2013). Essas Pd-NSs exibem uma estrutura cubo-octaédrica, caracterizada pela mistura de faces quadradas e triangulares (Figura 2A), enquanto os Pd-NCs exibem apenas superfície com faces quadradas (Figura 2B) (CRESPO-QUESADA *et al.*, 2011).

Figura 2. Ilustração mostrando os diferentes átomos na superfície de nanopartícula a) cuboctaédrica e b) cúbica.



Fonte: Adaptado de (ELIAS, 2017).

Como consequência, alterações na forma das NPs influenciam nas proporções dos diferentes átomos que compõem a superfície (de arestas, vértices e faces), principalmente no arranjo de átomos de face (ELIAS, 2017), tal como alterações no tamanho influenciam na razão entre número de átomos da superfície por átomos totais (ZHANG *et al.*, 2013). Estes são alguns dos motivos que têm atraído atenção nas diversas áreas do conhecimento, pois estima-se que as alterações nas proporções e no número dos átomos expostos na superfície podem promover alterações na reatividade e seletividade de ação das NPs (SHARMA *et al.*, 2017; SHUAI *et al.* 2013; ZHANG *et al.*, 2013).

NPs designadas “*full-shell*” ou clusters de número mágico apresentam geometria externa regular completa, formadas por camadas de empacotamento sucessivas de átomos de metal em torno de um átomo central, e conforme aumenta o número de átomos totais (ou tamanho), diminui o número de átomos da superfície, que são termodinamicamente menos estáveis (AIKEN; FINKE, 1999; CHAKRABORTY; MENDES, 2021; PRADEEP, 2017). Conhecendo-se a forma das NPs, pode-se calcular com base nos chamados “números mágicos” o número de átomos na superfície e de átomos totais por enésima camada, conforme anexo A (Tabela A1) (ELIAS, 2017).

A adição do segundo metal, formando composições de NPs bimetálicas, também tem sido estimada como uma forma de melhorar suas propriedades físico-químicas, que são únicas, e muitas vezes tornando-as superiores às NPs monometálicas. NPs bimetálicas exibindo estrutura do tipo *core@shell*, podem ser obtidas por um dos métodos mais simples que é a redução sucessiva de íons metálicos. Então, sobre um núcleo interno com metal M (reduzido primeiro) ocorre o empacotamento por outro metal (N) (um segundo metal é reduzido sobre a

superfície do primeiro) (GILROY *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2017). Dependendo da combinação, a presença de dois metais pode fornecer importante efeito geométrico (quando arranjos atômicos específicos atuam como sítio ativo) e um efeito eletrônico (quando a interação entre os metais altera a densidade de elétrons de valência), ou combinação de ambos (GILROY *et al.*, 2016; MENDES, 2021; NUTT *et al.*, 2006; PRETZER *et al.*, 2013).

Dessa forma, NPs de metais nobres ganham destaque devido às suas características, que são distintas dos metais utilizados na forma de íons em solução. Tipicamente, nanopartículas de paládio (Pd-NPs) estão sendo utilizadas em aplicações devido seu baixo custo e fácil disponibilidade (SHARMA *et al.*, 2017). Nanopartículas de ouro (Au-NPs) parecem ser um dos assuntos mais populares de pesquisa na última década, devido às propriedades únicas, biocompatibilidade e fácil modificação de superfície (XIA *et al.*, 2009). NPs bimetálicas combinadas por Pd e Au tem apresentado um efeito bifuncional superior em diferentes reações (ELIAS, 2007; PRETZER *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2017).

2.7 NANOPARTÍCULAS COMO MODIFICADORES QUÍMICOS

As nanopartículas (NPs) podem ser uma alternativa aos modificadores químicos convencionais, estudos recentes indicam que além de proporcionar a estabilização térmica do analito, em alguns casos, proporciona uma melhora na sensibilidade e na precisão dos resultados obtidos por GF AAS. Sob esse aspecto, as NPs provaram superar as desvantagens associadas ao potencial volátil de analitos e/ou a química complexa que ocorre no forno de grafite (ARAMENDIA *et al.*, 2017; BAYSAL; AKMAN, 2016; GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011; NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014; RESANO; FLOREZ, 2012; SOUZA *et al.*, 2018; ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019) (Quadro 1). Sabe-se que dentro do forno de grafite podem ocorrer diferentes mecanismos, dependendo se o analito está ligado a outro átomo, do estado de oxidação, se em forma orgânica ou inorgânica (WELS; SPERLING, 1999).

Quadro 1. Trabalhos publicados nos últimos doze anos com uso de NPs como potenciais modificadores químicos em determinações por GF AAS.

Elemento	NPs	Referência
As/ Sb*	Ag-NPs (50 nm)	GUNDUZ <i>et al.</i> , 2010
As/ Sb*	Au-NPs	GUNDUZ <i>et al.</i> , 2011
S (CS)**	Pd-NPs (esférica, 20 nm)	RESANO; FLOREZ, 2012
S (CS)**	Pd-NPs (esférica, 217 nm)	NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014
Hg***	Ag-NPs (50 nm) Au-NPs	BAYSAL; AKMAN, 2016
Hg***	Au-NPs (21,0 ± 5,8 nm)	ARAMENDIA <i>et al.</i> , 2017
Hg***	Au-NPs (esférica, 30 nm) Pd-NPs (esférica, 30 nm)	SOUZA <i>et al.</i> , 2018
Hg*	Se-NPs (60 nm)	ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019

* LS GF AAS ** HR-CS GF MAS *** HR-CS GF AAS

Fonte: autora.

Entre os trabalhos reportados, nanopartículas de prata Ag-NPs (50 nm) (20 mg Ag mL⁻¹, ou 2. 10¹³ partículas mL⁻¹) proporcionaram para As e Sb temperaturas de pirólise (1100 °C para As e 900 °C para Sb) toleráveis para determinações sem interferências, na presença de soluções aquosas de NaCl e Na₂SO₄ e água de mar (GUNDUZ *et al.*, 2010). Também Au-NPs (20 mg Au mL⁻¹, ou 1. 10¹⁴ partículas mL⁻¹) proporcionaram temperaturas de pirólise (900 °C para As e Sb) toleráveis para determinação sem interferências de As e Sb, na presença de soluções aquosas de NaCl e Na₂SO₄ e água de mar (GUNDUZ *et al.*, 2011). Com a observação cuidadosa de que o poder de estabilização térmica tanto com as Ag-NPs quanto Au-NPs, no entanto, foi comparável aos modificadores frequentemente mencionados na literatura.

Em trabalho posterior, essas Ag-NPs (50 nm) (20 mg Ag mL⁻¹, ou 2. 10¹³ partículas mL⁻¹) e Au-NPs (20 mg Au mL⁻¹, ou 1. 10¹⁴ partículas mL⁻¹) foram utilizadas por integrantes do mesmo grupo de pesquisa para determinação de Hg, por amostragem direta de filtros de ar. Dessa forma, sabe-se que, possibilitaram maior poder de estabilização térmica do analito (sem etapa de pirólise), além da redução dos valores de LODs em contraste à ausência de modificador ou modificadores convencionais relatados na literatura (BAYSAL; AKMAN, 2016).

Sob outras condições experimentais, Au-NPs com características definidas (esféricas, 21,0 ± 5,8 nm) aumentaram a sensibilidade para Hg (sem etapa de pirólise), o que não foi

proporcionado na ausência de modificador ou com soluções de Au (III) e KMnO_4 , através da amostragem direta de urina e sangue. Comparativamente o aumento dos tamanhos de Au-NPs, de 5, 10, 20, 50, 70 e 100 nm também revelou uma ligeira tendência de atraso e redução da intensidade do sinal, no entanto, estatisticamente não significativos (ARAMENDÍA *et al.*, 2017). Os resultados também melhoraram com Au-NPs (esféricas, 30 nm) como modificador químico para Hg, quando comparadas às Pd-NPs (esféricas, 30 nm), soluções de Au (III) e Pd (II), para determinações em solo e lodo (considerando-se amostras preparadas por lixiviação e suspensão). A solução de Pd(II) e Pd-NPs proporcionaram bons resultados em condições pontuais (SOUZA *et al.*, 2018).

Recentemente, nanopartículas de selênio Se-NPs (60 nm) foram usadas para determinações de Hg em saliva, e comparativamente: (i), apresentaram um desempenho semelhante ao modificador frequentemente utilizado Pd+Mg, considerando-se a massa característica m_0 ; (ii) privilegiaram um efeito de forma química (como Se-NPs) em contraste a solução de óxido de selênio (IV) no aumento da estabilidade térmica e sensibilidade; (iii) proporcionaram melhor sensibilidade quando reduzidas com tiosulfato de sódio e estabilizante dodecil sulfato de sódio, do que usando o agente redutor ácido ascórbico e estabilizante beta-lactoglobulina; e (iv) resultaram em diferença não significativa no sinal de absorvância entre 30 nm e 100 nm, apenas um aumento significativo no sinal de absorvância para 240 nm, variando-se os tamanhos médios de Se-NPs, de 30, 60, 80, 100 e 240 nm (ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019).

Já Pd-NPs (esféricas, 20 nm) estabilizaram e normalizaram o sinal de absorvância para S (*via* molécula CS) (considerando-se diferentes espécies de S), enquanto os resultados foram menos promissores com o Pd na forma de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ pré-reduzido a 1000 °C e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ com excesso de ácido cítrico, para análise direta de diferentes tipos de amostras sólidas (biológicas, coque de petróleo, polietileno e aço) (RESANO; FLOREZ, 2012). Pd-NPs (217 nm) também estabilizaram o S (*via* molécula CS), e em termos comparativos sintetizadas com precursor PdCl_2 resultarem em sinais de vaporização ligeiramente melhores do que $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, além de apresentarem melhor desempenho em comparação a ausência de modificador e solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, para emulsões alcoólicas e análise direta de diesel (NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014).

Por fim, parece que o maior interesse tem sido pelo desenvolvimento de métodos analíticos com uso das NPs como modificadores químicos, e sob poucas condições experimentais, foi considerada a influência das características das NPs. O uso de Pd-NPs tem sido relatado para S (*via* molécula CS), intensificando-se as dificuldades de compreensão da

eficiência como modificadores químicos para outras determinações elementares, ao contrário da situação atual do $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Claramente a eficiência de Pd-NPs, em função da influência de diferentes tamanhos e formas, na estabilização térmica do Cd e Pb ainda não é bem compreendida. Nesse sentido, talvez os estudos com NPs sejam recentes para oferecerem informações mais precisas sobre o uso de NPs como modificadores químicos. Além disso, os métodos de síntese também parecem mais amplamente divulgados para obtenção de NPs esféricas e com tamanhos acima de 20 nm.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo

Preparar, caracterizar nanopartículas de paládio de diferentes formas e tamanhos e avaliar o potencial uso como modificadores químicos para determinação de Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite, com posterior aplicação à análise de extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar nanopartículas (NPs) monometálicas e bimetálicas de paládio e ouro, com hidrofobicidades, formas e tamanhos distintos;
- Caracterizar as NPs *via* técnica de microscopia eletrônica de transmissão para determinação da forma, tamanho e dispersividade;
- Avaliar o efeito da massa de Pd presente nas NPs, da forma e do tamanho das nanopartículas de paládio (Pd-NPs) sobre os sinais analíticos e a estabilidade térmica de Cd e Pb;
- Otimizar os parâmetros instrumentais para determinação de Cd e Pb por HR-CS GF AAS usando Pd-NPs como modificador químico;
- Determinar as figuras de méritos e verificar a exatidão das metodologias propostas para determinação de Cd e Pb por HR-CS GF AAS em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, incluindo borras oleosas e cascalhos de perfuração, e carvão;
- Aplicar as metodologias propostas para determinação dos analitos em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, incluindo borras oleosas e cascalhos de perfuração, e carvão.

4 EXPERIMENTAL

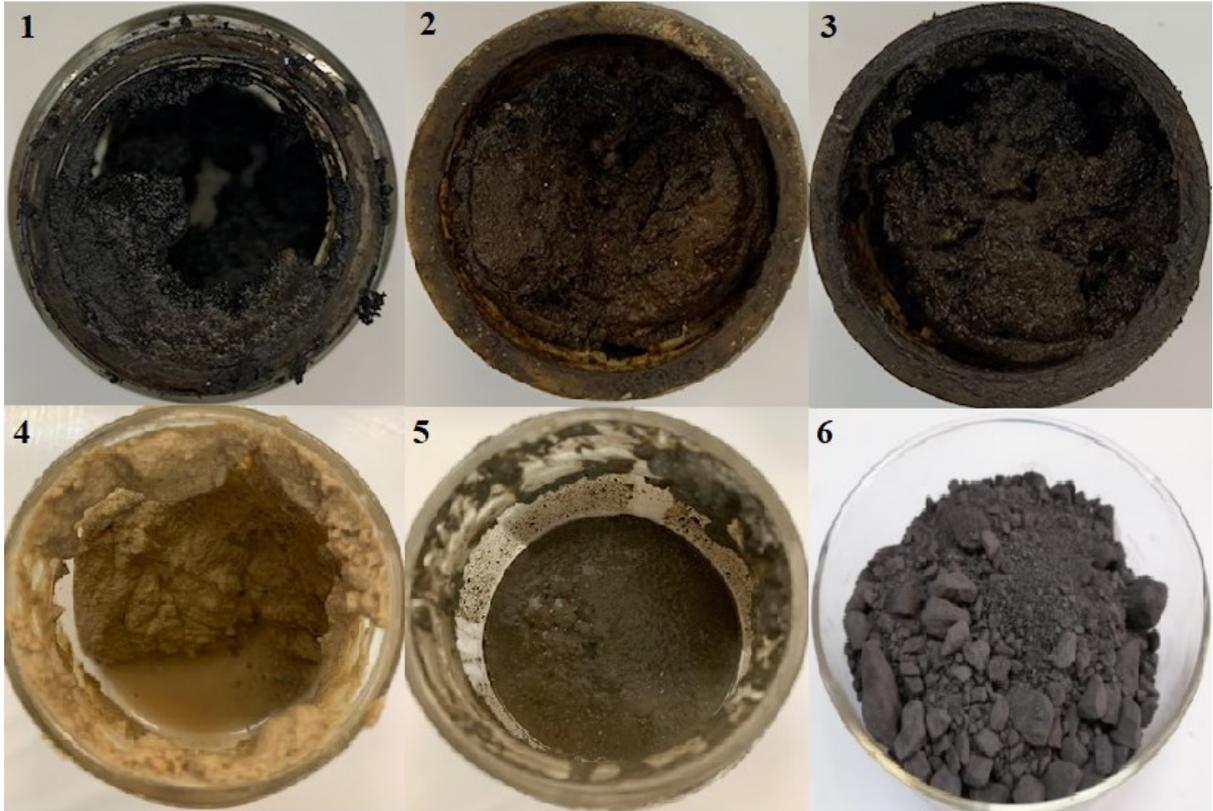
4.1 AMOSTRAS

As amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, cascalhos de perfuração e borras oleosas foram obtidas de diferentes segmentos da indústria de petróleo bruto, cedidas pela Petrobras em face de uma parceria firmada com os Laboratórios de Análise de Resíduos e de Espectrometria Atômica e de Massa LARES/LEMA. Sendo assim, foram coletadas por pessoal treinado da empresa, acondicionadas em recipientes de polipropileno e armazenadas sob refrigeração a $6,0 \pm 2,0$ °C, até o dia das análises.

As proporções relativas de sólidos e óleo variaram de uma amostra para outra, pois as amostras de cascalhos foram coletadas de diferentes poços de perfuração e as borras em distintos tanques de decantação ou *bags*. As borras oleosas foram geradas em processos de floculação e/ou coagulação com a utilização de diferentes polímeros. Os quais são utilizados pela empresa com a finalidade de reduzir o volume de resíduo oleoso, além de diversos elementos e compostos de alta toxicidade. Nesse tratamento, grandes quantidades de borra oleosa são tratadas com soluções poliméricas e armazenadas nos *bags* para que os flocos de resíduos decantem adequadamente.

Foram utilizadas cinco amostras de borras oleosas, sendo compostas predominantemente por sólidos e óleo, e duas amostras de cascalhos de perfuração, compostas por sólidos e fração menor de óleo e água. As borras oleosas em função da característica oleosa com alta viscosidade apresentam colorações mais escuras, variando de marrom a preto, quando comparadas aos cascalhos de perfurações. Além disso, foi utilizada uma amostra de carvão combustível, que apresenta maior granulometria, sendo sua característica marcante a coloração preta brilhosa. Observa-se uma variação considerável nas características das amostras devido as diferentes procedências (Figura 3).

Figura 3. Amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, sendo amostras 1, 2 e 3 de borras oleosas e 4 e 5 de cascalhos de perfuração, cedidas pela Petrobras. Amostra de carvão combustível, sendo amostra 6, cedida por indústria da bacia carbonífera sul catarinense.



Fonte: autora.

A amostra de carvão combustível foi obtida de indústria da bacia carbonífera sul catarinense, coletada por técnico da empresa, acondicionada em recipiente de polipropileno e armazenada à temperatura ambiente ($25,0 \pm 2,0$ °C). Caracterizada como amostra sólida altamente heterogênea, composta predominantemente de carbono, além de enxofre, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e metais, compreendendo também os metais considerados potencialmente tóxicos (GRYCZAK *et al.*, 2020). Considerou-se que o carvão mineral também é uma fonte energética não renovável ainda consumida, que movimenta a atividade extrativa em diferentes municípios da bacia carbonífera sul catarinense, tendo em vista que na Região Sul está localizada a maior reserva de carvão nacional (CASTILHOS; FERNANDES, 2011).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

As medições foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomizador em forno de grafite ContraAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). O sistema óptico é composto por uma lâmpada de arco curto de xenônio (XBO 301, GLE, Berlin, Alemanha), operando em modo “*hot-spot*” com potência de 300 W e emitindo um espectro contínuo de alta intensidade na região espectral entre 190 e 900 nm, um monocromador duplo de alta resolução composto por um prisma para pré-dispersão da radiação e uma rede *echelle*, e um detector do tipo CCD (*charge-coupled device*) com 588 pixels, dos quais 200 são utilizados para fins analíticos.

Para as medições, Cd foi monitorado em 228,802 nm, Pb em 217,000 nm, considerando os valores de absorvância integrada (A_{int}) obtidos a partir da soma de três pixels detectores (pixel central ± 1), respectivamente, correspondendo ao intervalo espectral de $\sim 2,7$ pm e $\sim 4,8$ pm. As amostras foram introduzidas diretamente na plataforma L'vov (Analytik Jena Part No. 407-A81.025) integrada (“PIN”) no tubo de grafite revestido piroliticamente usando um amostrador automático MPE-60 (Analytik Jena). Argônio 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga e proteção. Os programas de temperaturas otimizados para o forno de grafite em função do Cd e Pb estão descritos na Tabela 1 e 2, respectivamente.

Durante a preparação das nanopartículas (NPs) e/ou nos procedimentos de homogeneização das NPs foram utilizados um agitador magnético com aquecimento (Fisatom, São Paulo, Brasil), uma centrífuga (QUIMIS, São Paulo, Brasil), um agitador de tubos vortex (CAPP, São Paulo, Brasil) e um banho de ultrassom (7lab, Rio de Janeiro, Brasil). A caracterização das NPs foi realizada por meio de microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1011), operando a 100 kV, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME, Florianópolis, Brasil). Este procedimento foi realizado a partir da adição de uma gota das suspensões de NPs sobre um gride de cobre de 200 mesh, coberto com filme de carbono, deixado secar à temperatura ambiente. A concentração de Pd e/ou Au em NPs foi determinada em um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado, modelo Elan 6000 (Perkin-Elmer, Thornhill, Toronto, Canadá).

Os extratos das amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, além de uma amostra de carvão, foram preparadas utilizando agitador rotatório para não voláteis (TECNAL, São Paulo, Brasil), aparelho de filtração a vácuo (Merck, Darmstadt, Germany) e pHmetro (OAKTOM- ION 700, Illinois, USA). Para avaliar o método, as concentrações de Cd e Pb nos

extratos lixiviados foram determinadas usando um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado modelo NexIon 300X (Perkin-Elmer). Os procedimentos foram realizados com uma balança de precisão (Mettler Toledo, Greifensee, Suíça). Em todos os procedimentos foi utilizada água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm) obtida de um sistema Purelab Ultra (ELGA, High Wycombe, Inglaterra).

Tabela 1. Programa de temperaturas otimizado para determinação de Cd por HR-CS GF AAS em extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás usando Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador químico.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Fluxo de gás Ar, mL min ⁻¹
Secagem I	90	3	20	2
Secagem II	110	5	10	2
Pirólise	800	300	13	2
Atomização	1800	1400	5	0
Limpeza	2450	500	6	2

Tabela 2. Programa de temperatura otimizado para determinação de Pb por HR-CS GF AAS em extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás usando Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador químico.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Fluxo de gás Ar, mL min ⁻¹
Secagem I	80	6	20	2
Secagem II	110	5	10	2
Pirólise	800	300	14	2
Atomização	2300	1500	5	0
Limpeza	2450	500	5	2

4.3 REAGENTES E PADRÕES

Todos os reagentes utilizados eram pelo menos de grau analítico. Para síntese das NPs, foram usados como fornecidos pelos respectivos fabricantes, polivinilpirrolidona (PVP 55,0 KDa), brometo de potássio (KBr), ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), borohidreto de sódio (NaBH_4), acetato de paládio II [$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$], borohidreto de tetrabutil amônio TBAB (98%), ácido oleico OAc ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) e oleilamina OAm ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) (todos adquiridos da Sigma-Aldrich, Steinheim, Suíça), ácido ascórbico e n-hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha), tetracloropaladato de sódio II (99 %) (Na_2PdCl_4) (Strem Chemicals INC., Newburyport, EUA), etanol e clorofórmio (55 ppm) (AppliChem Panreac, Barcelona, Espanha), acetona (Neon, São Paulo, Brasil), e hidrogênio (H_2) com pureza > 99,98% (White Martins, São Paulo, Brasil).

Nos demais procedimentos, também foram usados sem purificação adicional, hidróxido de sódio (NaOH) (Neon), nitrato de paládio $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Quimlab, São Paulo, Brasil), nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de chumbo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (SPEX, Eddison, NJ, EUA). Ácido nítrico (HNO_3) (Neon, São Paulo, Brasil) e ácido acético glacial (CH_3COOH) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram duplamente destilados abaixo de seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kuurner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). As soluções de Pd, Cd e Pb foram preparadas diariamente por diluição de soluções padrão estoque de 1000 mg L^{-1} com água deionizada e HNO_3 (1% v v⁻¹).

4.4 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS (NPs)

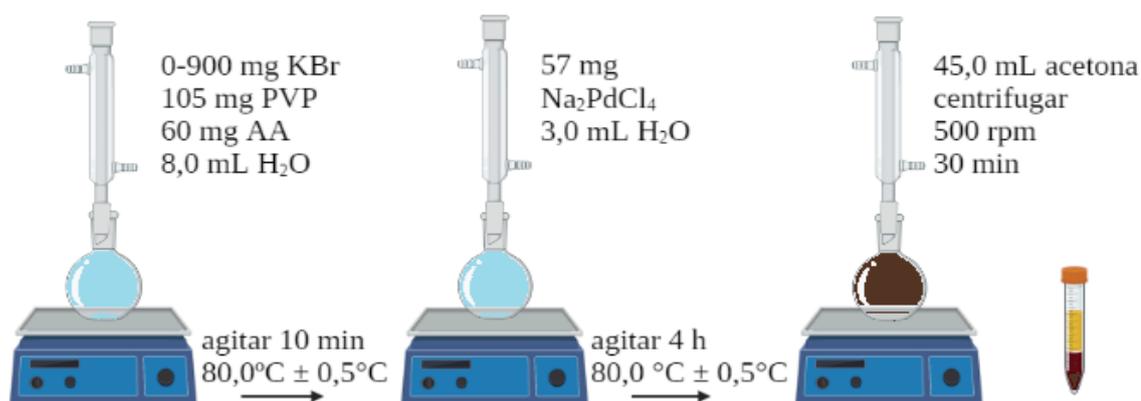
As sínteses foram realizadas para obtenção de nanocubos de paládio (*Pd-NCs*) e nanoesferas de paládio (*Pd-NSs*) com tamanhos variados, visando a aplicação como modificador químico para determinação de Cd e Pb. Também foram sintetizadas nanoesferas de ouro (*Au-NSs*) e nanoesferas de paládio cobertas com ouro (*Au-on-PdNSs*). Nesse caso, todas as NPs apresentavam características hidrofílicas. Além destas, também foram obtidas *Pd-NSs* hidrofóbicas. Entretanto, estas e as *Au-NSs* e *Au-on-PdNSs* devido às limitações impostas pela pandemia da Covid-19, não foram avaliadas quanto o seu potencial como modificador químico.

4.4.1 Nanocubos de paládio (Pd-NCs) (hidrofílicos)

Os nanocubos de paládio (Pd-NCs) foram sintetizados segundo procedimentos já realizados na literatura (ELIAS, 2017; ELIAS *et al.*, 2017). Inicialmente, 105 mg de PVP, 60

mg de ácido ascórbico e 300- 900 mg de KBr foram dissolvidos em 8,0 mL de água, aquecidos a $80,0^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e mantidos sob agitação por 10 min. Nesse caso, 300, 600 e 900 mg de KBr foram utilizados para obter nanocubos com tamanhos médios de 12, 20 e 22 nm, respectivamente. Em seguida, 57 mg de Na_2PdCl_4 , previamente solubilizado em 3,0 mL de água, foram adicionados a essa mistura, e o meio imediatamente adquiriu a coloração preta, como resultado da redução de Pd. Esta suspensão foi mantida a $80,0^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, sob agitação, por 4 h. Posteriormente, para separar os Pd-NCs, foram adicionados 45,0 mL de acetona e a mistura foi centrifugada a 500 rpm por 30 min. Este procedimento está esquematicamente representado na Figura 4. Os Pd-NCs com características hidrofílicas foram então dispersos em água para formar suspensões, que foram armazenadas à temperatura ambiente ($25,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$).

Figura 4. Representação esquemática da síntese de Pd-NCs (hidrofílicos) e Pd-NSs (3 nm) (hidrofílicas).

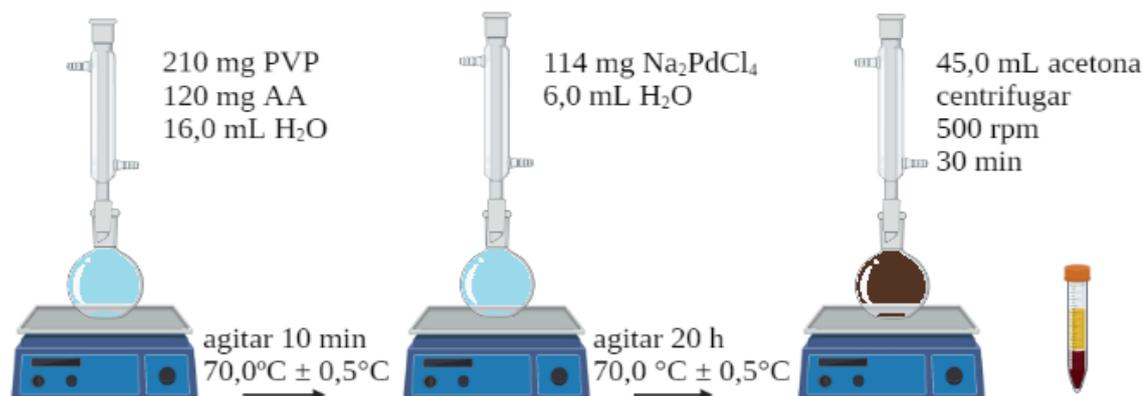


Fonte: Adaptado de Elias (2017).

4.4.2 Nanoesferas de paládio (Pd-NSs) (hidrofílicas)

As nanoesferas de paládio (Pd- NSs) com tamanhos variados foram sintetizadas por procedimentos da literatura ou adaptações. Para síntese de Pd-NSs, com tamanho médio esperado de 3 nm, utilizou-se o mesmo procedimento descrito para Pd-NCs (*item 4.4.1*), sem adição de KBr (Figura 4) (ELIAS, 2017; ELIAS *et al.*, 2017). Adaptações nas concentrações dos reagentes, temperatura e tempo de reação possibilitaram a obtenção de Pd-NSs com tamanho médio de 6 nm. Nesse caso utilizou-se o dobro da concentração dos reagentes, e a mistura foi aquecida a $70,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por 20 h, conforme está esquematicamente representado na Figura 5.

Figura 5. Representação esquemática da síntese de Pd-NSs (6 nm) (hidrofílicas).

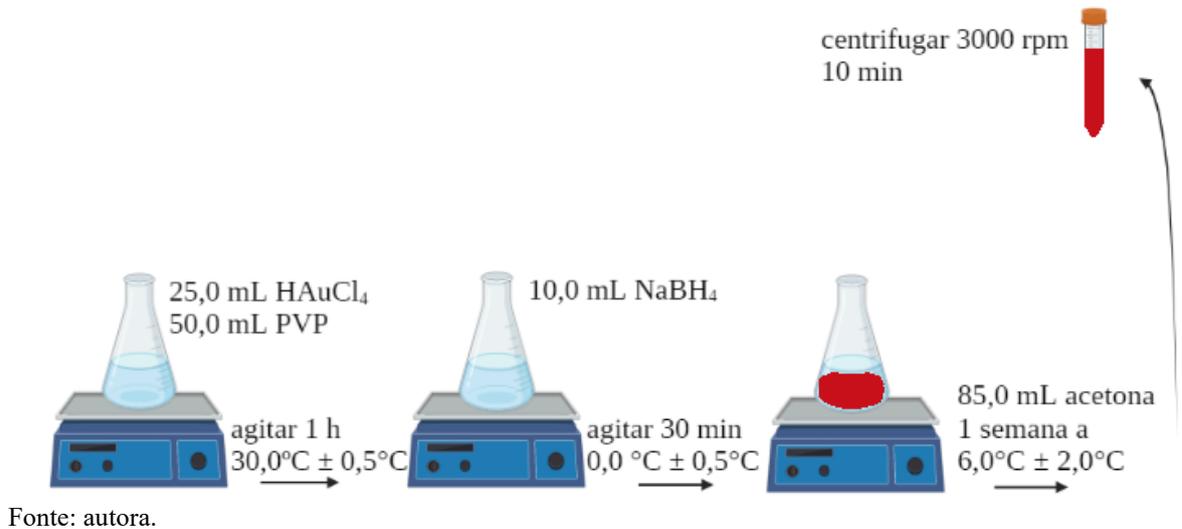


Fonte: autora.

4.4.3 Nanoesferas de ouro (Au-NSs) (hidrofílicas)

A síntese das nanoesferas de ouro (Au-NSs), com tamanho médio esperado de 3 nm, foi realizada segundo o protocolo modificado proposto por Tsukuda (STATE *et al.* 2015; TSUNOYAMA *et al.* 2005). Inicialmente, foram misturados 25,0 mL de solução do precursor HAuCl₄ (1,8 mmol L⁻¹) com 50,0 mL de PVP (44,0 mmol L⁻¹), que permaneceram a 30 °C ± 0,5 °C e sob agitação por 1 hora. Na sequência, em banho de gelo, a temperatura do meio foi alterada para 0,0 °C ± 0,5 °C, e injetados rapidamente 10,0 mL de solução do agente redutor NaBH₄ (16,5 mmol L⁻¹), previamente refrigerado a 0,0 °C ± 0,5 °C. Então, o meio adquiriu coloração vermelho escuro, indicando a redução do ouro. A solução com redutor foi mantida em agitação por mais 30 min. Para separação das Au-NSs, foram adicionados 85,0 mL de acetona e refrigerados a 6,0 ± 2,0 °C, por aproximadamente uma semana. Posteriormente, foi realizada a centrifugação a 3000 rpm por 10 min. As Au-NSs hidrofílicas foram dispersas em água formando suspensões, as quais foram armazenadas à temperatura ambiente (25,0 ± 2,0 °C). Este procedimento está esquematicamente representado na Figura 6.

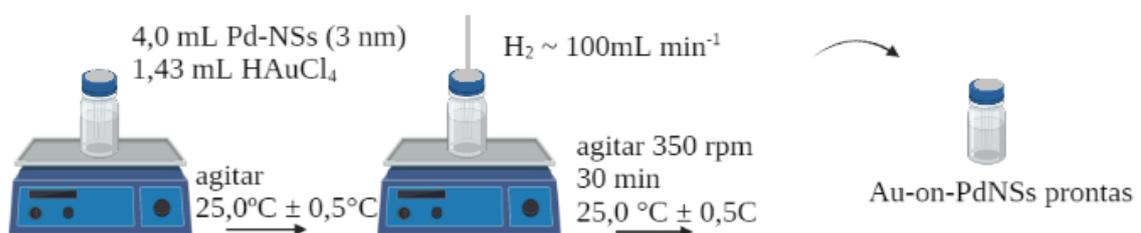
Figura 6. Representação esquemática da síntese de Au-NSs (3 nm) (hidrofílicas).



4.4.4 Nanoesferas de paládio cobertas com ouro Au-on-PdNSs (hidrofílicas)

As nanoesferas de paládio cobertas com ouro (Au-on-PdNSs) para exibir estrutura do tipo *core@shell*, foram sintetizadas com base no modelo de números mágicos. Assim, foi calculada a quantidade necessária de átomos de Au para preencher a 6^a camada de cuboetaedros (*cluster* mágico) de 5 camadas completas com átomos de Pd, ou seja, das Pd-NSs (3 nm) previamente sintetizadas (*item 4.4.1*). A cobertura de superfície, em porcentagem de 50%, foi obtida por adição de 1,43 mL de solução 3,3 mg mL⁻¹ de HAuCl₄ em 4 mL da suspensão de Pd-NSs (3 nm) (3230,0 mg L⁻¹). Na sequência, a solução foi borbulhada com gás hidrogênio a uma taxa de aproximadamente 100 mL min⁻¹, e mantida sob agitação por 30 min. As Au-on-PdNSs foram armazenadas à temperatura ambiente (25,0 ± 2,0 °C) (Figura 7) (ELIAS, 2017; FELDHEIM; FOSS, 2001; NUTT *et al.*, 2006).

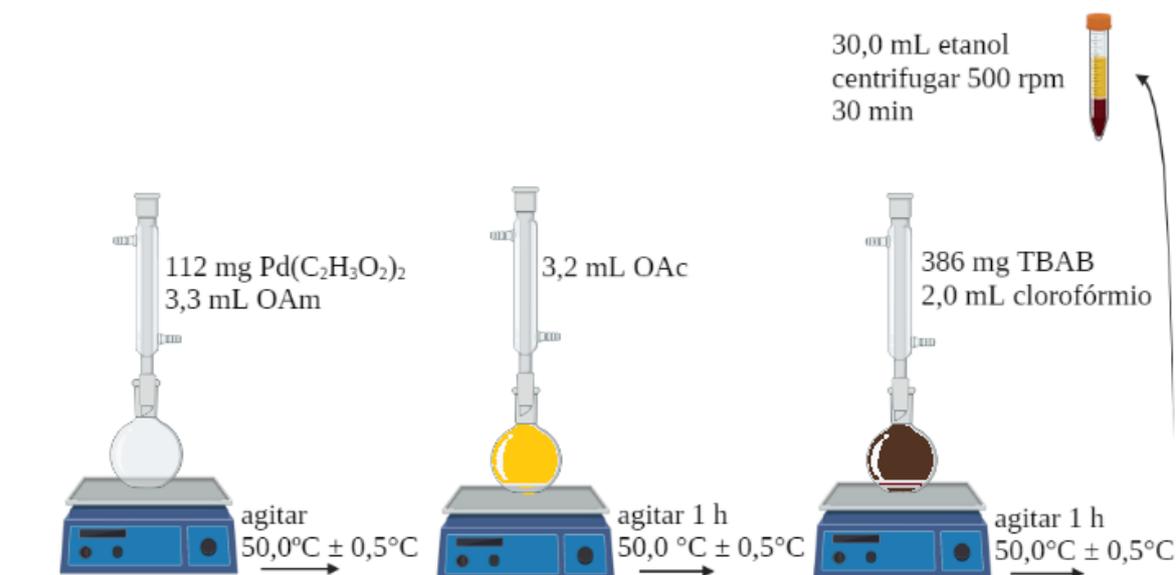
Figura 7. Representação esquemática da síntese de Au-on-PdNSs (hidrofílicas).



4.4.5 Nanoesferas de paládio (hidrofóbicas)

As nanoesferas de paládio (Pd-NSs) hidrofóbicas com tamanho médio de 2 nm foram sintetizadas seguindo o procedimento descrito por Sato e colaboradores (2011). Dessa forma, foram adicionadas 112 mg de $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (0,5 mmol) em 3,3 mL de oleilamina (OAm) (10 mmol), aquecidos a $50,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos sob agitação até formar uma solução incolor. Na sequência, foram adicionados 3,2 mL de ácido oleico (OAc) (10 mmol), mantida a solução a $50,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação, por 1 h, para formar uma solução límpida amarela pálida. Uma solução do redutor borohidreto de tetrabutil amônio (TBAB) (1,5 mmol), previamente preparada pela solubilização de 386 mg em 2,0 mL de clorofórmio, foi rapidamente injetada no meio, que adquiriu imediatamente coloração marrom escura. Essa solução permaneceu em agitação vigorosa, na mesma temperatura, por mais 1 h. Posteriormente, para separar as Pd-NSs hidrofóbicas, foram adicionados 30,0 mL de etanol e a mistura centrifugada a 500 rpm por 30 min. As Pd-NSs hidrofóbicas foram dispersas em solvente não polar, n-hexano, formando suspensões, as quais foram resfriadas a $6,0 \pm 2,0\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8) (SATO; KANEHARA; TERANISHI, 2011).

Figura 8. Representação esquemática da síntese de Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas).



Fonte: autora.

4.5 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

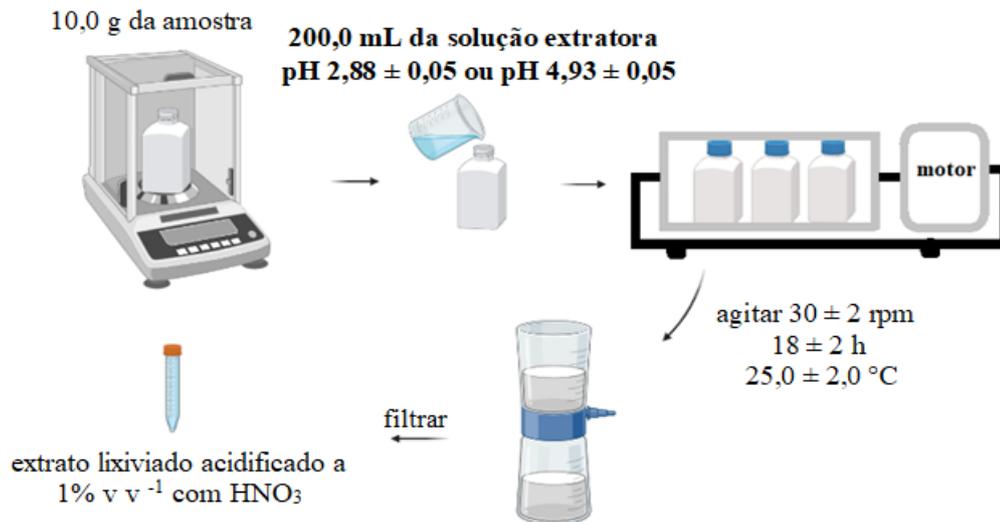
Em alguns casos, fez-se necessário realizar mais de um procedimento de síntese para assegurar a disponibilidade de NPs com características específicas no decorrer do estudo. Então, todas as NPs foram adicionadas num mesmo recipiente e a mistura das NPs caracterizada. Através da análise por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas as micrografias, que permitiram confirmar a forma e tamanho das NPs. O tamanho pela contagem manual mínima de 150 imagens de NPs com auxílio do *software ImageJ*, e obtenção dos histogramas de distribuição de tamanhos e desvios padrões. A concentração de Pd e/ou Au presente em NPs foi determinada por ICP-MS, após diluição de 10,0 μL das suspensões de NPs para 10,0 mL com uma solução de água régia 2,0% v v^{-1} recém-preparada.

4.6 LIXIVIAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

As amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás e uma amostra de carvão foram submetidas ao procedimento *Toxicity Characteristic Leaching* (TCLP) Método 1311 (USEPA, 1992) e NBR 10005 (ABNT, 10005:2004). As amostras de borra e cascalho apresentavam característica pastosa, o que impossibilitou o peneiramento para definição da granulometria. Contudo, estas amostras apresentavam tamanho de partícula uniforme, assim, estas foram simplesmente homogeneizadas antes da aplicação do procedimento TCLP. Em relação a amostra de carvão, a amostra de carvão foi entregue ao laboratório em granulometria não uniforme, contendo partículas de tamanhos variados. Assim, esta foi moída em gral de ágata e passada em malha de poliéster seletiva a tamanho de partícula menor que 0,9 mm.

Para TCLP, alíquotas contendo 10,0 g de cada amostra foram pesadas em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) e 200 mL da solução extratora, composta por solução de ácido acético com $\text{pH } 4,93 \pm 0,05$ ou $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$, foram adicionados em experimentos em triplicata. Nesse caso, soluções extratoras com $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$ compostas por CH_3COOH glacial (0,57% v v^{-1}), e soluções extratoras com $\text{pH } 4,93 \pm 0,05$ por CH_3COOH glacial (0,57% v v^{-1}) e NaOH (1 mol L^{-1} ; 6,43% v v^{-1}). A lixiviação foi realizada sob agitação rotativa a 30 ± 2 rpm por 18 ± 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram filtradas (filtro Millipore com porosidade de 0,45 μm), os extratos lixiviados foram acidificados (HNO_3 , 1% v v^{-1}) (Figura 9) e armazenados sob refrigeração a $6,0 \pm 2,0$ °C até o momento das análises.

Figura 9. Procedimento realizado para obtenção dos extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás segundo procedimento TCLP (Método 1311) e a norma ABNT NBR 10005 (2004).



Fonte: autora.

4.7 DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR HR-CS GF AAS

4.7.1 Avaliação da estabilidade térmica

Alíquotas contendo $20,0 \mu\text{L}$ da solução padrão $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd, $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb ou extratos lixiviados obtidos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás foram inseridas no forno de grafite, juntamente com $10,0 \mu\text{L}$ do modificador. Como potenciais modificadores, foram avaliados Pd-NSs e Pd-NCs de diferentes tamanhos médios: Pd-NSs (3 nm), Pd-NSs (6 nm), Pd-NCs (12 nm) e Pd-NCs (22 nm). O comportamento térmico do Cd e Pb na ausência de um modificador e na presença de solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, usada como modificador de referência, também foram avaliados. Além disso, a influência da massa do modificador na estabilidade térmica do Cd e Pb foi estudada, neste caso, foram avaliadas massas de Pd de 200, 400 e 800 ng. Com base nos resultados obtidos para Cd, uma vez que, o aumento da massa entre 200 e 800 ng proporcionou valores de absorvância integrada um pouco mais altos, adicionalmente foram avaliadas massas de 2000 e 4000 ng presentes nos Pd-NCs (12 nm).

As suspensões de Pd-NPs foram devidamente homogeneizadas com o auxílio de um agitador de tubo vortex e imersas em banho ultrassônico por 5 minutos antes da injeção no tubo de grafite. Além disso, teve-se o cuidado de obter as curvas de pirólise e atomização no mesmo

dia, nas mesmas condições de pipetagem da alíquota, e um novo tubo de grafite foi utilizado para o mesmo número de ciclos e tipo de modificador químico, a fim de evitar qualquer possível influência relacionada ao atomizador.

4.7.2 Aplicação analítica

A estratégia de calibração apropriada para quantificação de Cd e Pb usando Pd-NSs (3 nm) como modificador foi avaliada. As curvas de calibração externa foram obtidas usando padrões aquosos dos analitos e Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador. A calibração por simulação da matriz foi obtida usando as soluções de extração empregadas para o procedimento TCLP, em pH 2,88 e pH 4,93. A calibração de adição padrão foi realizada adicionando os extratos lixiviados de amostras de borra oleosa após TCLP em pH 2,88 e 4,93 com quantidades conhecidas do analito. O método proposto foi então aplicado para a determinação de Cd e Pb usando Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) como modificador químico em extratos lixiviados de cinco amostras de borra oleosa, duas amostras de cascalho de perfuração e, adicionalmente, uma amostra de carvão. Todas as análises foram realizadas em triplicatas independentes. O pH da solução extratora foi definido com base no pH inicial das amostras: foram utilizadas soluções extratoras com pH $4,93 \pm 0,05$ para amostras com pH inicial $\leq 5,0$ e soluções extratoras com pH $2,88 \pm 0,05$ para amostras com pH inicial $> 5,0$.

Os parâmetros analíticos avaliados neste estudo foram: curva de calibração, sensibilidade, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão e exatidão. Na falta de material de referência certificado foram realizados ensaios de recuperações para avaliar a exatidão dos métodos. Os resultados das determinações dos analitos em extratos lixiviados por HR-CS GF AAS também foram comparados aos obtidos por ICP-MS, considerando o teste *t* pareado a um nível de confiança de 95%. Os níveis de concentração de Cd e Pb nos resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, além da amostra de carvão, foram comparados aos limites estabelecidos pela Classificação de Resíduos Sólidos (ABNT, 10004:2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Através da seleção adequada dos procedimentos de síntese foram preparadas nanopartículas (NPs) monometálicas e bimetálicas de Pd e Au, com hidrofobicidade, formas e tamanhos distintos. A estabilização com polivilpirrolidona (PVP) resultou em nanocubos de paládio com tamanho médio de 12 nm- Pd-NCs (12 nm), nanocubos de paládio com tamanho médio de 20 nm- Pd-NCs (20 nm), nanocubos de paládio com tamanho médio de 22 nm- Pd-NCs (22 nm), nanoesferas de paládio com tamanho médio de 3 nm- Pd-NSs (3 nm) e nanoesferas de paládio com tamanho médio de 6 nm- Pd-NSs (6 nm). Também resultaram em nanoesferas de ouro com tamanho médio de 3 nm- Au-NSs (3nm) e nanoesferas de paládio cobertas com ouro com tamanho médio de 4 nm- Au-on-PdNSs (4 nm), todas com características hidrofílicas. A PVP tem sido amplamente utilizada na síntese de NPs para evitar agregação e controlar o crescimento das NPs (BURATTO, 2020).

Além disso, também foi possível observar que na síntese das nanopartículas de paládio (Pd-NPs) hidrofílicas, quando realizada na ausência de KBr foram formadas NPs esféricas, enquanto NPs sintetizadas na presença de KBr, com base em massas variáveis, a ação estabilizante e direcionador do reagente levou a formação de nanoestruturas cúbicas. A formação de Pd-NCs, pode estar relacionada à modificação da cinética de redução por quimiossorção seletiva causada pela presença de brometo. Ainda, o aumento da concentração de KBr favoreceu a formação de cubos maiores, possivelmente, resultantes da formação de complexos com Pd²⁺ (ELIAS, 2017; ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019; ZHANG *et al.*, 2013).

Nanoesferas de paládio com tamanho médio de 2 nm- Pd-NSs (2 nm) com características hidrofóbicas, estabilizadas com oleilamina, também foram preparadas. Nesse caso, as Pd-NSs hidrofóbicas foram protegidas pelas moléculas de amina, e é razoável concluir por este método que o ácido oleico aumentou a capacidade redutora do borohidreto de tetrabutíilamônio (TBAB) (SATO; KANEHARA; TERANISHI, 2011).

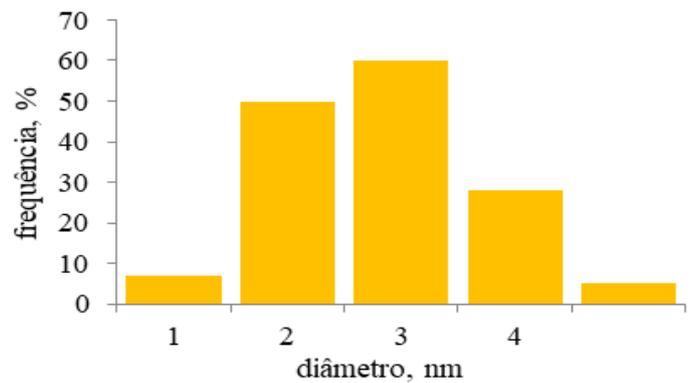
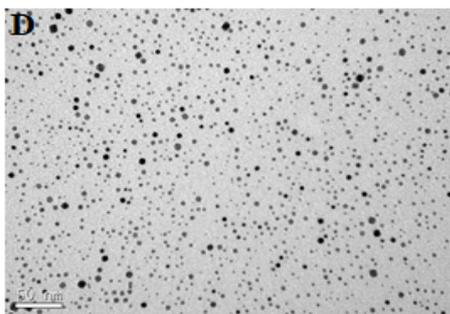
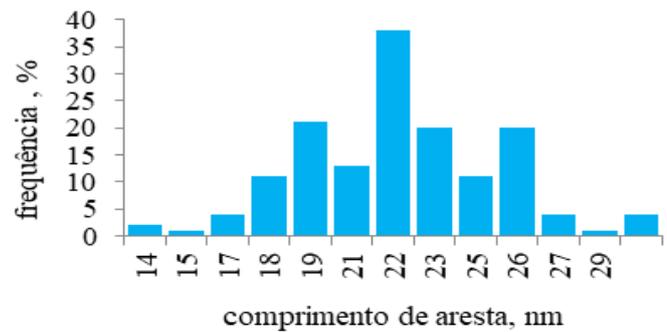
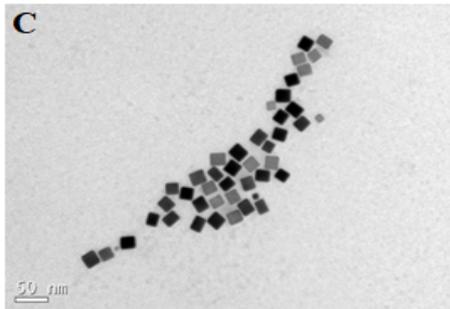
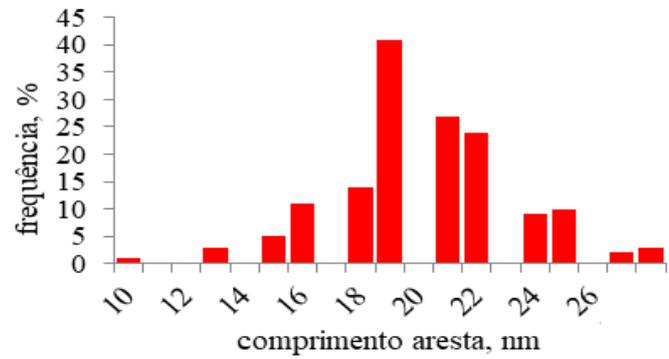
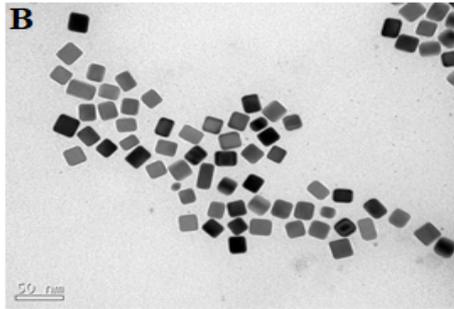
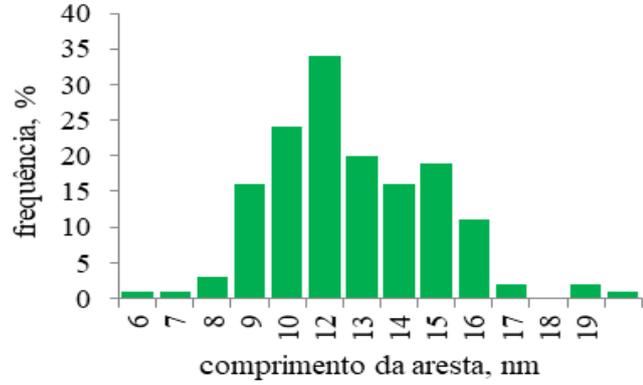
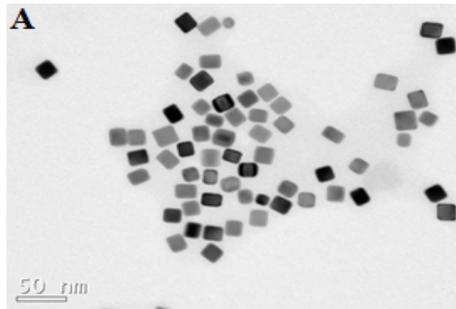
As NPs foram preparadas em quantidade suficiente para garantir as mesmas características durante a realização de todos os experimentos. Da perspectiva inicial dos procedimentos sintéticos, foram obtidas NPs com tamanhos médios variáveis, conforme observado nas micrografias TEM e pelos histogramas de distribuição de tamanho médio (Figura 10). Considerando o comprimento médio das arestas e desvios, foram sintetizados Pd-NCs (12

nm) com $11,7 \pm 2,5$ nm (Fig 10-A), Pd-NCs (20 nm) com $19,5 \pm 3,1$ nm (Fig 10-B) e Pd-NCs (22 nm) com $22,0 \pm 3,0$ nm (Fig 10-C). Da mesma forma, com base no diâmetro médio e nos desvios, foram obtidas Pd-NSs (3 nm) com $2,8 \pm 0,8$ nm (Fig 10-D), Pd-NSs (6 nm) com $5,9 \pm 1,2$ nm (Fig 10-E), Au-NSs (3 nm) com $3,0 \pm 1,3$ nm (Fig 10-F), Au-on-PdNSs (4 nm) com $4,0 \pm 1,2$ nm (Fig 10-G), e Pd-NSs (2 nm) com $2,1 \pm 0,6$ nm (hidrofóbicas) (Fig 10-H).

Vale ressaltar que nenhuma evidência de agregação de NPs foi observada nas suspensões de NPs quando os experimentos foram realizados. Já foi relatado que soluções de paládio coloidal (atualmente Pd-NPs) foram estáveis por pelo menos um ano (VOLYNSKY; KRIVAN, 1996) e por quatro anos (VOLYNSKY *et al.*, 2001), sem influenciar na eficácia do modificador. Também suspensões de Pd-NPs (esféricas, 20 nm) apresentaram boa estabilidade (sem evidência de agregação) por aproximadamente seis meses (RESANO; FLOREZ, 2012).

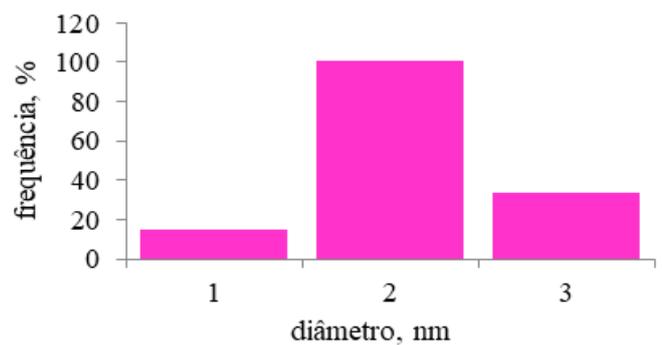
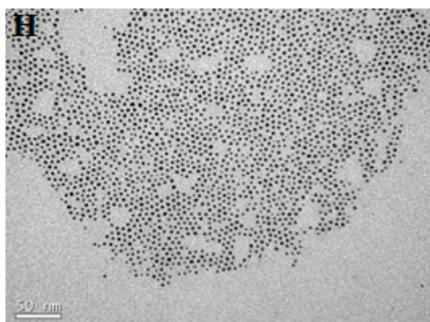
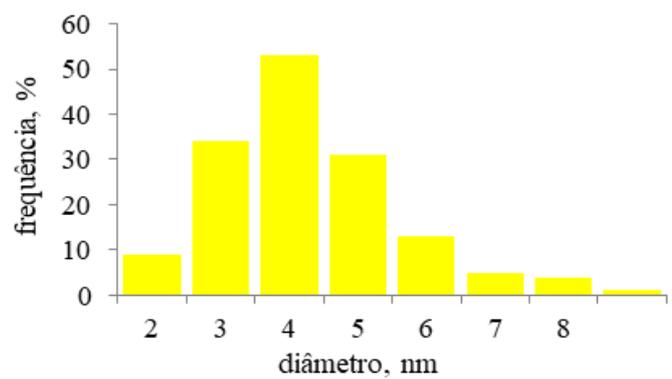
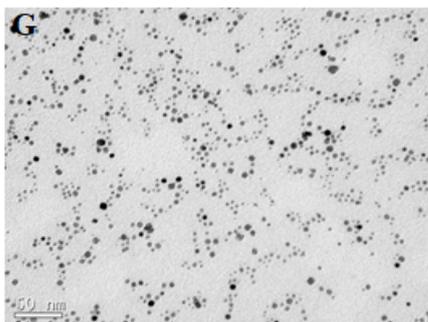
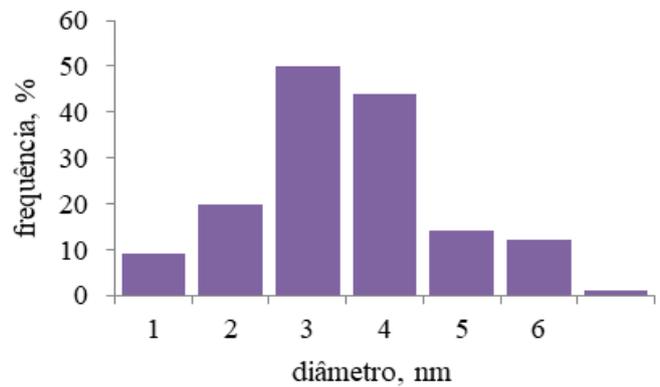
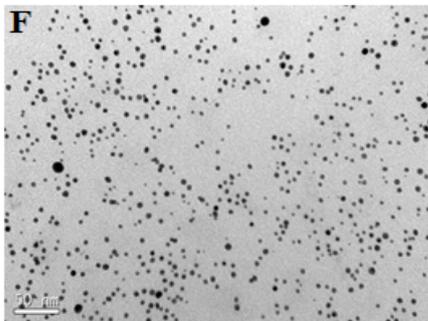
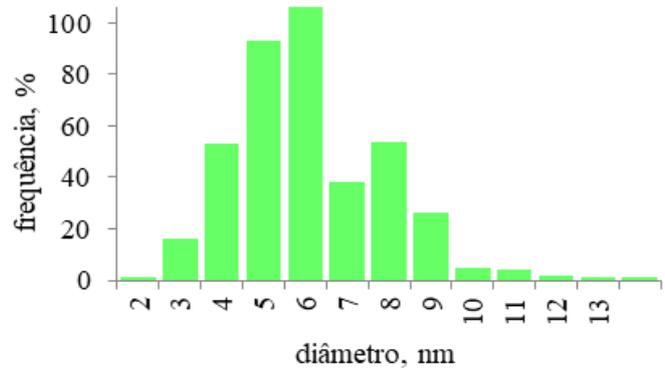
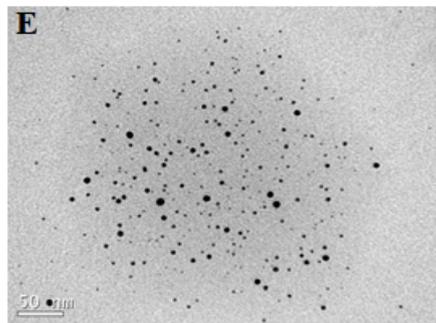
De fato, a estabilidade das NPs sintetizadas nesse trabalho foi confirmada por TEM. Conforme pode ser observado na Figura A1 do apêndice A, os resultados da dispersividade, forma e o tamanho médio das NPs comprovaram que após um ano da síntese, não houve alteração nas características das NPs. Observa-se, após um ano da síntese, que foram obtidos para os nanocubos, considerando o comprimento médio das arestas e desvios, Pd-NCs (12 nm) com $10,6 \pm 2,6$ nm (Fig A1-A), Pd-NCs (20 nm) com $20,4 \pm 2,5$ nm (Fig A1-B) e Pd-NCs (22 nm) com $21,8 \pm 3,0$ nm (Fig A1-C). Resultados semelhantes foram obtidos para as nanoesferas, considerando o diâmetro médio e os desvios, Pd-NSs (3 nm) com $2,6 \pm 1,1$ nm (Fig A1-D), Au-NSs (3 nm) com $3,4 \pm 1,2$ nm (Fig A1-E), Au-on-PdNSs (4 nm) com $3,3 \pm 0,8$ nm (Fig A1-F), e Pd-NSs (2 nm) com $2,6 \pm 0,5$ nm (hidrofóbicas) (Fig A1-G). Devido às dificuldades de acesso ao TEM durante o período da pandemia da Covid-19, infelizmente, as Pd-NSs (6 nm) não foram caracterizadas novamente. Entretanto, considerando a estabilidade das demais NPs, espera-se que estas NPs tenham se mantido estáveis.

Figura 10. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio para: A- Pd-NCs (12 nm); B- Pd-NCs (20 nm); C- Pd-NCs (22 nm); D- Pd-NSs (3 nm); E - Pd-NSs (6 nm); F- Au-NSs (3 nm), G- Au-on-PdNSs (4 nm) e H- Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas). Nos histogramas, as barras representam a fração relativa de NPs para um determinado tamanho.



Fonte: autora.

Figura 10- Continuação. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio para: A- Pd-NCs (12 nm); B- Pd-NCs (20 nm); C- Pd-NCs (22 nm); D- Pd-NSs (3 nm); E - Pd-NSs (6 nm); F- Au-NSs (3 nm), G- Au-on-PdNSs (4 nm) e H- Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas). Nos histogramas, as barras representam a fração relativa de NPs para um determinado tamanho.



Fonte: autora.

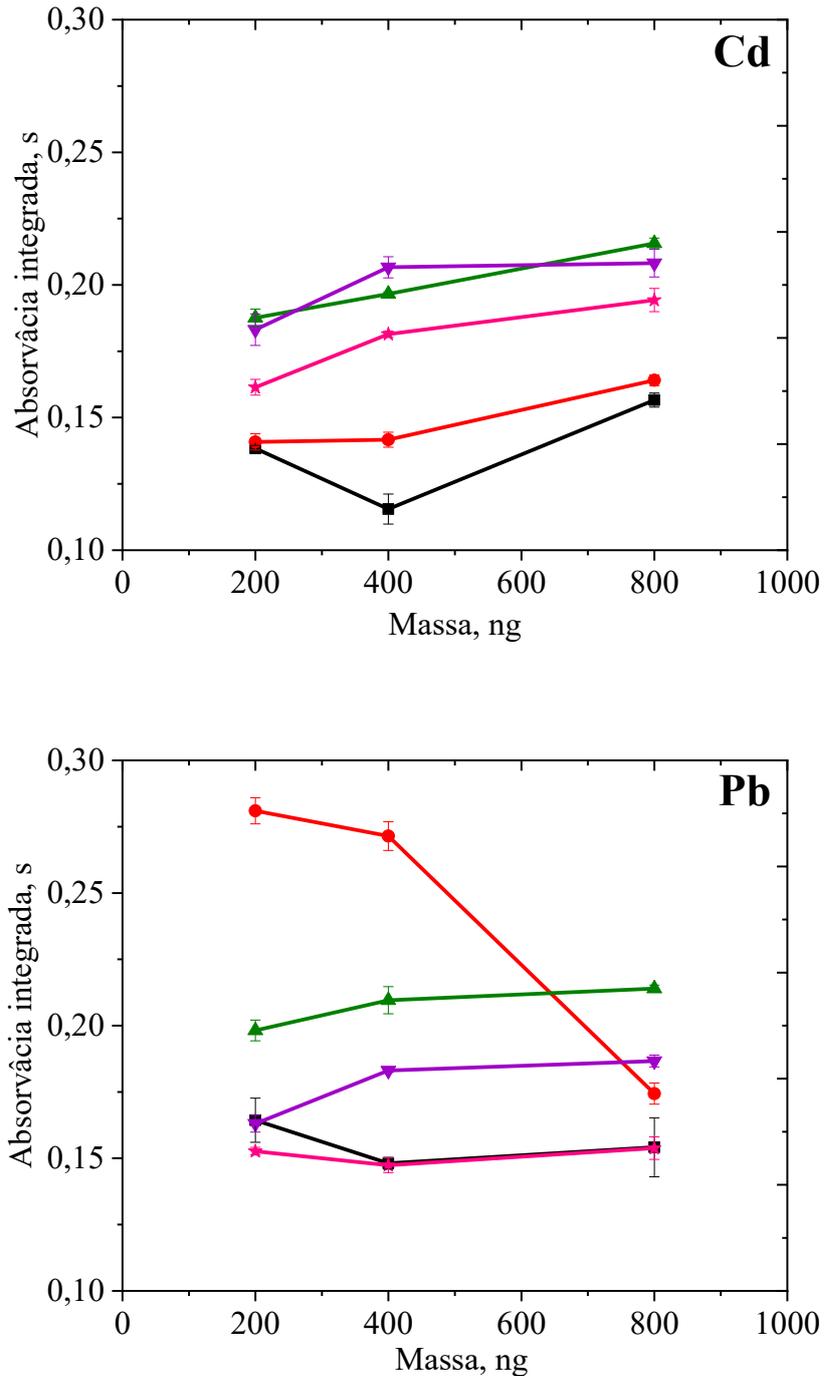
A determinação da concentração total de Pd e/ou Au nas suspensões de NPs foi realizada por ICP-MS. Os resultados indicaram que as concentrações de Pd foram: Pd-NCs (12 nm) de $478,33 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, Pd-NCs (20 nm) de $459,00 \pm 0,17 \text{ mg L}^{-1}$, Pd-NCs (22 nm) de $265,67 \pm 0,20 \text{ mg L}^{-1}$, Pd-NSs (3 nm) de $461,43 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$, Pd-NSs (6 nm) de $224,00 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas) de $1076,00 \pm 3,52 \text{ mg L}^{-1}$. Nas Au-on-PdNSs (4 nm) a concentração de Pd foi de $1063,00 \pm 0,42 \text{ mg L}^{-1}$ e Au de $315,00 \pm 0,27 \text{ mg L}^{-1}$. Da mesma forma, a concentração total de Au nas Au-NSs (3 nm) foi de $104,67 \pm 0,12 \text{ mg L}^{-1}$. Com base nesses resultados, suspensões de Pd-NPs hidrofílicas contendo 20, 40 e 80 mg L^{-1} de Pd foram preparadas, a partir da simples diluição das suspensões estoque e, posteriormente, utilizadas para os estudos da viabilidade da aplicação destas como potenciais modificadores para Cd e Pb.

Obteve-se Au-on-PdNSs (4 nm), Au-NSs (3nm), Pd-NCs (20 nm) e Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas) a fim de explorar ainda mais o desempenho das NPs como potenciais modificadores químicos, visando maiores compreensões quanto a composição das NPs, influência da hidrofobicidade e aplicações na determinação de Hg e outros elementos. No entanto, devido às limitações de tempo e acesso ao laboratório durante o período da pandemia da Covid-19, infelizmente, não foi possível avaliar essas NPs como modificadores químicos.

5.2 EFEITO DA MASSA DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA Cd e Pb

O efeito da massa de Pd, introduzida no forno sob a forma de Pd-NPs, na intensidade do sinal para Cd e Pb foi avaliado. Com base em trabalhos da literatura (GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011; YI; JIANG; SAHAYAM, 2012), foram selecionadas Pd-NPs contendo massas de Pd entre 200 e 800 ng, os resultados são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Efeito da massa de Pd, introduzida como Pd-NPs e para comparação como Pd(NO₃)₂, sobre os sinais analíticos para solução padrão aquoso contendo **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg): Pd(NO₃)₂ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—), Pd-NCs (12 nm) (—▼—) e Pd-NCs (22 nm) (—★—). Temperatura de pirólise para Cd: 800 °C e Pb: 800 °C; temperatura de atomização para Cd: 1600 °C e Pb: 2200 °C. Os valores de absorvância integrada já corrigidos dos respectivos brancos. As barras de erros representam o desvio padrão, n=3.

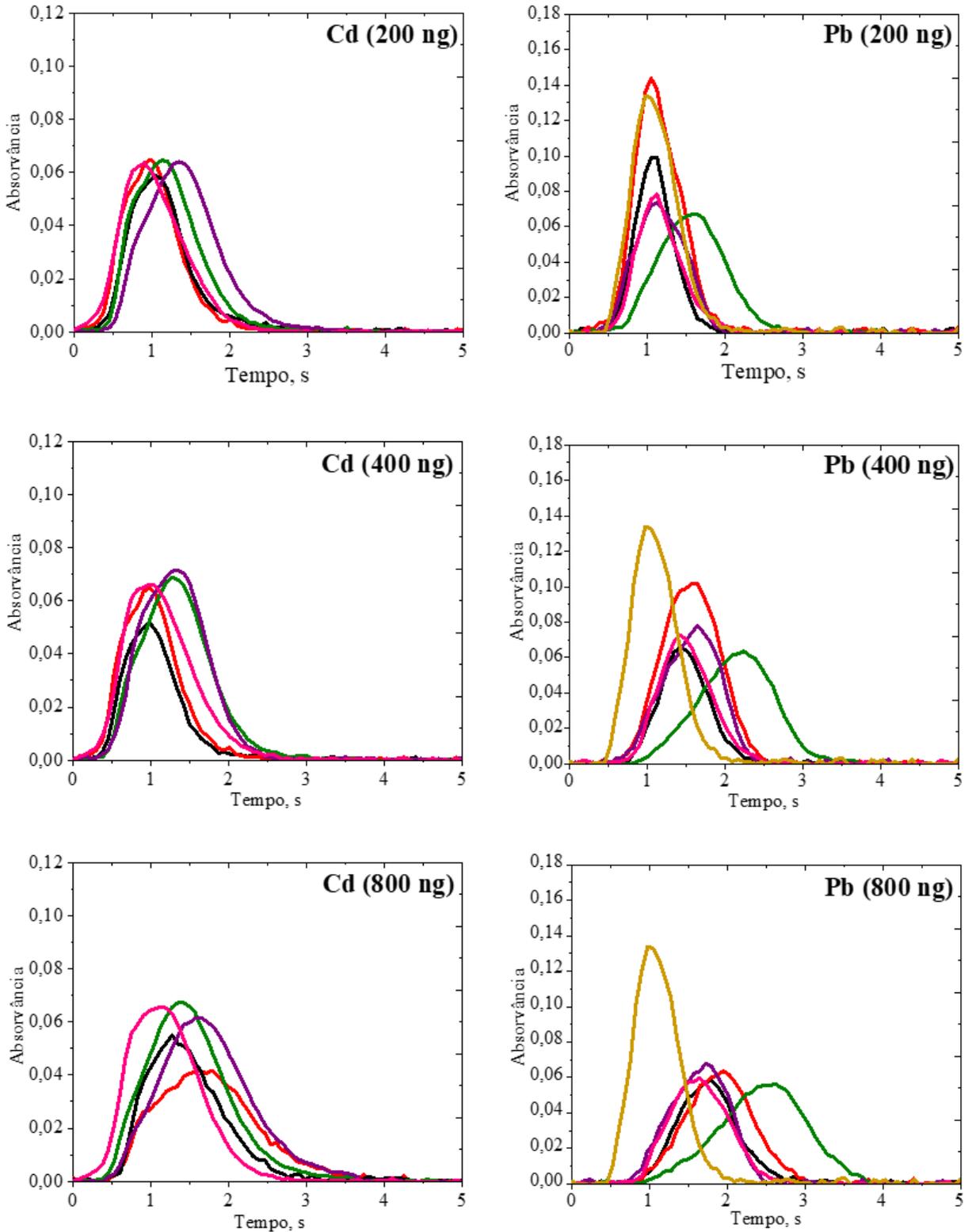


Na determinação de Cd, para todas as NP avaliadas, o aumento da massa de Pd superior a 800 ng não proporcionou uma melhora no sinal e, em alguns casos, causou uma supressão do sinal. Ainda, sinais transientes de menor intensidade e alargados foram também observados. Por exemplo, Pd-NCs (12 nm) quando aplicados em 2000 e 4000 ng resultaram em menores valores de absorvância integrada e sinais transientes cada vez menos intensos e alargados (Apêndice B, Figura B1). Em relação às aplicações de massas de Pd abaixo de 200 ng, essas se mostraram incapazes de fornecer a estabilização térmica adequada do Cd. Nas determinações de Pb, o uso de massa de Pd superior a 800 ng também resultou em supressão do sinal, bem como sinais transientes menos intensos e com perfis alargados. Por outro lado, sinais transientes não adequados (“cortados”) foram obtidos usando Pd menor que 200 ng como Pd-NPs. Assim, as massas de Pd entre 200 e 800 ng, introduzidas no atomizador sob a forma de Pd-NPs, foram avaliadas e o efeitos sobre absorvância integrada foram avaliados, conforme Figura 11.

Nas determinações de Cd, Figura 11, aplicações entre 200 e 800 ng na forma das diferentes Pd-NPs proporcionaram valores de absorvância integrada próximos, além de um pouco mais intensos com aumento da massa de Pd. O aumento da massa para 800 ng, no entanto, resultou em sinais transientes de menor intensidade e/ou alargados, sendo consideravelmente menos intensos e alargados para as NPs de tamanhos menores (3 nm). Deve-se notar pelos perfis de sinais transientes que o uso de 200 ng é uma condição de compromisso adequada (Figura 12, Cd (200 ng)). Se a temperatura de atomização for aumentada com o uso de 800 ng (será discutido melhor no item 5.3), observa-se que não há uma clara vantagem em relação a 200 ng de Pd (Apêndice B, Figura B2).

Na Figura 11, para Pb, observa-se que massas de 200 ng e 400 ng na forma de Pd-NSs (3 nm) proporcionaram maiores valores de absorvância integrada, em comparação com massas equivalentes das outras nanopartículas. Entretanto, para todos os modificadores, sinais transientes menos intensos e alargados foram claramente observados para Pb com a adição de 800 ng Pd, conforme podem ser observados nos sinais transientes mostrados na Figura 12 (Pb 800 ng). Embora esses efeitos possam ser compensados pelo aumento da temperatura de atomização (será discutido no item 5.3), também não há uma clara vantagem associada ao uso de 800 ng de Pd quando comparado ao uso de massas menores de Pd (Apêndice B, Figura B3).

Figura 12. Perfis de sinal transientes para **Cd** (40 pg) na pirólise de 800 °C (Ta 1600 °C) e **Pb** (400 pg) na pirólise de 800 °C (Ta 2200 °C), introduzido como padrão aquoso, sem modificador (—) e com 200, 400 e 800 ng como: Pd(NO₃)₂ (—), Pd-NSs (3 nm) (—), Pd-NSs (6 nm) (—), Pd-NCs (12 nm) (—) e Pd-NCs (22 nm) (—). Para Cd não foram obtidos perfis de sinal transientes sem modificador químico.



Nas determinações de Cd e Pb, o comportamento observado para aplicação de massas maiores, provavelmente, está relacionado ao fato de que um excesso de modificador pode reduzir a eficiência de atomização, o que está de acordo com o observado na literatura. Gunduz *et al.* relataram a redução de sensibilidade para As e Sb devido à alta estabilização, atribuída ao uso de quantidades excessivas de Ag-NPs (GUNDUZ *et al.*, 2010) e Au-NPs (GUNDUZ *et al.*, 2011).

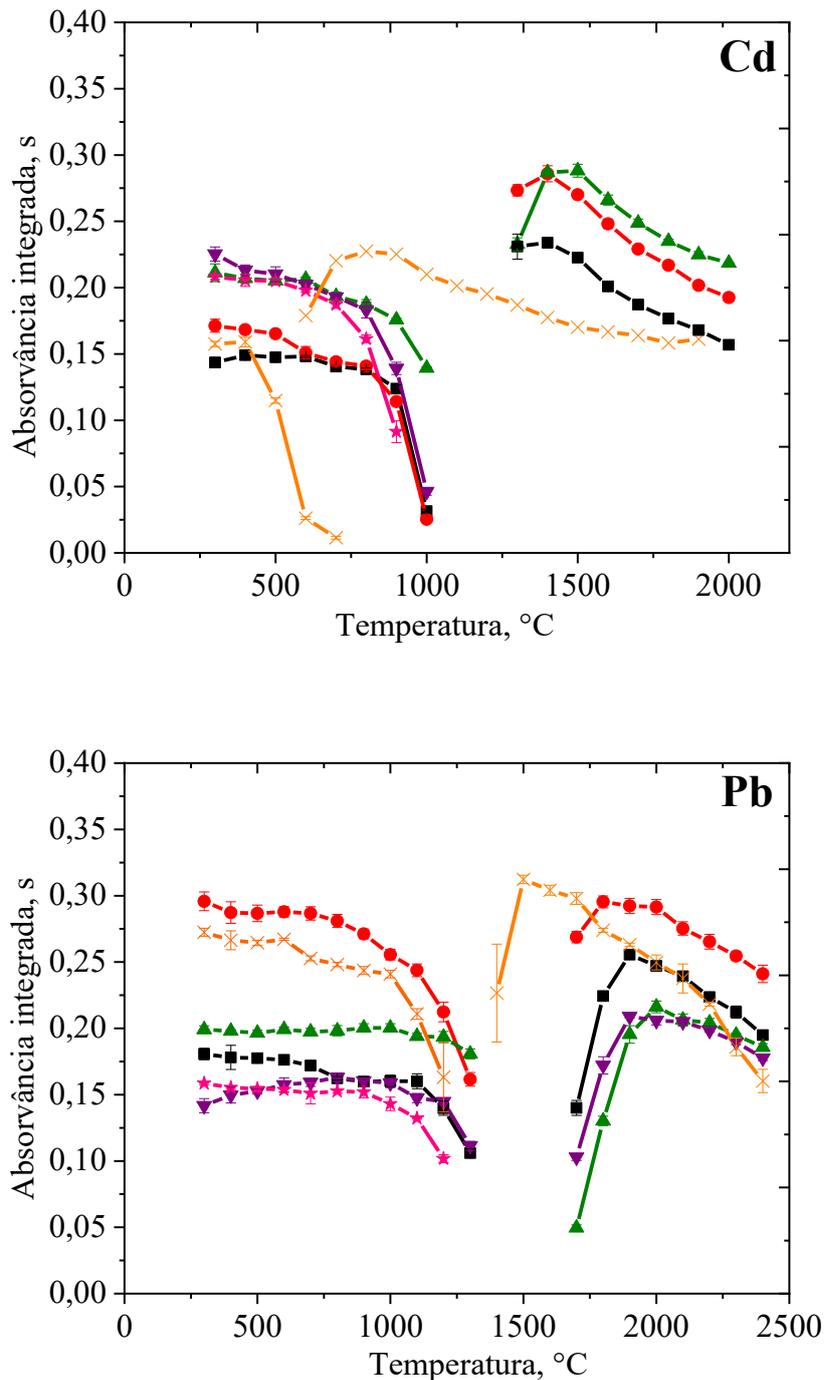
No presente trabalho, à medida que a massa de Pd, na forma de NP, introduzida no forno de grafite diminuiu foram obtidos sinais transientes mais adequados. A utilização de Pd-NSs (3 nm), selecionada como modificador químico conforme será discutido item 5.3, mostrou-se adequada para Cd e Pb, apresentando um comportamento semelhante ao obtido com o uso de Pd(NO₃)₂ como modificador. Isso corrobora com a hipótese de maiores massas causarem interação excessiva do modificador dificultando a redução de CdO e PbO por carbono no forno de grafite, e o resultado claro é uma redução na absorvância integrada devido à cinética e eficiência de atomização modificada (ALVAREZ; CARRION; GUTIERREZ, 1995; GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011; SILVA; WELZ; CURTIUS, 2002; TSALEV *et al.*, 2000). Para resumir, aumentar a massa de NP no tubo de grafite cria uma condição que se assemelha ao que é observado usando Pd(NO₃)₂, o que essencialmente significa que qualquer efeito benéfico potencial decorrente do uso de NP não é apenas dependente do tamanho do NP, mas também massa-dependente.

Observa-se na literatura, aplicações que fixaram a massa de modificador para avaliar a forma química em que o paládio é adicionado no forno de grafite (Pd como solução de Pd(NO₃)₂ e Pd como Pd-NPs) (RESANO; FLOREZ, 2012) e o efeito das variações de tamanho das NPs sobre o comportamento térmico do analito (ARAMENDIA *et al.*, 2017). Diante do exposto, uma massa de 200 ng foi selecionada para os experimentos subsequentes, a massa foi fixada e o efeito das diferentes formas e tamanhos foi avaliado.

5.3 NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO COMO MODIFICADOR QUÍMICO PARA Cd e Pb

Nanopartículas de metais nobres possuem uma grande área de superfície, uma característica que depende do tamanho e forma das NPs. Consequentemente, as NPs possuem uma alta concentração de átomos na superfície, que entram em contato direto com o meio reacional (ELIAS, 2017). Assim, a influência de Pd-NSs (3 nm), Pd-NSs (6 nm), Pd-NCs (12 nm) e Pd-NCs (22 nm) na estabilidade térmica do Cd e Pb, comparado ao modificador convencional Pd(NO₃)₂, foi avaliado por meio das curvas de pirólise e atomização (Figura 13). Dois aspectos foram considerados na correlação (i) a ausência de variações consideráveis nos tipos de reagentes utilizados na síntese de Pd-NPs e (ii) a utilização da mesma massa de Pd (200 ng) por volume definido.

Figura 13. Curvas de pirólise e atomização para **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg), sem modificador (—×—) e com modificadores (200 ng de Pd) sob a forma de: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (—■—), Pd-NSs (3 nm) (—●—), Pd-NSs (6 nm) (—▲—), Pd-NCs (12 nm) (—▼—) e Pd-NCs (22 nm) (—★—). A temperatura de pirólise para Cd e Pb foi otimizada usando 1600 °C e 2200 °C como temperatura de atomização, respectivamente, enquanto a temperatura de atomização foi otimizada usando 600 °C como temperatura de pirólise. Os valores de absorvância integrada já corrigidos dos respectivos brancos. As barras de erro representam o desvio padrão da absorvância, n=3.



Conforme Figura 13, para Cd é possível perceber a sua baixa estabilidade térmica na ausência de modificador químico, mantendo-se estável até temperaturas de 400 °C de pirólise. Isso é um indicativo potencialmente favorável à utilização de modificadores químicos, condição necessária para determinação do analito sem perda por volatilização na etapa de pirólise (WELZ; SPERLING, 1999). A utilização de Pd(NO₃)₂ como modificador químico proporcionou valores de absorvância integrada com intensidade semelhante a ausência de modificador, conferindo uma melhora na estabilidade térmica, mantendo o Cd estável até temperaturas de pirólise de 800 °C.

O uso de nanoesferas de paládio (Pd-NSs) e nanocubos de paládio (Pd-NCs) como modificadores, nos tamanhos avaliados, proporcionou uma melhora na estabilidade térmica para Cd. As NPs proporcionaram intensidades de sinais um pouco superiores nas temperaturas mais baixas de pirólise, decrescendo gradualmente com o aumento da temperatura de pirólise, caso que sugere maior sensibilidade ao custo da estabilidade térmica, quando comparadas ao Pd(NO₃)₂. Observa-se uma estabilidade térmica para Cd até temperaturas de 500 °C com uso das Pd-NSs (3 nm), e até 600 °C com uso de Pd-NSs (6 nm) e Pd-NCs (12 nm ou 22 nm). Sinais obtidos com uso de Pd-NSs (3 nm), foram semelhantes as intensidades obtidas com uso de Pd(NO₃)₂. As Pd-NSs (3 nm) forneceram sinais discretamente menos intensos aos obtidos com as Pd-NSs (6 nm), e os sinais obtidos usando Pd-NSs (6 nm) foram semelhantes, em termos de intensidade, aos obtidos usando os Pd-NCs (12 nm ou 22 nm). Considerando o comportamento semelhante observado para Pd-NSs (6 nm) e Pd-NCs, apenas as curvas de atomização obtidas com Pd-NSs são mostradas.

Nas determinações de Cd com 200 ng de Pd (Figura 12) (item 5.2), os sinais transientes obtidos com as Pd-NPs foram semelhantes entre si e todos discretamente mais intensos quando comparados ao Pd(NO₃)₂, após a pirólise a 800 °C. Até onde sabemos, dois aspectos já foram mencionados na literatura sobre esse comportamento, (i) Pd-NPs “metálicas e prontamente disponíveis” estariam disponíveis para interação com o analito desde a etapa de secagem, e (ii) ocorre uma distribuição mais homogênea de Pd-NPs na superfície da plataforma de grafite, quando comparada ao Pd(NO₃)₂, melhorando sua interação com o analito durante a pirólise, enquanto os íons de paládio tendem a migrar para as bordas da plataforma (RESANO; FLOREZ, 2012).

Os sinais menos intensos e alargados para Cd, com aumento da massa de Pd presente nas Pd-NSs (3 nm) (de 200 para 800 ng), essencialmente descrevem um comportamento que se assemelha ao que é observado usando Pd(NO₃)₂. Supõe-se nesse caso que, ocorreu uma

mudança na cinética e eficiência de atomização em função do considerável aumento no número de partículas para interação com analito (ARAMENDÍA *et al*, 2017; GUARDA, 2017).

O sinal para o Pb, conforme Figura 13, na ausência de um modificador químico apresentou alta intensidade, mantendo sua estabilidade até 600 °C, seguido por uma redução gradual da intensidade do sinal à medida que temperaturas mais altas foram utilizadas na etapa de pirólise. Comportamento semelhante foi observado na presença de Pd(NO₃)₂ como modificador, caso em que o sinal foi mantido até 700 °C, porém com menor intensidade de sinal em relação à ausência de modificador. O uso de Pd(NO₃)₂ também resultou em um deslocamento da curva de atomização para temperaturas mais altas em comparação com a ausência de um modificador, o que indica que o modificador estabilizou o analito, diminuindo sua volatilização em temperaturas mais baixas.

O uso de Pd-NSs e Pd-NCs como modificadores para Pb, nos tamanhos avaliados, proporcionou boa estabilidade térmica. Pode-se observar que NPs maiores, ao custo da sensibilidade, aumentaram a estabilização térmica do analito em temperaturas mais altas, até 800 °C Pd-NSs (3 nm), 1200 °C Pd-NSs (6 nm) e 1000 °C Pd-NCs (12 nm ou 22 nm). Deve-se ressaltar que Pd-NSs forneceram sinais mais intensos quando comparados aos obtidos com Pd(NO₃)₂ como modificador, e o uso de Pd-NSs de 3 nm proporcionou sinais consideravelmente mais intensos do que aqueles obtidos com Pd-NSs de 6 nm. Os Pd-NCs forneceram sinais de intensidade semelhante ao Pd(NO₃)₂, e os sinais obtidos usando Pd-NCs de 12 nm foram semelhantes em termos de intensidade aos obtidos usando Pd-NCs de 22 nm. Considerando o comportamento semelhante observado para Pd-NCs com tamanhos diferentes, apenas as curvas de atomização com Pd-NCs (12 nm) são mostradas.

Os sinais transientes para Pb (Figura 12) (item 5.2) com 200 ng de Pd indicam que Pd-NSs de 3 nm, quando comparadas a Pd-NSs (6 nm), forneceram sinais com perfis mais estreitos e intensos após a pirólise a 800 °C. Pd-NSs (6 nm), Pd-NCs (12 nm) e Pd-NCs (22 nm) forneceram sinais transientes semelhantes, relativamente mais amplos e menos intensos. É possível que NPs maiores promovam maior estabilização do analito, enquanto NPs menores (3 nm) promovem esse efeito apenas com a aplicação de massas maiores (400 e 800 ng). Também é possível que NPs de tamanho tão pequeno possam penetrar facilmente na estrutura do grafite, levando a uma redução mais efetiva do Pb pelo contato com o grafite, razão pela qual não resultou em estabilização térmica excessiva (com consequente redução da sensibilidade). Essa redução de elementos potencialmente voláteis na superfície do tubo de grafite, nas etapas iniciais do programa de temperatura, tem sido descrita na literatura (SILVA; WELZ; CURTIUS, 2002).

Os sinais transientes obtidos para Pb com Pd-NSs (3nm) (200 ng de Pd) parecem semelhantes aos obtidos sem modificador, no entanto, já foi confirmado pelas curvas de pirólise que todas as NPs proporcionam uma estabilização térmica ligeiramente superior na ausência de modificador. Um perfil de sinal um pouco mais intenso também pode ser observado com o uso de Pd-NSs (3 nm) (800 ng de Pd) quando comparado ao Pd(NO₃)₂ (Figura 12) (item 5.2). Reforçando que, possivelmente, Pd-NPs metálicas estariam disponíveis para interação com o analito desde a etapa de secagem, e pode-se esperar das NPs uma distribuição mais homogênea na superfície da plataforma de grafite (RESANO; FLOREZ, 2012).

É possível que os mecanismos de atomização mudem dependendo das características das NPs, do analito e da matriz. Deve-se notar, no entanto, que uma avaliação completa dos mecanismos de reação é provavelmente complexo e está além do escopo deste estudo. Neste ponto do estudo, observa-se que ficou evidente e intensificado um efeito benéfico potencial do tamanho tão pequeno das Pd-NSs de 3 nm (200 ng de Pd) obtido para Pb. Curiosamente, Pd-NSs (3 nm) também proporcionaram para Cd e Pb sinais transientes cada vez mais alargados e menores intensidades com aumento da massa de Pd, um caso comparável ao Pd(NO₃)₂, possivelmente devido à maior interação analito-modificador dificultando a atomização eficiente (Figura 12).

Sabe-se que NPs com tamanhos menores resultam em maior número de partículas para interação com o analito, considerando a mesma massa de Pd (200 ng) por volume definido (ARAMENDÍA *et al*, 2017; GUARDA, 2017), e Pd-NSs e Pd-NCs maiores implicam em uma redução no número de átomos presentes na superfície das NPs, de 39,0 % Pd-NSs (3 nm), 21,0 % Pd-NSs (6 nm) e apenas 9,5 % e 5,6 % Pd-NCs (12 e 22nm) (ELIAS, 2017; ELIAS *et al*, 2020). Nas determinações de Cd e Pb, os efeitos observados para NPs com tamanhos maiores que 6 nm concordam com os observados na literatura. Aramendia *et al*. não observaram diferenças significativas com Au-NPs em 5, 10, 20, 50, 70 e 100 nm como modificadores para Hg (ARAMENDÍA *et al*, 2017). Da mesma forma, Zangmo e Siripinyanond relataram que não houve diferenças significativas nos valores de absorvância integrada quando Se-NPs entre 30 nm e 100 nm foram usadas para Hg; houve apenas um aumento significativo na absorvância com Se-NPs de 240 nm (ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019).

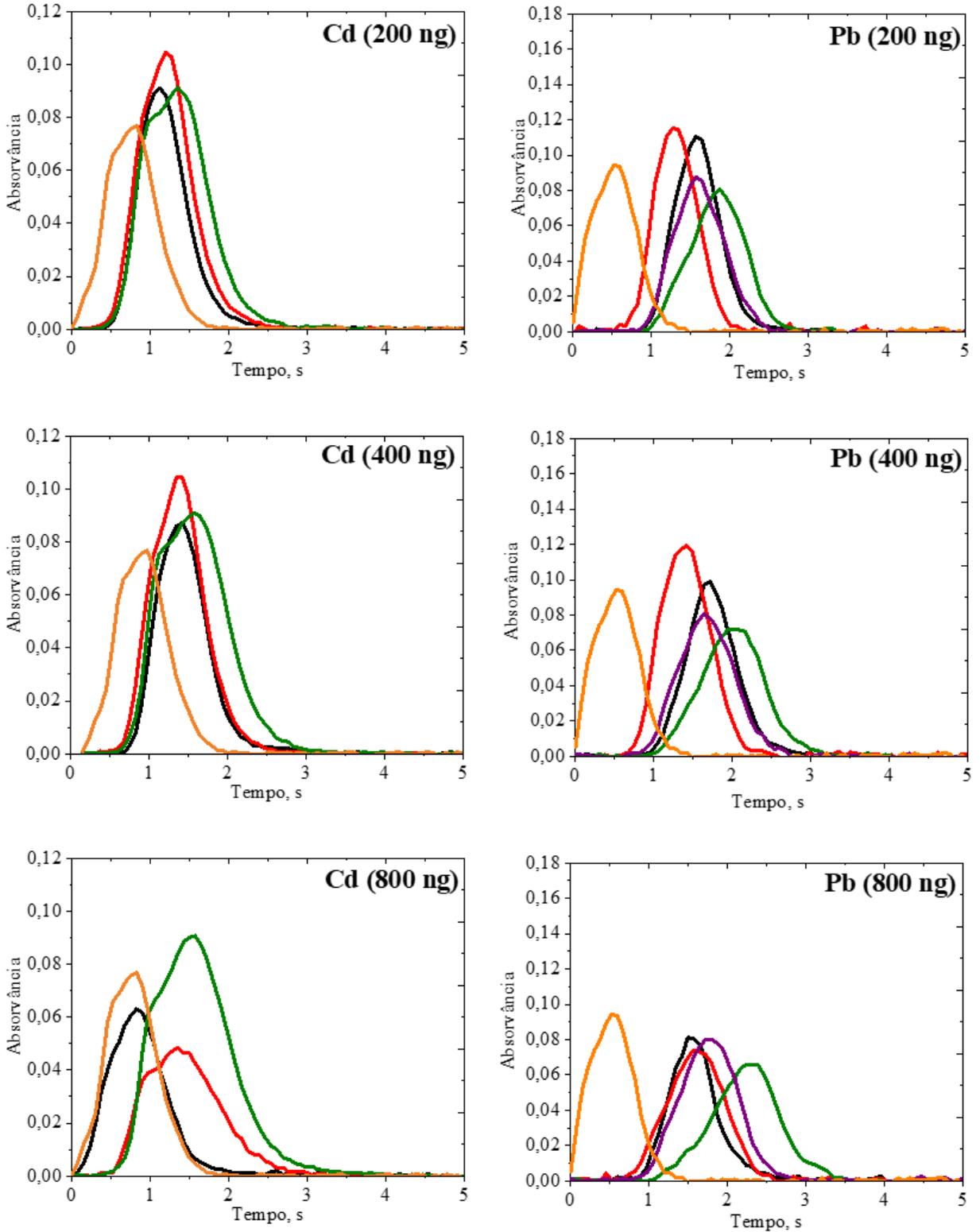
Atualmente, não há estudos disponíveis na literatura sobre o efeito da forma das NPs e a aplicação de CNs como modificadores. Sabe-se que em NPs cada tipo de átomo de superfície, caracterizado por geometria esférica ou cúbica, possui uma reatividade distinta, conhecida principalmente em estudos de atividade em processo catalítico por fatores modificadores como energia de superfície, energia de interação, adsorção de superfície e

reatividade (ELIAS *et al*, 2020). No entanto, para Cd e Pb sinais transientes com intensidades semelhantes foram observados após pirólise a 800 °C quando Pd-NSs (6 nm) e Pd-NCs (12 nm) (200 ng de Pd) foram usados como modificadores. Dados adicionais para apoiar a avaliação do efeito das NPs de forma esférica e cúbica de 3 nm foram prejudicados devido às dificuldades experimentais associadas à síntese de NCs de 3 nm, com os mesmos tipos de reagentes usados para as outras Pd-NPs. A este respeito, já foi relatado que variações consideráveis nos tipos de reagentes podem influenciar os resultados analíticos (NAKADI; SOARES; VEIGA, 2014; SHUAI *et al*, 2013; ZANGMO; SIRIPINYANOND, 2019).

Na atomização do Cd, Figura 14, observa-se que o uso de Pd-NSs (3 nm) (200 e 400 ng de Pd) resultou em sinais ligeiramente mais intensos quando comparados aos modificadores Pd(NO₃)₂ e Pd-NSs (6 nm), caso que não havia sido observado durante a pirólise. Pd(NO₃)₂ e Pd-NSs (6 nm), por sua vez, forneceram sinais ligeiramente mais intensos e um pequeno deslocamento temporal do que numa condição sem modificador. Nas temperaturas mais altas de atomização, com Pd-NSs (3 nm) não foram obtidos valores tão altos de absorvância integrada, quando comparadas às Pd-NSs (6 nm), porém os perfis dos sinais transientes se mostraram mais definidos. Sinais transientes menos intensos e/ou mais amplos foram observados aumentando a massa de Pd (800 ng) para todos os modificadores. A temperatura de atomização de 1800 °C (mais alta) foi fixada para Cd, ao custo da sensibilidade (obtida a 1400 °C), pelos perfis de sinais transientes mais adequados (Apêndice B, Figura B2).

Na atomização do Pb, Figura 14, o uso de Pd(NO₃)₂ e Pd-NSs (3 nm) (200 e 400 ng de Pd) resultou em sinais ligeiramente mais intensos quando comparados à ausência de modificador químico. Na presença desses modificadores, foram obtidos maiores valores de absorvância integrada, juntamente com sinais transientes mais nítidos e um pequeno deslocamento temporal durante a atomização. Conforme mostrado, sinais transientes menos intensos e mais amplos também foram observados aumentando a massa de Pd (800 ng) para todos os modificadores. A temperatura de atomização de 2300 °C (mais alta) foi fixada para Pb, ao custo da sensibilidade (obtida a 2000 °C), pelos perfis de sinais transientes mais adequados (Apêndice B, Figura B3).

Figura 14. Perfis de sinal transientes para **Cd** (40 pg) e **Pb** (400 pg) como padrão aquoso, respectivamente, com atomização a 1800 °C (T_p 600 °C) e 2300 °C (T_p 600 °C), sem modificador (—) e com modificadores: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (—), Pd-NSs (3 nm) (—), Pd-NSs (6 nm) (—) e Pd-NCs (12 nm) (—), com 200, 400 e 800 ng de Pd.



O estudo de atomização, para Cd e Pb, sugere que Pd-NSs (3 nm) (200 ng de Pd) são mais adequadas que outras NPs. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que NPs com tamanho tão pequeno quanto 3 nm foram avaliadas como um potencial modificador químico. Possivelmente, devido ao tamanho consideravelmente pequeno, a interação analito-modificador é otimizada e intensificada quando comparada a outras NPs (ARAMENDÍA *et al.*, 2017; RESANO; FLOREZ, 2012). Embora o uso de Pd-NSs (3 nm) tenha proporcionado maiores valores de absorvância integrada em relação ao modificador convencional Pd(NO₃)₂, a vantagem associada ao das NPs é relativamente pequena. Já foi relatado por Gunduz *et al.* que Ag-NPs e Au-NPs aplicados para a determinação de As e Sb não foram significativamente melhores do que o modificador convencional (GUNDUZ *et al.*, 2010; GUNDUZ *et al.*, 2011).

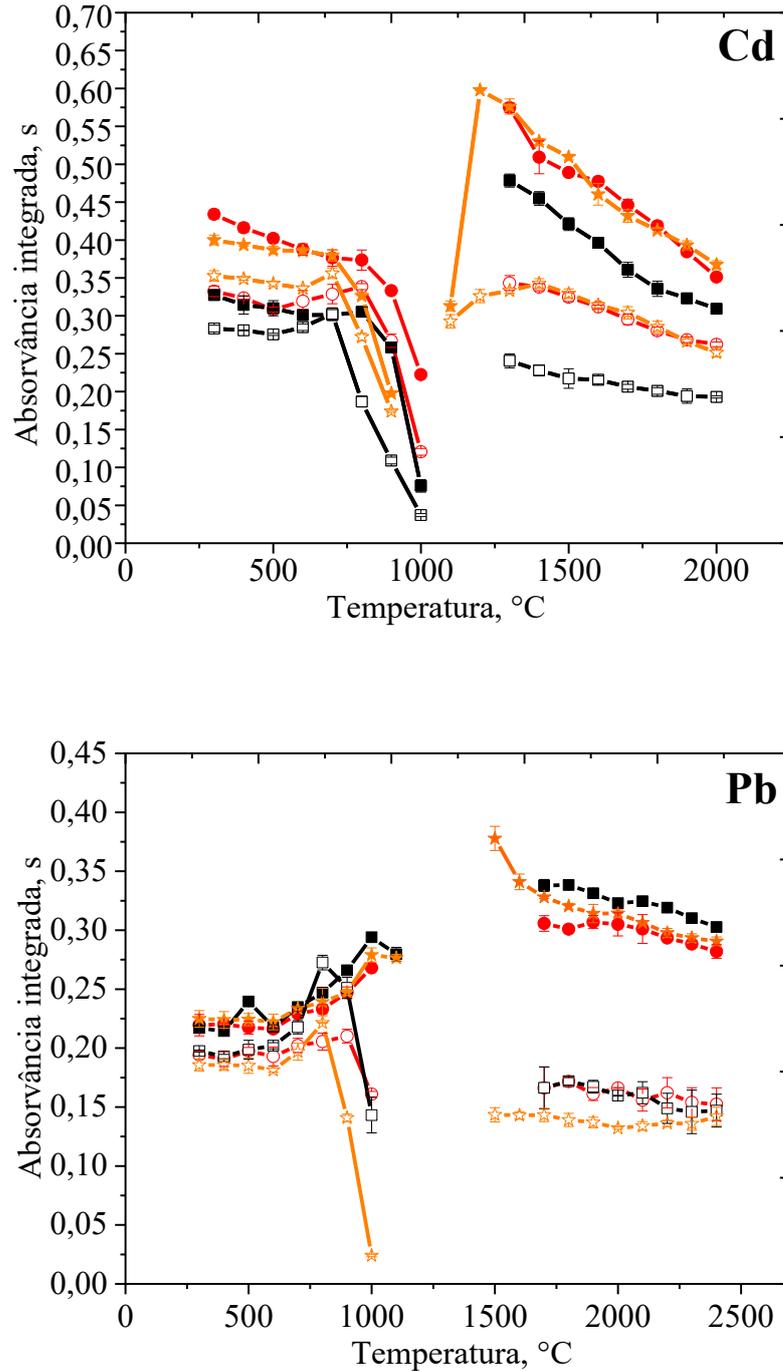
5.4 EFEITO DE Pd-NSs (3 nm) E Pd(NO₃)₂ NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO Cd e Pb DISSOLVIDOS EM EXTRATOS LIXIVIADOS OBTIDOS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

O comportamento térmico do Cd e Pb foi avaliado na presença de Pd-NSs (3 nm) e do modificador convencional Pd(NO₃)₂ em extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88 e 4,93, de acordo com as soluções extratoras sugeridas pelo procedimento TCLP (Figura 15).

A estabilização térmica do Cd na ausência de modificador químico, considerando o extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88 ou pH 4,93, foi observada até 700 °C. Na presença de Pd-NSs (3 nm) e Pd(NO₃)₂, em ambos os extratos lixiviados, foi obtida estabilização térmica até pelo menos 700 °C, além de intensidades de sinal muito próximas ou coincidentes (Figura 15). Em qualquer condição de modificação química, o procedimento mostrou-se favorável em meio mais ácido (pH 2,88) pelos sinais transientes mais intensos (Apêndice C, Figura C1).

O Pb foi termicamente estável, na ausência de um modificador químico, no extrato obtido a partir de uma borra oleosa em pH 2,88 e pH 4,93 até pelo menos 800 °C, com aumento progressivo da intensidade do sinal com a adoção de temperaturas de pirólise mais altas. Comportamento semelhante foi obtido na presença de Pd-NSs (3 nm) e Pd(NO₃)₂, em ambos os extratos lixiviados, com estabilização térmica do analito até 900 °C, e intensidade de sinal muito próxima ou coincidente (Figura 15). Em qualquer condição de modificação química, o procedimento mostrou-se favorável em meio mais ácido (pH 2,88), notavelmente pelos sinais transientes mais intensos e simétricos (Apêndice C, Figura C2).

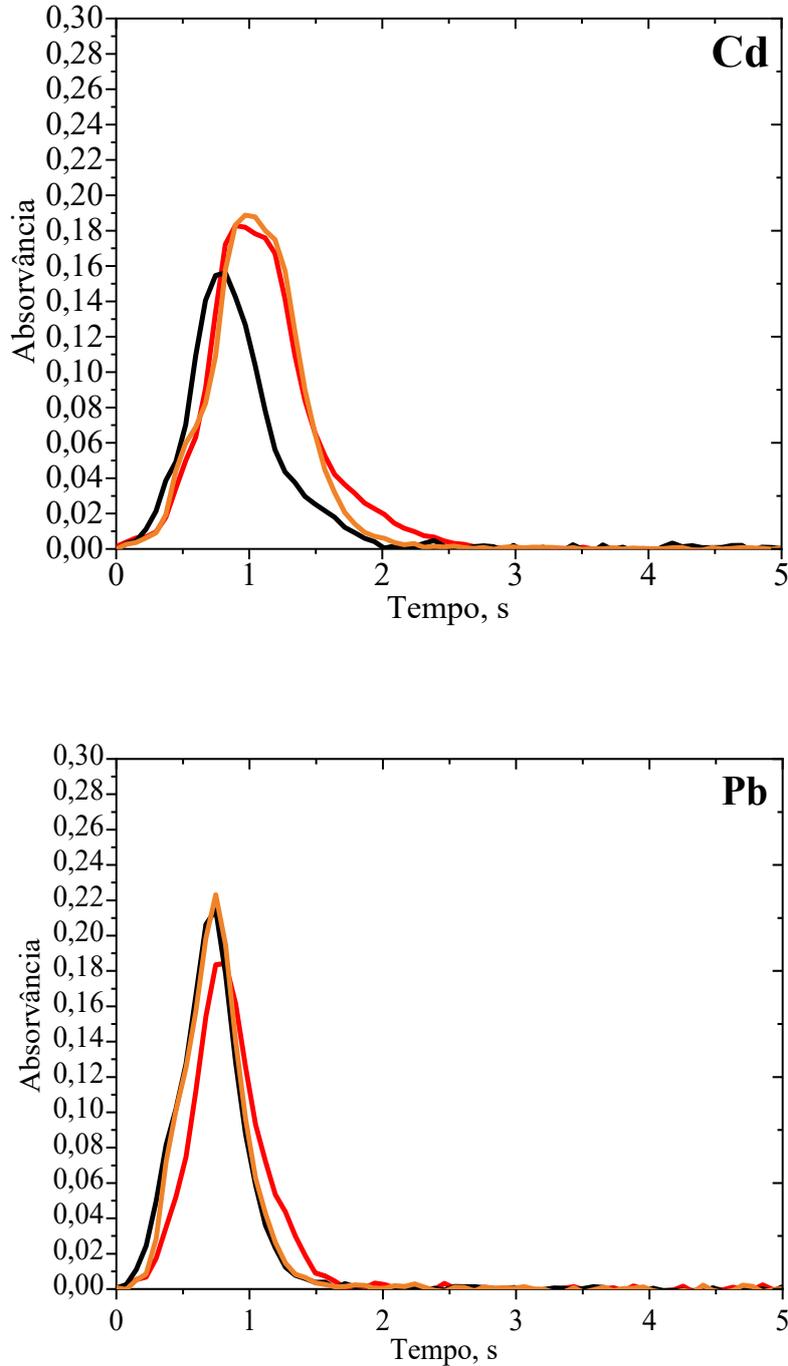
Figura 15. Curvas de pirólise e atomização para **Cd** e **Pb** sem modificador (—★—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—■—) e Pd-NSs (3 nm) (—●—), no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88. Sem adição de modificador (—☆—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—□—), Pd-NSs (3 nm) (—○—), no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 4,93. Os extratos lixiviados foram enriquecidos para conter Pb na concentração final de 20 µg L⁻¹. Os valores de absorvância integrada já corrigidos dos respectivos brancos. As barras de erro representam o desvio padrão, n=3.



Comparando o comportamento térmico do Cd e Pb na presença de Pd-NSs (3 nm) com os obtidos na presença de Pd(NO₃)₂ e na ausência de um modificador, fica evidente que a estabilização por componentes da matriz é provável enquanto a eficácia da interação modificador-analito parece ser menos significativa. Ao contrário do observado no padrão aquoso, o efeito do modificador químico no comportamento térmico dos analitos é menos pronunciado ou mesmo desprezível, possivelmente devido a um efeito de matriz. Deve-se notar que o procedimento de preparação da amostra por lixiviação não é seletivo e resulta na co-extração de uma variedade de componentes da matriz. Conforme descrito na literatura, os componentes da matriz amostral ou mesmo os reagentes utilizados na extração podem atuar para aumentar a estabilidade térmica dos analitos (SOUZA *et al.*, 2018). Pode-se sugerir também uma melhora sobre o comportamento térmico dos analitos no extrato lixiviado obtido em pH 2,88, quando comparado ao pH 4,93, a partir da diferença de composição ou mesmo pela adição de hidróxido de sódio para ajustar o pH da solução extratora em pH 4,93 (no procedimento TCLP).

Perfis de sinais transientes de atomização para Cd e Pb (Figura 16) obtidos na ausência de um modificador e/ou na presença de Pd-NPs ou Pd(NO₃)₂ foram notavelmente semelhantes, o que novamente indica que a interação com componentes da matriz é relevante para definir a eficiência de atomização e cinética desses analitos. Nestas circunstâncias, fica evidente que a quantificação poderia ser realizada usando a abordagem mais simples, ou seja, na ausência de um modificador, considerando que o efeito do modificador é suprimido. Embora este seja um estudo específico realizado usando um extrato relativamente rico em matriz obtido de uma amostra complexa, um efeito semelhante é provável de ocorrer em todos os casos em que os constituintes da matriz estão em uma alta relação massa-fração em relação ao analito.

Figura 16. Perfis de sinais transientes de atomização para **Cd** e **Pb** no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88, sem modificador (—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—) e Pd-NSs (3 nm) (—). Os extratos lixiviados foram enriquecidos para conter Pb na concentração final de 20 µg L⁻¹.



5.5 PARÂMETROS ANALÍTICOS E APLICAÇÃO

5.5.1 Calibração e figuras de mérito

A discussão acima mostrou que Pd-NPs e Pd(NO₃)₂ têm efeito semelhante na estabilização térmica do Cd e Pb considerando soluções aquosas padrão. Em extratos lixiviados, a estabilização térmica induzida pela matriz da amostra pode superar os benefícios advindos do uso de modificadores. Dessa forma, mesmo sem influência significativa sobre os resultados obtidos, Pd-NSs (3 nm) foram utilizadas como modificadores químicos para determinações de Cd e Pb, em resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, e carvão, respectivamente, de acordo com a Tabela 1 e Tabela 2.

As técnicas de calibração (simulação de matriz, adição de analito e calibração externa) foram avaliadas considerando os diferentes pHs das soluções extratoras na faixa de calibração para Cd entre 1 e 8 µg L⁻¹, e Pb entre 20 e 100 µg L⁻¹. Os coeficientes de determinação foram superiores a 0,9939 e 0,9961 para Cd e Pb, respectivamente, e as diferenças nas sensibilidades obtidas por diferentes técnicas de calibração não foram estatisticamente significativas, conforme apresentado na Tabela 3.

Os resultados favoráveis obtidos com calibração externa com padrões aquosos e Pd-NSs (3 nm) sugerem que a interação analito-matriz nas amostras lixiviadas resultou em maior sensibilidade do que na ausência da matriz. Isso indica que a eficiência de atomização é provavelmente aumentada por um efeito de matriz, atingindo uma sensibilidade relativa compatível com a obtida para padrões aquosos com o uso de Pd-NSs (3 nm). Assim, a quantificação dos analitos nos extratos lixiviados de borra oleosa, cascalhos de perfuração e carvão, foi realizada utilizando calibração externa com padrões aquosos. Pd-NSs (3 nm) foram selecionadas como modificador químico, e os programas de temperatura apresentados nas Tabela 1 e Tabela 2 aplicados para Cd e Pb, respectivamente.

Tabela 3. Avaliação de técnicas de calibração para determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás por HR-CS GF AAS, usando Pd-NPs (3 nm) (200 ng) como modificador químico. Faixa de calibração 1- 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 20 -100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb.

Cd		
Técnica de calibração	Regressão linear	R^2
Simulação de matriz pH 2,88	$y= 0,0603x+0,0292$	0,9939
Simulação de matriz pH 4,93	$y= 0,0565x+0,0376$	0,9942
Adição de analito pH 2,88	$y= 0,0534x+0,0344$	0,9970
Adição de analito pH 4,93	$y= 0,0606x+0,0305$	0,9939
Externa com padrões aquosos	$y= 0,0557x+0,0283$	0,9945
Pb		
Técnica de calibração	Regressão linear	R^2
Simulação de matriz pH 2,88	$y= 0,0039x+0,0080$	0,9987
Simulação de matriz pH 4,93	$y= 0,0044x+0,0113$	0,9993
Adição de analito pH 2,88	$y= 0,0044x+0,2762$	0,9976
Adição de analito pH 4,93	$y= 0,0043x+0,2849$	0,9971
Externa com padrões aquosos	$y= 0,0042x+0,0315$	0,9961

O limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), respectivamente, foram calculados conforme recomendado pela IUPAC, considerando a razão de 3 e 10 vezes o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco dividido pela respectiva inclinação da curva de calibração. Os LODs e LOQs obtidos pelo método proposto foram 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 13 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os obtidos por Lobo (2009) para Cd (LODs de 0,20- 0,84 e LOQs de 0,67-2,80 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Pb (LOD de 3,88- 6,61 e LOQ de 13- 22 $\mu\text{g L}^{-1}$) utilizando calibração de adição padrão para análise de amostras de biodiesel digerido por micro-ondas. Com valores encontrados por Moreira e colaboradores (1995) para Cd (LOD de 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras diluídas de sangue e urina. Resultados semelhantes foram obtidos por Reyes e Campos (2005) para Pb (LOD de 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) na análise de amostras de gasolina preparadas por microemulsão.

5.5.2 Determinação de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás

Na ausência de um material de referência certificado específico para resíduos da indústria de óleo e gás, a verificação da exatidão do método proposto usando Pd-NSs (3 nm) como modificador químico para determinação de Cd e Pb foi realizada por testes de recuperação e comparação dos resultados com os obtidos por ICP- MS. Conforme apresentado na Tabela 4, as recuperações para Cd variaram de 100 a 115 %, e para Pb de 97 a 113 %, demonstrando a boa exatidão do método.

As concentrações de Cd e Pb, respectivamente, encontradas nas amostras lixiviadas de cascalho de perfuração 1 e carvão, foram inferiores aos respectivos LOQs. Os valores de recuperações foram aceitáveis para todas as amostras, indicando que os métodos são adequados para as determinações dos analitos em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, e extratos lixiviados de carvão.

Tabela 4. Recuperações e desvios padrão para Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, e carvão, com Pd-NSs (3 nm) (200 ng) (n=3), empregando TCLP, borra oleosa 1 e carvão em meio extrator com pH 4,93, e cascalho de perfuração 1 em meio extrator com pH 2,88.

Cd				
Amostra	Sem adição ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)
borra oleosa 1	$0,8 \pm 0,3$	4	$4,8 \pm 0,4$	100 ± 10
cascalho de perfuração 1	$< 0,50$	4	$4,6 \pm 0,1$	115 ± 4
carvão	$4,4 \pm 1,2$	4	$8,9 \pm 1,4$	113 ± 5
Pb				
Amostra	Sem adição ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperado (%)
borra oleosa 1	$32,5 \pm 6,0$	80	$110,4 \pm 5,0$	97 ± 10
cascalho de perfuração 1	$14,1 \pm 2,2$	80	$104,8 \pm 2,8$	113 ± 3
carvão	< 13	80	$86,8 \pm 15,5$	109 ± 13

Conforme mostrado na Tabela 5, os resultados obtidos para determinação de Cd e Pb pelo método proposto foram estatisticamente semelhantes aos resultados obtidos por ICP-MS, de acordo com o teste *t* pareado a um nível de confiança de 95 %. Entretanto, em alguns casos as concentrações determinadas pelo método proposto ficaram abaixo do LOD. Conforme o teste *t* pareado, a comparação dos resultados obtidos para Cd e Pb pelo método proposto e por ICP-MS, forneceram valores de $t_{\text{calculado}}$ (-2,38 e -0,69) menores que o $t_{\text{crítico}}$ (2,57 e 3,18), respectivamente, sugerindo concordância entre os valores de concentração para os analitos determinadas pelo método proposto e por ICP-MS.

A precisão do método foi avaliada por meio do desvio padrão relativo, e os valores de RSD ($n=3$) foram satisfatórios, nos extratos lixiviados de borras oleosas (exceto borra oleosa 1) e cascalhos de perfuração, sendo para Cd ≤ 13 % (borra oleosa 2) e para Pb ≤ 16 % (cascalho de perfuração 1). Em função da alta complexidade da amostra, foram obtidos valores de RSD para Cd ≤ 34 % e Pb ≤ 18 % nos extratos lixiviados de borra oleosa 1. Também valor de RSD para Cd ≤ 27 % nos extratos lixiviados de carvão (para Pb $< 13 \mu\text{g L}^{-1}$). Para análises de resíduos, consideram-se aceitáveis para a aplicação proposta os valores obtidos de RSD, utilizando o método TCLP (WOOD, 1999).

A complexidade das amostras de resíduos reflete em sua homogeneidade e influencia diretamente no processo de obtenção do lixiviado pelo método TCLP. Ressalta-se que os desvios padrão referem-se aos resultados obtidos de réplicas independentes e experimentos de lixiviação para cada amostra.

Tabela 5. Concentrações de Cd e Pb em extratos lixiviados de resíduos da indústria de óleo e gás, e carvão (n=3). Os valores de HR-CS GF AAS foram obtidos com Pd-NSs (3 nm) (200 ng). De acordo com o TCLP, os extratos das borras oleosas, cascalho de perfuração 2 e carvão foram obtidos usando uma solução com pH 4,93, e cascalho de perfuração 1 com pH 2,88.

Amostra	HR-CS GF AAS	ICP-MS	HR-CS GF AAS	ICP-MS
	($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Cd		Pb	
borra oleosa 1	$0,8 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,3$	$32,5 \pm 6,0$	$28,0 \pm 2,1$
borra oleosa 2	$1,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$	$77,0 \pm 2,1$	$74,0 \pm 8,1$
borra oleosa 3	$28,3 \pm 0,7$	$30,1 \pm 2,9$	< 13	$8,0 \pm 3,1$
borra oleosa 4	$39,8 \pm 1,8$	$40,4 \pm 0,6$	< 13	$5,7 \pm 1,5$
borra oleosa 5	$29,4 \pm 2,5$	$32,0 \pm 4,6$	$354,4 \pm 40,8$	$385,0 \pm 60,0$
cascalho de perfuração 1	< 0,50	$1,9 \pm 0,6$	$14,1 \pm 2,2$	$14,0 \pm 4,2$
cascalho de perfuração 2	< LOD	< LOD	< LOD	$3,3 \pm 0,3$
carvão	$4,4 \pm 1,2$	$5,7 \pm 0,9$	< 13	$11,0 \pm 4,6$

Observa-se uma variação considerável nas concentrações de Cd e Pb nos extratos lixiviados das amostras analisadas. Esta variação está relacionada com a procedência dos resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, sendo estes provenientes de diferentes bags, poços de perfuração, tanques de decantação, etc. Adicionalmente, o método proposto possibilitou a determinação da concentração de Cd e Pb em extratos lixiviados de carvão.

De acordo com a classificação de resíduos sólidos NBR 10.004 (2004), nos extratos obtidos nos ensaios de lixiviação nas amostras de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, e na amostra de carvão, as concentrações de Cd e Pb foram menores que o limite estabelecido de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Como tal, considerando esse parâmetro, não seriam considerados tóxicos, nocivos e perigosos à saúde humana e ao meio ambiente (ABNT, 10004:2004).

6 CONCLUSÃO

Ao avaliar o potencial uso das Pd-NPs como modificador químico para Cd e Pb, provavelmente a quantificação em si seja igualmente bem-sucedida usando uma abordagem tradicional (ou seja, Pd(NO₃)₂ como modificador). Os resultados da investigação atual, no entanto, podem fornecer *insights* para pesquisas em andamento sobre o uso de NPs em GF AAS.

A principal contribuição deste trabalho é provavelmente a avaliação do efeito do tamanho e forma das Pd-NPs no desempenho geral do modificador químico para Cd e Pb. Pd-NSs (3 nm) é um modificador químico promissor, pois promoveu um aumento na estabilidade térmica do Cd e Pb comparável ao obtido com o Pd(NO₃)₂, para ambos os analitos em meio aquoso. Os resultados mostraram alguns efeitos positivos em termos de sensibilidade e estabilidade térmica com o uso de Pd-NPs, especialmente pela forma esférica de 3 nm. No entanto, considerando a aplicação proposta para uma amostra de alta complexidade, a eficácia dos modificadores parece ser suprimida de forma importante na presença de componentes da matriz.

Também ficou claro pelos resultados que existe uma interação efetiva entre o modificador e o analito (Cd e Pb), principalmente sem presença de espécies concomitantes da matriz. Além disso, a massa de modificador aplicada interferiu na estabilidade e sensibilidade do analito e sua eficácia parece ser suprimida de forma importante na presença de componentes da matriz oriundos da lixiviação de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás.

Também foi demonstrado que as Pd-NPs com diferentes formas e tamanhos, utilizadas neste estudo, podem ser preparadas quantitativamente e caracterizadas, o que possibilita seu uso para análises de rotina. Outras NPs, considerando-se as características distintas de composição e hidrofobicidade, como Au-on-PdNSs (4 nm) hidrofílicas, Au-NSs (3nm) hidrofílicas, Pd-NCs (20 nm) hidrofílicos e Pd-NSs (2 nm) hidrofóbicas, podem ser exploradas como potenciais modificadores químicos para Cd e Pb, ou outros elementos. Algumas dessas NPs já estão sendo utilizadas, para outros analitos, em trabalhos que vêm sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisa.

7 LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS

As dificuldades experimentais associadas à síntese de Pd-NCs e Pd-NSs com tamanhos próximos de 3 nm, utilizando-se os mesmos tipos de reagentes, ainda, deverá ser superada futuramente. Ao que tudo indica, sobre um possível efeito de forma, com NPs de tamanhos tão pequenos, precisam de estudos mais aprofundados.

Diante do momento pandêmico (Pandemia de Covid-19), deve-se mencionar também as limitações no agendamento e acesso aos equipamentos. Dessa forma, propõe-se futuramente a análise de micrografias das superfícies de plataformas de grafite em diferentes condições de temperatura, que podem ser obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar a estabilidade das NPs e a sua distribuição na superfície da plataforma, comparadas ao modificador Pd(NO₃)₂. A partir de micrografias das superfícies de plataformas de grafite, as razões por trás do desempenho das Pd-NPs como modificador químico para Cd e Pb, poderiam ser mais bem explicadas.

As NPs em condições de modificadores químicos necessitam, idealmente, de mais estudos para que possam ser empregadas, de modo eficaz para a variedade de elementos nos mais diversos tipos de resíduos sólidos da indústria de óleo e gás, ou mesmo outras amostras. Para isso, poderão ser avaliados o efeito de:

- ✓ hidrofobicidade entre Pd-NSs (3 nm) hidrofílicas e Pd-NSs (2 nm) hidrofóbicas, estatisticamente de mesmo tamanho, como modificadores químicos para determinações de Cd e Pb;
- ✓ composição entre NPs monometálicas- Au-NSs (3 nm) e bimetálicas -Au-on-PdNSs (4 nm), estatisticamente de mesmo tamanho, como modificadores químicos para Hg;
- ✓ composição e hidrofobicidade entre Pd-NSs (3 nm) (hidrofílicas), Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas), Au-NSs (3 nm) e Au-on-PdNSs (4 nm), estatisticamente de mesmo tamanho, como modificadores químicos para Hg.

REFERÊNCIAS

AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1–2, p. 1–44, 1999.

ALMEIDA NETO, José Bezerra de. **Aproveitamento do cascalho de perfuração de poços para elaboração de pasta de cimentação primária**. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente)- Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

ALMEIDA, T.S.; BRANCHER, M.; LISBOA, H. de M.; FRANCO, D.; MARANHÃO, T.A.; BORGES, D.L.G. Direct analysis of particulate matter (PM10) for the determination of Be, Cd and Pb using high resolution-continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Assessment of the potential correlation between analyte content and meteorological parameters. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 172, p. 105951, 2020.

ALVAREZ, M.A.; CARRION, N.; GUTIERREZ, H. Effects of atomization surfaces and modifiers on the electrothermal atomization of cadmium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 50, n. 13, p. 1581–1594, 1995.

ANDRUCH, V.; HALKO, R.; TUCEK, J.; PLOTKA-WASYLKA, J. Application of deep eutectic solvents in atomic absorption spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 147, p. 116510, 2022.

ARAMENDIA, M.; GUARDA, A.; LEITE, D.; RESANO, M. Direct mercury determination in blood and urine by means of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using gold nanoparticles as a chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 12, p. 2352–2359, 2017.

ARANDA, P.R.; GÁSQUEZ, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D.; GIL, R.A. Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. **Talanta**, v. 101, p. 353–356, 2012.

ARAÚJO, Janusa Soares de. **Estudo Paramétrico do Processo de Combustão in situ como Método de Recuperação Avançada de Petróleo**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia- Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ATSDR -Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2012. Disponível em: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=48&tid=15>. Acesso em: 11 de julho de 2022.

ATSDR -Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2020. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=96&tid=22>. Acesso em: 11 de julho de 2022.

BAJAJ, S.; JAIN, V.; SHARMA, N.; TIWARI, S.; SAXENA, R. Efficient lead preconcentration using two chemically functionalized carbon nanotubes in hyphenated flow injection-flame atomic absorption spectrometry system. **Journal of Chromatography A**, v. 1638, p. 461888, 2021.

BANDEIRA, Rafaely Angélica Fonseca. **Uso de cascalho de perfuração de poços de petróleo na confecção de CBUQ (concreto betuminoso usinado a quente)**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo)- Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia- Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BAYSAL, A.; AKMAN, S. Determination of Mercury in Istanbul Airborne Particles Using Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 49, n. 12, p. 1896–1902, 2016.

BEHBAHANI, M.; ZAREZADE, V.; VEISI, A.; OMIDI, F.; BAGHERI, S. Modification of magnetized MCM-41 by pyridine groups for ultrasonic-assisted dispersive micro-solid-phase extraction of nickel ions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 10, p. 6431–6440, 2019.

BENETTONI, P.; STRYHANYUK, H.; WAGNER, S.; KOLLMER, F.; MORENO OSORIO, J.H.; SCHMIDT, M.; REEMTSMA, T.; RICHNOW, H-H. Identification of nanoparticles and their localization in algal biofilm by 3D-imaging secondary ion mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 6, p. 1098–1108, 2019.

BERMEJO- BARRERA, P.; BARCIELA-ALONSO, M.C.; MOREDA-PIÑEIRO J.; GONZÁLEZ-SIXTO, C.; BERMEJO- BARRERA, A. Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 9–10, p. 1235–1244, 1996.

BORGES, A.R.; BECKER, E.M.; DESSUY, M.B.; VALE, M.G.R.; WELZ, B. Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 92, p. 1-8, 2014.

BORGES, D.L.G.; CURTIUS A.J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da Espectrometria de Absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. **Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.

BORGES, D.L.G.; DA SILVA, A.F.; WELZ, B.; CURTIUS, A.J.; HEITMANN, U. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 8, p. 763, 2006.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da União. Brasília. Presidência da República, 2010. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%2012.305%2C%20DE%20%20DE%20AGOSTO%20DE%202010.&text=Institui%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de,1998%3B%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%AAs%20de%20Art.&text=%C2%A7%20o%20Esta%20Lei,s%C3%A3o%20regulados%20por%20legisla%C3%A7%](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%2012.305%2C%20DE%20%20DE%20AGOSTO%20DE%202010.&text=Institui%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de,1998%3B%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%AAs%20de%20Art.&text=%C2%A7%20o%20Esta%20Lei,s%C3%A3o%20regulados%20por%20legisla%C3%A7%20). Acesso em: 08 maio de 2021.

BULSKA, E.; GROBENSKI, Z.; SCHLEMMER, G. In situ removal of contamination from a palladium-magnesium chemical modifier within an electrothermal atomiser for the determination of cadmium in serum. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 5, n. 3, p. 203, 1990.

BURATTO, Suelen Cristina. **Influência do agente estabilizante PVP na camada externa de nanocubos de paládio na hidrogenação catalítica de ligação C-C insaturadas**. 2020. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

BUTCHER, D. J. Innovations and developments in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Applied Spectroscopy Reviews**, p. 1–18, 2021.

BUTCHER, David J., SNEDDON, Joseph. A. **Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

CASTILHOS, Z.C.; FERNANDES, F.R.C. A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. In: **Recursos minerais & sustentabilidade territorial. Grandes minas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, v.1, p.361-386, 2011.

CHAKRABORTY, I.; PRADEEP, T. Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, p. 8208-8271, 2017.

CHANDRAKASAN, G.; AYALA, M.T.; TREJO, J.F.G.; MARCUS, G.; CARROL, D.L. Mapping and distribution of speciation changes of metals from nanoparticles in environmental matrices using synchrotron radiation techniques. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100491, 2021.

CHEN, G.; CHENG, C.; ZHANG, J.; SUN, Y.; HU, Q.; QU, C.; DONG, S. Synergistic effect of surfactant and alkali on the treatment of oil sludge. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 183, p. 106420, 2019.

CLOUGH, R.; HARRINGTON, C.F.; HILL, S.J.; MADRID, Y.; TYSON, J.F. Atomic Spectrometry Update: review of advances in elemental speciation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 37, n. 7, p. 1387–1430, 2022.

COSTA, S. S.L.; ALVES, J.C.; ALMEIDA, T.S.; RIBEIRO, V.S.; BASCUÑAN, V.L.A.F.; MARANHÃO, T.A; GARCIA, C.A.B.; DA ROCHA, G.O., ARAUJO, R.G.O. Seasonality of airborne trace element sources in Aracaju, Northeastern, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 19–28, 2019.

CRESPO-QUESADA, M.; YARULIN, A.; JIN, M.; XIA, Y.; KIWI-MINSKER, L. Structure Sensitivity of Alkynol Hydrogenation on Shape- and Size-Controlled Palladium Nanocrystals: Which Sites Are Most Active and Selective? **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 32, p. 12787–12794, 2011.

DE ANDRADE, R. M.; DE GOIS, J.; TOALDO, I.M.; BATISTA, D.B.; LUNA, A.S.; BORGES, D.L.G. Direct Determination of Trace Elements in Meat Samples via High-Resolution Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 5, p. 1209–1215, 2017.

DEMIRTAS, İ.; BAKIRDERE, S.; ATAMAN, O.Y. Lead determination at ng/mL level by flame atomic absorption spectrometry using a tantalum coated slotted quartz tube atom trap. **Talanta**, v. 138, p. 218–224, 2015.

DE OLIVEIRA, R.M.; ANTUNES, A.C.N.; VIEIRA, M.A.; MEDINA, A.L.; RIBEIRO, A.S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402–409, 2016.

DE OLIVEIRA, S.R.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Bi as internal standard to minimize matrix effects on the direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Ru permanent modifier with co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1046–1050, 2007.

DOS SANTOS, N.K.V.; DOS SANTOS, L; DAMIN, I.C.F; VALE, M.G.R.; DESSUY, M.B. Multielement determination of metals in edible seeds by HR-CS GF AAS and direct analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 111, p. 104625, 2022.

EBRAHIMZADEH, H.; BEHBAHANI, M. A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: Synthesis, characterization and analytical application. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2499–S2508, 2017.

ECONOMIDES, Michael J., WATTERS, Larry T., DUNN-NORMAN, Shari. **Petroleum Well Construction**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

ELIAS, Welman Curi. **Síntese e caracterização de nanocubos de Pd e Pd@In: investigação da sensibilidade à estrutura e composição em reações de homoacoplamento C-C do tipo Suzuki e redução de nitrato**. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

ELIAS, W.C.; HECK, K.N.; GUO, S.; YAZDI, S.; AYALA, C.; GROSSWEILER, S.; DOMINGOS, J.B.; WONG, M. S. Indium-decorated Pd nanocubes degrade nitrate anions rapidly. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 276, p. 119048, 2020.

ELIAS, W.C.; SIGNORI, A.; ZARAMELLO, L.; ALBUQUERQUE, B.L.; OLIVEIRA, D.C. de; DOMINGOS, J.B. Mechanism of a Suzuki-Type Homocoupling Reaction Catalyzed by Palladium Nanocubes. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1462–1469, 2017.

ENDERS, M.S.P.; COELHO JUNIOR, G.S.; PIRES, L.Z.; BORGES, D.L.G. Silicon determination via a SiO rotational line using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry: A straightforward approach for the analysis of solid samples prepared as suspensions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 183, p. 106266, 2021.

FEDLHEIM, Daniel L.; FOSS, Colby A. **Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications**. 1. ed. New York: CRC Press, 2001.

FONTANA, K.B.; ARAUJO, R.G.O.; OLIVEIRA, F.J.S. de; BASCUNÁN, V.L.A.F.; MARANHÃO, T.A Rare earth elements in drill cutting samples from off-shore oil and gas exploration activities in ultradeep waters. **Chemosphere**, v. 263, p. 127984, 2021.

GARCIA, Karine Oliveira. **Determinação de compostos heterocíclicos poliaromáticos sulfurados e nitrogenados em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo com extração em ponteira descartável com uma nova fase extratora seguido de GC-MS**. 2021. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

GARCÍA-MESA, J.C.; MONTORO-LEAL, P.; RODRIGUEZ-MORENO, A.; GUERRERO, M.M.L.; ALONSO, E.I.V. Direct solid sampling for speciation of Zn²⁺ and ZnO nanoparticles in cosmetics by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 223, p. 121795, 2021.

GARCÍA-POYO, M.C.; PÉCHEYRAN, C.; RELLO, L.; GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; RODRÍGUEZ, S.A.; NAKADI, F.V.; ARAMENDÍA, M.; RESANO, M. Determination of Cu in blood *via* direct analysis of dried blood spots using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, n. 8, p. 1666–1677, 2021.

GHASEMI, A.; RABIE, N.; AHMADI, S.; HASHEMZADEH, S.; LOLASI, F.; BOZORGOMID, M.; KALBASI, A.; NASSERI, B.; DEZFULI, A.S.; AREF, A.R.; KARIMI, M.; HAMBLIN, M.R. Optical assays based on colloidal inorganic nanoparticles. **The Analyst**, v. 143, n. 14, p. 3249–3283, 2018.

GILROY, K.D.; RUDITSKIY, A.; PENG, H.; QIN, D.; XIA, Y. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10414–10472, 2016.

GRIBOFF, J.; WUNDERLIN, D.A.; MONFERRAN, M.V. Metals, As and Se determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in edible fish collected from three eutrophic reservoirs. Their consumption represents a risk for human health? **Microchemical Journal**, v. 130, p. 236–244, 2017.

GRYCZAK, M., WONG, J.W.; THIEMANN, C.; FERRARI, B.J.D.; WERNER, I.; PETZHOLD, C.L. Recycled low-density polyethylene composite to mitigate the environmental impacts generated from coal mining waste in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 260, p. 110149, 2020.

GUARDA, Ananda Fagundes. **Determinação de Cl, I e Hg de forma direta em amostras diversas por espectrometria de absorção atômica e molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite**. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

GUIMARÃES, A.K.V.; CHIAVONE-FILHO, O.; DO NASCIMENTO, C.A.O.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; MELO, H.N. de S. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 265–274, 2016.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S.; BAYSAL, A.; CULHA, M. The use of gold nanoparticles as an effective modifier for the determination of arsenic and antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 172, n. 3–4, p. 403–407, 2011.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S.; BAYSAL, A.; KAHRAMAN, M. The use of silver nanoparticles as an effective modifier for the determination of arsenic and antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 4, p. 297–300, 2010.

HOGG, R. Flocculation and dewatering. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1–4, p. 223–236, 2000.

HU, G.; FENG, H.; HE, P.; LI, J.; HEWAGE, K. SADIQ, R Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119594, 2020.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470–490, 2013.

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Instrução Normativa N° 1, DE 2 DE JANEIRO DE 2018**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=138295>. Acesso em: 28 de abril de 2020.

IPEA- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Relatório de Pesquisa. Diagnóstico da Situação Atual dos Resíduos Sólidos das Atividades de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural nas Bacias Sedimentares Marítimas do Brasil. 2012. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=15235 Acesso em: 28 de abril de 2020.

IPIECA- International Petroleum Industry Environmental Conservation Association. Petroleum refinery waste management and minimization. In: IPIECA Operations Good Practice. Londres: IPIECA/Energy Institute, 2014.

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology**. The Gold Book. 2. ed. McNaught, A.D. and Wilkinson, A. Oxford: Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

JIANG, C.; LIU, S.; ZHANG, T.; LIU, Q.; ALVAREZ, P.J.J.; CHEN, W. Current Methods and Prospects for Analysis and Characterization of Nanomaterials in the Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 12, p. 7426–7447, 2022.

JIMÉNEZ-LAMANA, J.; ABAD-ÁLVARO, I.; BIERLA, K.; LABORDA, F.; SZPUNAR, J.; LOBINSKI, R. Detection and characterization of biogenic selenium nanoparticles in selenium-rich yeast by single particle ICPMS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 3, p. 452–460, 2018.

JOHNSON, M.E.; BENNETT, J.; BUSTOS, A.R.M; HANNA, S.K.; KOLMAKOV, A.; SHARP, N.; PETERSEN, E.J.; LAPASSET, P.E.; SIMS, C.M.; MURPHY, K.E.; NELSON, B.C. Combining secondary ion mass spectrometry image depth profiling and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry to investigate the uptake and biodistribution of gold nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. **Analytica Chimica Acta**, v. 1175, p. 338671, 2021.

KAKAVANDI, M.G.; BEHBAHANI, M; OMIDI, F; HESAM, G. **Food Analytical Methods**, n. 10, p. 2454-2466, 2017.

KRIEGEROVÁ, K.; PROCHÁZKOVÁ, S.; TUCEK, J.; RÍSOVÁ, V.; HALKO, R. Determination of lead in human placenta tissue employing slurry sampling and detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 12, n. 34, p. 4235–4244, 2020.

KOLLING, L.; DESSUY, M.B.; VALE, M.G.R.; DA SILVA, M.M. Evaluation of dried matrix spot sampling for total sulphur determination in automotive gasoline by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**, v. 238, p. 122998, 2022.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489–508, 2014.

LEMES, L.F.R.; TARLEY, C.R.T. Combination of supramolecular solvent-based microextraction and ultrasound-assisted extraction for cadmium determination in flaxseed flour by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 357, p. 129695, 2021.

LEONARD, S.A.; STEGEMANN, J.A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 484–491, 2010.

LIMA, Cícero de Souza. **Pirólise de borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) -Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia- Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

LIMA, T.M.S.; FONSECA, A.F.; LEO, B.A.; MOUNTEER, A.H.; TOTOLA, M.R.; BORGES, A.C. Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v. 02, n. 04, 2011.

LOBO, Fabiana Aparecida. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb em biodiesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2009. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Araraquara, 2009.

MACHADO, C.J.S.; TEIXEIRA, B.M.; VILANI, R.M. Análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos e a indústria do petróleo. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 35, p. 181-193, 2015.

MARATTA, A.; CARRIZO, B.; BAZÁN, V.L.; VILLAFANE, G.; MARTÍNEZ, L.D.; PACHECO, P. Antimony speciation analysis by hydride trapping on hybrid nanoparticles packed in a needle trap device with electro-thermal atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 12, p. 2195–2202, 2018.

MARROCOS, V.C.P.; GONÇALVES, R.A.; LEPRI, F.G.; SAINT'PIERRE, T.D. Chemical modification for sulfur determination in human hair by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 174, p. 106008, 2020.

MENDES, Leila Dorácio. **Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas**. 2021. Tese (Doutorado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

MENESES, C.G.; PAULA, G.A. Avaliação do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo da bacia potiguar e alternativas para sua destinação e reaproveitamento. **RUNPETRO**, v. 3, n. 1, p. 29-38, 2014.

MMA- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2012. Disponível em: http://www.pmf.sc.gov.br/arquivos/arquivos/pdf/03_08_2012_11.59.55.29425adef9ae3403a7f29f36d51fe0b5.pdf
Acesso em: 03 de dezembro de 2020.

MMA-MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/agendaambientalurbana/lixao-zero/plano_nacional_de_residuos_solidos-1.pdf
Acesso em: 28 de junho de 2022.

MOREIRA, M. DE F.R.; CURTIUS, A.J.; DE CAMPOS, R.C. Determination of cadmium in whole blood and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-based modifiers and in situ decontamination. **Analyst**, v. 120, n. 3, p. 947–950, 1995.

MORO, T.T.; ARCÊNIO, P.P.; DE OLIVEIRA, F.J.S.; CHAVES, E.S.; BASCUNAN, V.L.A.F.; MARANHÃO, T.A. Determination of extractable fluorine from residue of oil and gas industry by HR-CS MAS applying toxicity characteristic leaching procedure. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 252, p. 109917, 2021.

MS- Ministério da Saúde. FUNASA- Fundação Nacional de Saúde. **Portaria nº 1469**. Controle e Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília, 2001.

NAKADI, F.V.; SOARES, A.L.C; DA VEIGA, M.A.M.S. Determination of sulfur in diesel via CS molecule by high-resolution molecular absorption spectrometry applying palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 10, p. 1871–1879, 2014.

NASCENTES, C.L.; MURATA, V.V.; OLIVEIRA-LOPES, L.C. Mathematical modeling of solids-drilling fluid separation in shale shakers in oil fields: A state of art review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109270, 2022.

NIU, Z.; LI, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 72–83, 2014.

NUTT, M.O.; HECK, K.N.; ALVAREZ, P.; WONG, M.S. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1–2, p. 115–125, 2006.

OLIVER, A.L.; BAUMGART, S.; BREMSER, W.; FLEMING, S.; WITTKE, D.; GRUTZKAU, A.; LUCH, A.; HAASE, A.; JAKUBOWSKI, N. Quantification of silver nanoparticles taken up by single cells using inductively coupled plasma mass spectrometry in the single cell measurement mode. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 7, p. 1256–1263, 2018.

PAIXÃO, L.B.; BRANDÃO, G.C.; ARAUJO, R.G.O; KORN, M.G.A. Assessment of cadmium and lead in commercial coconut water and industrialized coconut milk employing HR-CS GF AAS. **Food Chemistry**, v. 284, p. 259–263, 2019.

PASIAS, I.N.; ROUSIS, N.I.; PSOMA, A.K.; THOMAIDIS, N.S. Simultaneous or Sequential Multi-Element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Techniques: Advances Within The Last 20 Years. **Atomic Spectroscopy**, v. 42, n. 6, 2021.

PEDROSA, P.; BAPTISTA, P.V.; FERNANDES, A.R.; GUERRA, M. Benchtop X-ray fluorescence imaging as a tool to study gold nanoparticle penetration in 3D cancer spheroids. **RSC Advances**, v. 11, n. 42, p. 26344–26353, 2021.

PETROBRAS. **Norma N-2622**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: https://arenatecnica.com/pt/normas-tecnicas/petrobras_n-2622#last-publication-date Acesso em: 20 janeiro de 2019

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro. PRÉ-SAL. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 20 janeiro de 2019

PETROBRAS. Relatório Sustentabilidade. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: https://sustentabilidade.petrobras.com.br/documents/42532/42809/2022_04_13+-+RS2021-FINAL.pdf/38f0e4d6-920c-46fc-9106-1aaf5bd7481. Acesso em: 27 de junho de 2022.

PRETZER, L.A.; SONG, H.J.; FANG, Y.; ZHAO, Z.; GUO, N.; WU, T.; ARSLAN, I.; MILLER, J.T.; WONG, M.S. Hydrodechlorination catalysis of Pd-on-Au nanoparticles varies with particle size. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 206–217, 2013.

RAWTANI, D.; KHATRI, N.; TYAGI, S.; PANDEY, G. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 749–762, 2018.

REDDY, M.A.; SHEKHAR, R.; SAHAYAM, A.C.; JAIN, P. Graphite furnace atomic absorption spectrometric studies for the quantification of trace and ultratrace impurities in the semiconductor grade organic chemicals such as triethylborate, tetraethylorthosilicate and trimethylphosphate. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 180, p. 106184, 2021.

RESANO, M.; BOLEA-FERNÁNDEZ, E.; MOZAS, E.; FLÓREZ, M.R.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 657, 2013.

RESANO, M.; BRICEÑO, J.; BELARRA, M. A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 10, p. 1343, 2009.

RESANO, M.; FLÓREZ, M. R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 3, p. 401, 2012.

REYES, M.N.M.; CAMPOS, R.C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 615–624, 2005.

RODRIGUES, L.F.; SANTOS, R.F.; BOLZAN, R.C.; DUARTE, F.A., MATTOS, J.C.P.; FLORES, EMM. Feasibility of DS-GF AAS for the determination of metallic impurities in raw material for polymers production. **Talanta**, v. 218, p. 121129, 2020.

SAJJAN, V.A.; SHAMBHULINGA, A; MANJUNATHA, N; MANJUNATHA, P; PRABHU, C.P.K; SANNEGOWDA, L.K. Nanomolar detection of lead using electrochemical methods based on a novel phthalocyanine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 506, p. 119564, 2020.

SANT, S.B. Nanoparticles: From Theory to Applications. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 27, n. 12, p. 1462–1463, 2012.

SARDANS, J.; MONTES, F.; PEÑUELAS, J. Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 2, p. 97–112, 2010.

SATO, R.; KANEHARA, M.; TERANISHI, T. Homoepitaxial Size Control and Large-Scale Synthesis of Highly Monodisperse Amine-Protected Palladium Nanoparticles. **Small**, v. 7, n. 4, p. 469–473, 2011.

SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 41, n. 11, p.1157-1165, 1986.

SCHNEIDER, M.; PEREIRA, É.R.; DE QUADROS, D.P.C., WELZ, B.; CARASEK, E.; DE ANDRADE, J.B.; MENOYO, J.C.; FELDMANN, J. Investigation of chemical modifiers for the determination of cadmium and chromium in fish oil and lipid matrices using HR-CS GF AAS and a simple ‘dilute-and-shoot’ approach. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 175–181, 2017.

SCHREITER, N.; WICHE, O.; AUBEL, I.; ROODE-GUTZMER, Q.; BERTAU, M. Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS) with solid sampling. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 220, p. 106674, 2021.

SCHULZ, P. A. Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 4, 2018.

SHALTOUT, A.A.; BOUSLIMI, J.; BESBES, H. The challenges of Se quantification in bean samples using line and continuum sources atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 328, p. 127124, 2020.

SHARMA, G.; KUMAR, A.; SHARMA, S.; NAUSHAD, M.; DWIVEDI, R.P.; ALOthman, Z.A.; MOLA, G.T. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. **Journal of King Saud University -Science**, v.31, p. 257-269, 2017.

SHUAI, D.; McCALMAN, D.C.; CHOE, J.K.; SHAPLEY, J.R.; SCHNEIDER, W.F.; WERTH, C.J. Structure Sensitivity Study of Waterborne Contaminant Hydrogenation Using Shape- and Size-Controlled Pd Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 3, p. 453–463, 2013.

SILVA, A.F.; WELZ, B.; CURTIUS, A.J.; Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous solution. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**, n. 57, p. 2031-2045, 2002.

SILVA, T.S.; CONTE, C.; SANTOS, J.O.; SIMAS, E.S.; FREITAS, S.C.; RAICES, R.L.S.; QUITÉRIO, S.L. Spectrometric method for determination of inorganic contaminants (arsenic, cadmium, lead and mercury) in Smooth weakfish fish. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 87–94, 2017.

SILVA, W.; GHICA, M.E.; BRETT, C.M.A. Gold nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotube modified electrodes for the electrochemical determination of theophylline. **Analytical Methods**. v. 10, p.5634-5642, 2018.

SLAVIN, W.; CARNRICK, G.R.; MANNING, D.C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. **Analytical Chemistry**, v. 54, p. 621-624, 1982.

SOUZA, L.R.R. Determination of Non-Metals by Molecular Absorption: A Minireview from the Beginning through Recent Developments in High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS MAS). **Analytical Letters**, v. 54, n. 16, p. 2574–2589, 2021.

SOUZA, L.R.R.; ZANATTA, M.T.B.; DA SILVA, I.A.; DA VEIGA, M.A.M.S. Mercury determination in soil and sludge samples by HR CS GFAAS: comparison of sample preparation procedures and chemical modifiers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 9, p. 1477–1485, 2018.

SOUZA, S.O.; PEREIRA, T.R.S.; ÁVILA, D.V.L.; PAIXÃO, L.B.; SOARES, S.A.R.; QUEIROZ, A.F.S.; PESSOA, A.G.G.; KORN, M. das G.A., MARANHÃO, T.A.; ARAUJO, R.G.O. Optimization of sample preparation procedures for evaluation of the mineral composition of fish feeds using ICP-based methods. **Food Chemistry**, v. 273, p. 106–114, 2019.

STATE, R.; PAPA, F.; MUNTEANU, C.; BALINT, I.; ION, A.; VOLCEANOV, A. Synthesis and characterization of PVP (polyvinylpyrrolidone) stabilized gold nanoparticles. **Revista Româna de Materiale / Romanian Journal of Materials**. v. 45, p. 262 -266, 2015.

SUHERMAN, A.; KUSS, S.; TANNER, E.E.L.; YOUNG, N.P.; COMPTON, R.G. Electrochemical Hg²⁺ detection at tannic acid-gold nanoparticle modified electrodes by square wave voltammetry. **The Analyst**, v. 143, n. 9, p. 2035–2041, 2018.

TSALEV, D.L.; SLAVEIKOVA, V.I.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry -advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 473- 490, 2000.

TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; NEGISHI, Y.; TSUKUDA, T. Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9374–9375, 2005.

UMPIERRE, A.P.; DE JESÚS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413–1418, 2011.

USEPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Basic information about lead. Disponível em: <https://www.epa.gov/lead>. Acesso em: 25 de maio de 2022.

USEPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *TCPL 1311*: test methods for evaluating solid waste, toxicity characteristics leaching procedure. Physical/Chemical methods. SW-846. Estados Unidos: USEPA, 1992.

VALDIVIA, A.C.; ALONSO, E.V.; GUERRERO, M.M.L.; RODRIGUEZ, J.G.; PAVÓNA, J.M.C.; DE TORRES, A.G. Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 179, p. 1–8, 2018.

VEITH, L.; DIETRICH, D.; VENNEMANN, A.; BREITENSTEIN, D.; ENGELHARD, C.; KARST, U.; SPERLING, M.; WIEMANN, M.; HAGENHOFF, B. Combination of micro X-ray fluorescence spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging for the marker-free detection of CeO₂ nanoparticles in tissue sections. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 3, p. 491–501, 2018.

VIEIRA, A.L.; FERREIRA, E.C.; OLIVEIRA, S.R.; BARBOSA JUNIOR, F.; GOMES NETO, J.A. Simultaneous determination of Fe and Zn in dried blood spot by HR-CS GF AAS using solid sampling. **Microchemical Journal**, v. 160, p. 105637, 2021.

VOLYNSKY, A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 103–150, 2000.

VOLYNSKY, A.B.; AKMAN, S.; DOGAN, C.E.; KOKLU, U. Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 12, p. 2361–2369, 2001.

VOLYNSKY, A.B.; KRIVAN, V. Colloidal palladium-a promising chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, n. 52, p. 1293-1304, 1997.

VOLYNSKY, A.B.; KRIVAN, V. Comparison of various forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, n. 2, p. 159, 1996.

VOLZHENIN, A.V.; PETRONA, N.I.; ROMANOVA, T.E.; SAPRYKIN, A.I. Saprykin. Direct Determination of Cadmium, Lead, and Zinc in Mussels by Two-Stage Probe Atomization (TPA) Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). **Analytical Letters**, v. 54, n. 14, p. 2293–2303, 2021.

WEI, H.; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research**, v. 143, p. 608–631, 2018.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN U.; VALE, M.G.R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220–229, 2003.

WELZ Bernhard; BECKER-ROSS Helmut, FLOREK Stefan, HEITMANN Uwe. **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

WELZ, Bernhard; SPERLING, Michael. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 1. Determination of arsenic, antimony, selenium and thallium in airborne particulate matter. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, n. 1, p. 93, 1988.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 3. Determination of mercury in environmental standard reference materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, n. 3, p. 499–503, 1992.

WHO- World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 3. ed. Geneva: WHO, 2008.

WHO- World Health Organization. Preventing Disease Through Healthy Envrionments. Action is needed on chemicals of major public health concern. Geneva, 2010. Disponível em: file:///C:/Users/suzy/Downloads/WHO_10chemicals_en.pdf
Acesso em: 08 maio de 2021.

WHO- World Health Organization. Preventing Disease Through Healthy Envrionments. Exposure to cádmium: A major public health concern. Geneva, 2019. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-CED-PHE-EPE-19-4-3>
Acesso em: 23 julho de 2022.

WHO- World Health Organization. Seventy-third meeting of the Joint FAO/ WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) - Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, 2011.

WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, E.S. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60-103, 2009.

XIONG, L.; WANG, P.; HUNTER, M.N.; KOPITTKKE, P.M. Bioavailability and movement of hydroxyapatite nanoparticles (HA-NPs) applied as a phosphorus fertiliser in soils. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 12, p. 2888–2898, 2018.

XIONG, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3385–3391, 2007.

YI, Y.-Z.; JIANG, S.-J.; SAHAYAM, A.C. Palladium nanoparticles as the modifier for the determination of Zn, As, Cd, Sb, Hg and Pb in biological samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 3, p. 426, 2012.

ZANGMO, T.; SIRIPINYANOND, A. Exploring the Applicability of Nano-Selenium for Capture of Mercury Vapor: Paper Based Sorbent and a Chemical Modifier in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1085, p. 29-38, 2019.

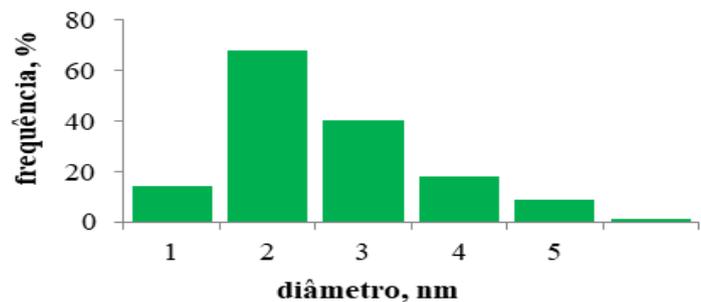
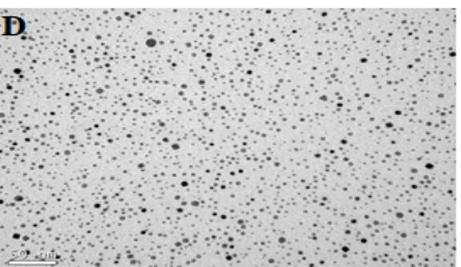
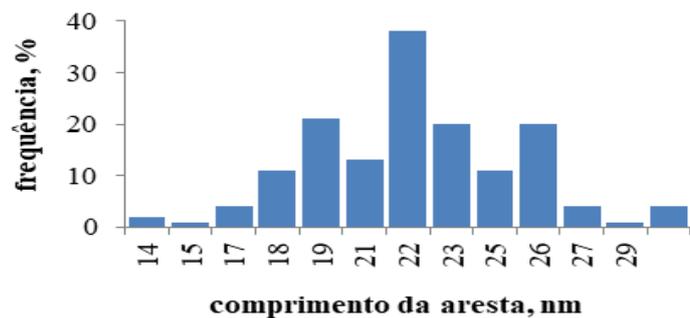
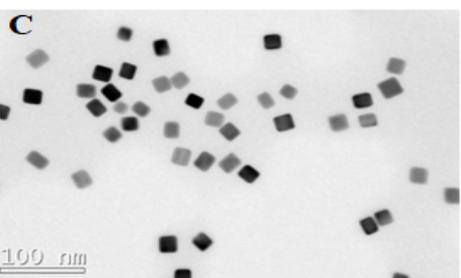
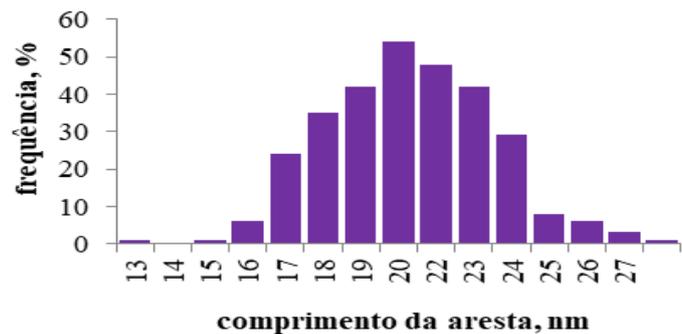
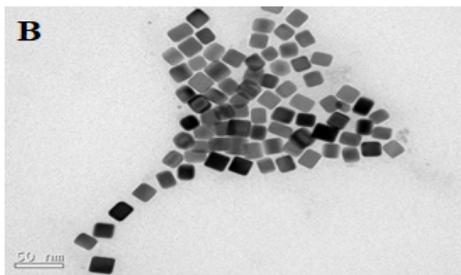
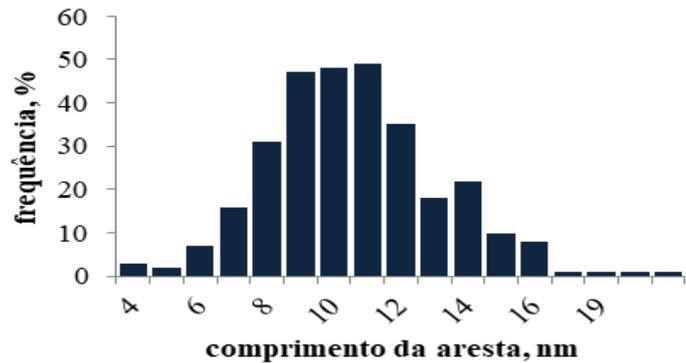
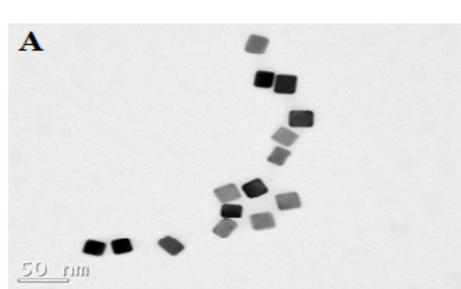
ZAREZADE, V.; ALIAKBARI, A.; ES'HAGHI, M.; AMINI, M.M.; BEHBAHANI, M.; OMIDI, F.; HESAM, G. Application of a new nanoporous sorbent for extraction and pre-concentration of lead and copper ions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 97, n. 4, p. 383–397, 2017.

ZHANG, H.; JIN, M.; XIONG, Y.; LIM, B.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1783–1794, 2013.

ZHENG, C.; WANG, M.; WANG, Y.; HUANG, Z. Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 338–342, 2012.

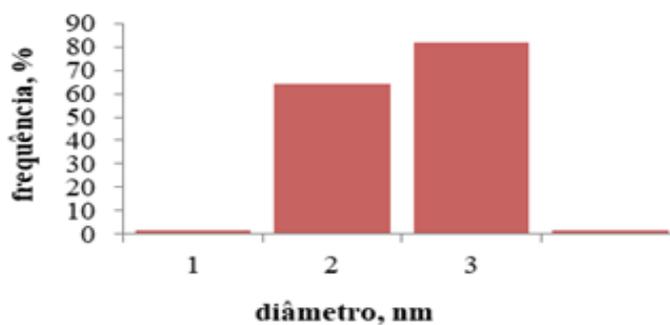
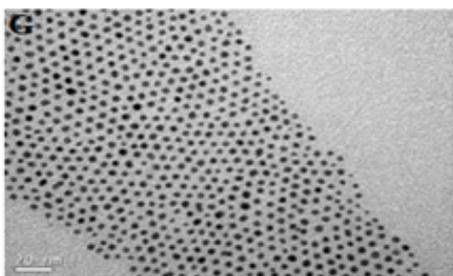
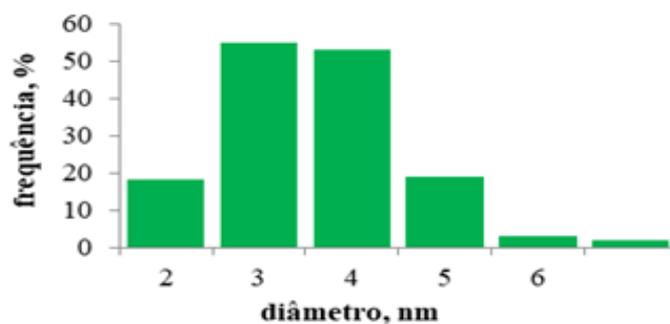
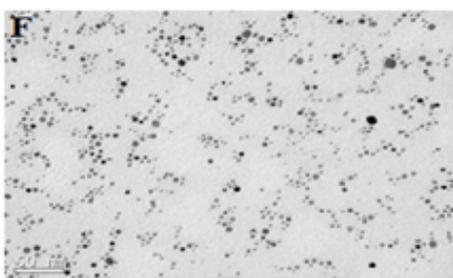
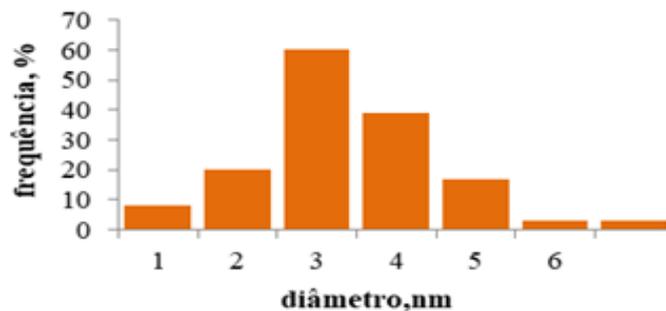
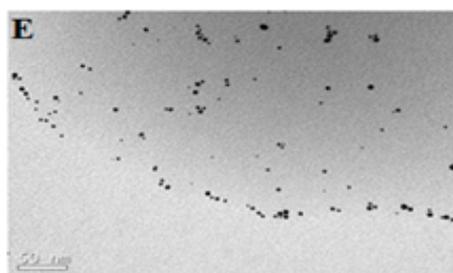
APÊNDICE A- Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio das NPs após um ano de síntese.

Figura A1. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio para: A- Pd-NCs (12 nm); B- Pd-NCs (20 nm); C- Pd-NCs (22 nm); D- Pd-NSs (3 nm); E- Au-NSs (3 nm), F- Au-on-PdNSs (4 nm) e G- Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas). Nos histogramas, as barras representam a fração relativa de NPs para um determinado tamanho.



Fonte: autora.

Figura A1- Continuação. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho médio para: A- Pd- NCs (12 nm); B- Pd-NCs (20 nm); C- Pd-NCs (22 nm); D- Pd-NSs (3 nm); E- Au-NSs (3 nm), F- Au-on-PdNSs (4 nm) e G- Pd-NSs (2 nm) (hidrofóbicas). Nos histogramas, as barras representam a fração relativa de NPs para um determinado tamanho.



Fonte: autora.

APÊNDICE B- Perfis de sinal transientes para Cd e Pb introduzido como padrão aquoso em diferentes condições de modificação química

Figura B1. Perfil de sinal transientes para Cd (40 pg) na pirólise de 800 °C (Ta 1600 °C), introduzido como padrão aquoso, com 2000 ng (—) e 4000 ng (—) de Pd-NCs (12 nm).

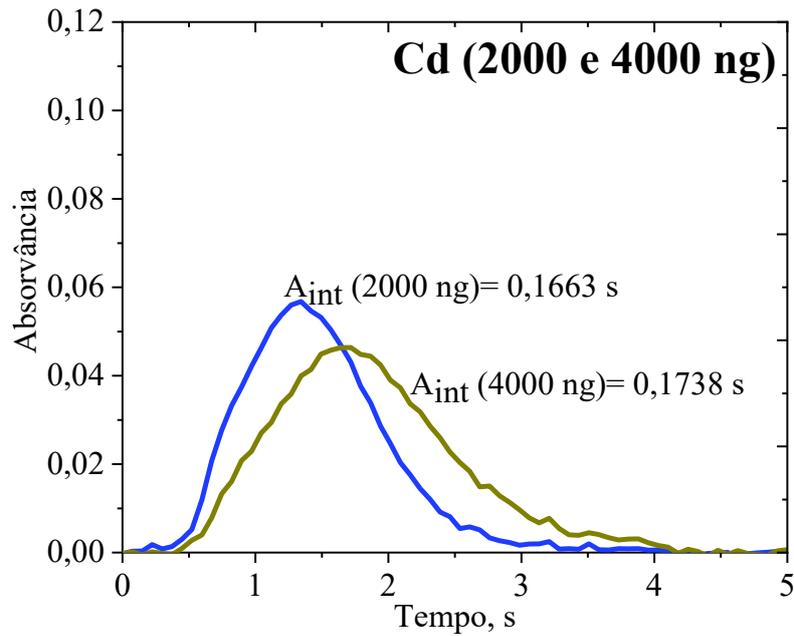


Figura B2. Perfis de sinal transientes para Cd (40 pg) como padrão aquoso, com atomização a 1400 °C (Tp 600 °C), sem modificador (—) e com modificadores: Pd(NO₃)₂ (---), Pd-NSs (3 nm) (- - -) e Pd-NSs (6 nm) (- - -), e atomização a 1800 °C (Tp 600 °C) sem modificador (—) e com modificadores: Pd(NO₃)₂ (—), Pd-NSs (3 nm) (—) e Pd-NSs (6 nm) (—), com 200 ng e 800 ng de Pd.

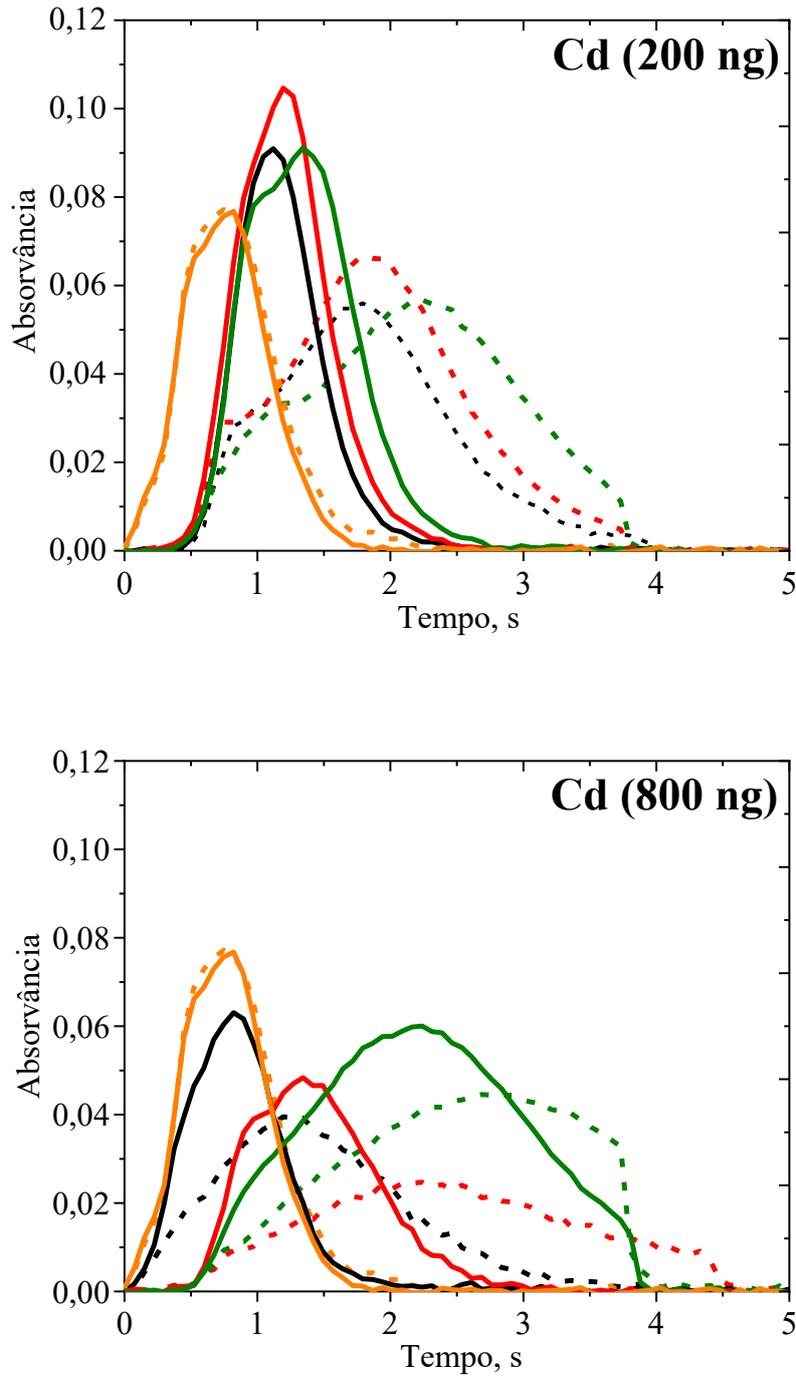
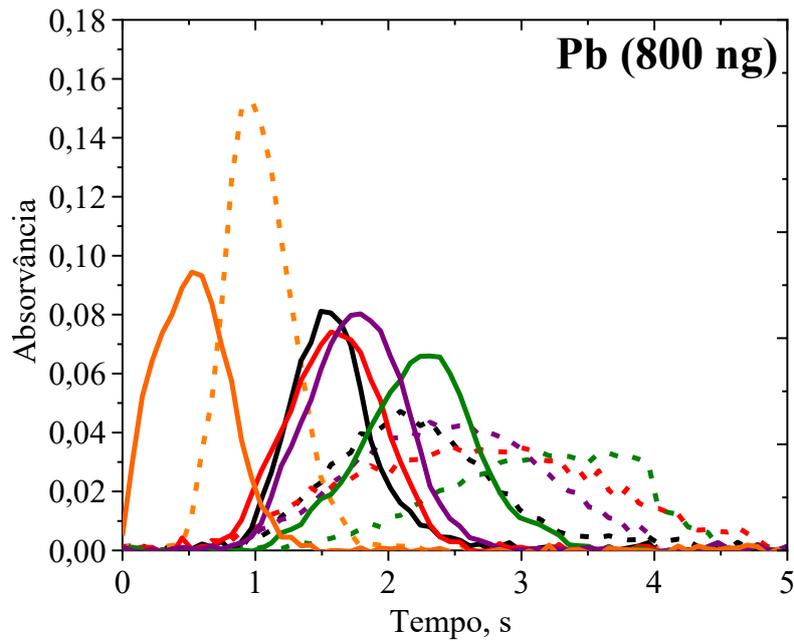
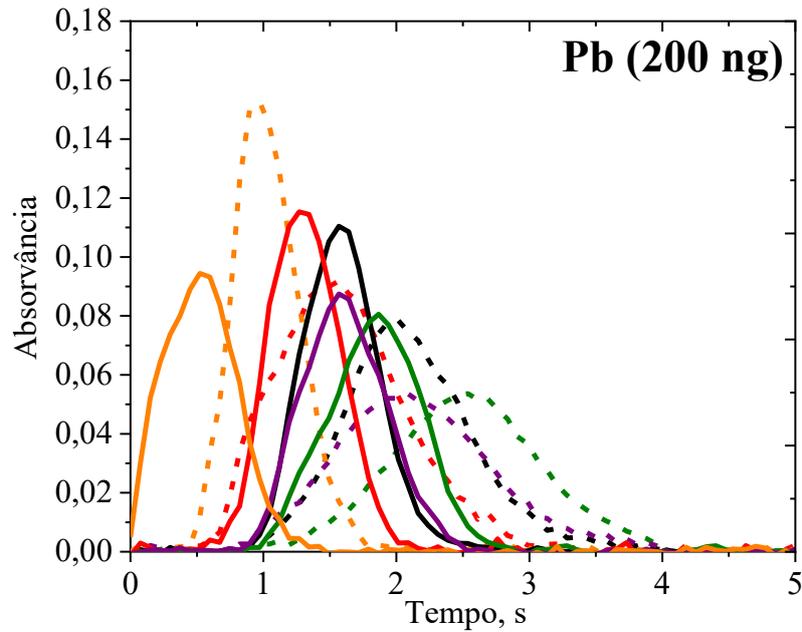


Figura B3. Perfis de sinal transientes para **Pb** (400 pg) como padrão aquoso, com atomização a 2000 °C (Tp 600 °C), sem modificador (—) e com modificadores: Pd(NO₃)₂ (—), Pd-NSs (3 nm) (—), Pd-NSs (6 nm) (—) e Pd-NCs (12 nm) (—), e atomização a 2300 °C (Tp 600 °C), sem modificador (—) e com modificadores: Pd(NO₃)₂ (—), Pd-NSs (3 nm) (—), Pd-NSs (6 nm) (—) e Pd-NCs (12 nm) (—), com 200 ng e 800 ng de Pd.



APÊNDICE C-Perfis de sinal transientes de pirólise para Cd e Pb nos extratos lixiviados de borra oleosa em diferentes condições de modificação química

Figura C1. Perfis de sinal transientes de pirólise para Cd no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88 e pH 4,93, sem modificador (—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—) e Pd-NSs (3 nm) (—).

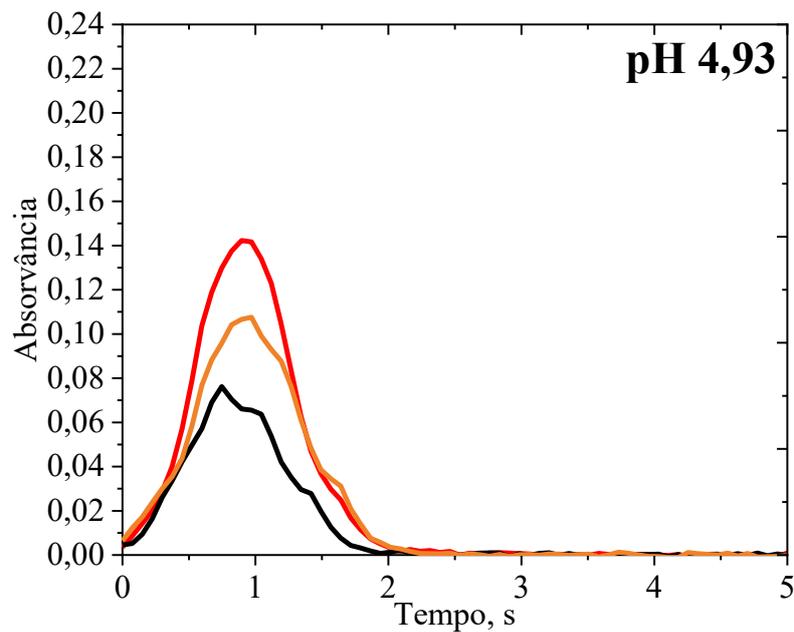
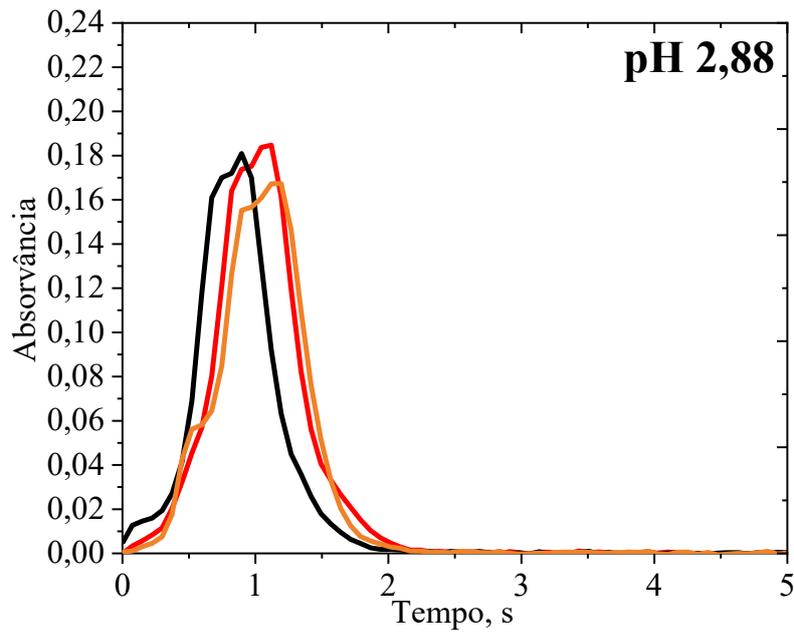
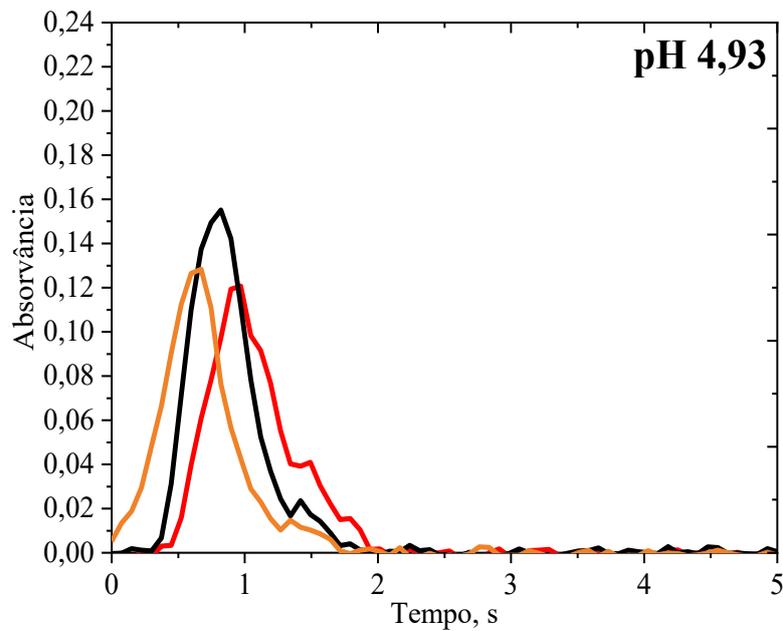
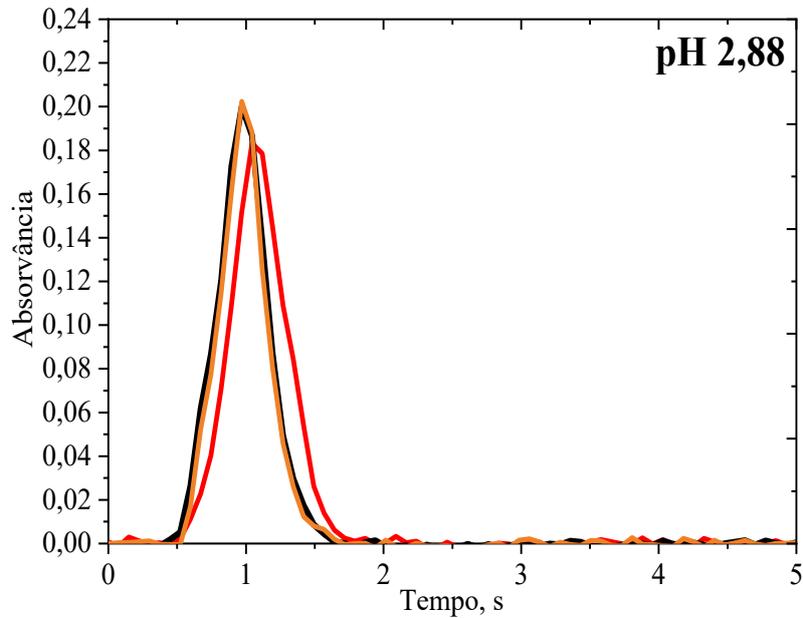


Figura C2. Perfis de sinal transientes de pirólise para **Pb** no extrato lixiviado de borra oleosa obtido em pH 2,88 e pH 4,93, sem modificador (—) e com modificadores (200 ng): Pd(NO₃)₂ (—) e Pd-NSs (3 nm) (—). Os extratos lixiviados foram enriquecidos para conter Pb na concentração final de 20 µg L⁻¹.



ANEXO A- Número de átomos nas nanopartículas com base nos números mágicos

Tabela A1. Número de átomos totais e na superfície de nanopartículas cúbicas e esféricas (cuboctaédrica), com base nos números mágicos.

camadas (n)	0	1	2	3	4	5	6	7
NPs cúbicas*								
átomos na superfície	1	8	26	56	98	152	218	296
átomos totais	1	8	27	64	125	216	343	512
átomos na superfície (%)	0	0	96	88	78	70	64	58
NPs esféricas**								
átomos na superfície	1	12	42	92	162	252	362	492
átomos totais	1	13	55	147	309	561	923	1415
átomos na superfície (%)	0	92	76	63	52	45	39	35

*NPs cúbicas: átomos em cada aresta (x) = [(comprimento da aresta - 0,275) / 0,389] + 1

$$\text{átomos totais} = 4x^3 - 6x^2 + 3x$$

$$\text{átomos na superfície} = 12x^2 - 24x + 14$$

**NPs esféricas (ou cuboctaédrica): átomos totais = [(2n - 1) (5n² - 5n + 3) / 3]

$$\text{átomos na superfície} = 10n^2 - 20n + 12$$

Fonte: Adaptado de (ELIAS 2017; UMPIERRE; DE JESÚS; DUPONT, 2011).