

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gabriel Toneto Druzian

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PETRÓLEO E
RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR USN-ICP-MS APÓS DIGESTÃO EM CÂMARA
ÚNICA DE REAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Santa Maria, RS

2016

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PETRÓLEO
E RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR USN-ICP-MS APÓS DIGESTÃO
EM CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO
MICRO-ONDAS**

por

Gabriel Toneto Druzian

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria
(RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em
Química**

Santa Maria, RS, Brasil

07 de março de 2016

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM
PETRÓLEO E RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR USN-ICP-MS APÓS
DIGESTÃO EM CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO ASSISTIDA POR
RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Elaborada por

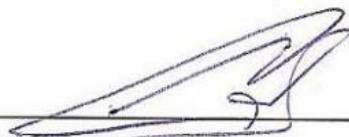
Gabriel Toneto Druzian

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM-RS)



Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)



Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM-RS)

Declaração

A pesquisa descrita nesta dissertação foi totalmente elaborada por mim, e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.


Gabriel Toneto Druzian

**Dedico este trabalho a toda
minha família, em especial, à minha
mãe Susana, meu pai Ladmir,
minha irmã Letícia, à Mariele e ao
meu padrinho Leonardo pelo
carinho e apoio incondicional.**

***“Há homens que lutam um
dia e são bons, há outros que lutam
um ano e são melhores, há os que
lutam muitos anos e são muito
bons, mas há os que lutam toda a
vida e estes são imprescindíveis.”***

Bertold Brecht

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pela bolsa de estudos concedida.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação neste trabalho, pela amizade, pelas oportunidades, bem como pelo incentivo de crescimento profissional e pessoal e pelo exemplo de dedicação profissional.

À Prof. Dr^a. **Paola de Azevedo Mello** pelas contribuições no exame de defesa de qualificação e ao **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte** pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora desta dissertação, bem como pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Adilson Ben da Costa** pela participação da banca de defesa, pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs, **Cezar Augusto Bizzi, Edson Irineu Müller, Rochele Sogari Picoloto, Rodrigo Cordeiro Bolzan, José Neri Gottfried Paniz, Juliano Smanioto Barin e Valderi Luiz Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como a amizade e convívio.

A Msc. **Sandra Meinen da Cruz**, pela amizade, pelos ensinamentos, auxílio prestado e pela contribuição direta durante o desenvolvimento deste trabalho.

À **Adriane Facco e a Larissa Bruschi** pela ajuda diária no desenvolvimento deste trabalho, assim como pela amizade e convívio.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial à **Angélica C. Frohlich, Camila M. Strieder, Letícia S. F. Pereira, Lisarb O. Diehl, Mariele S. Nascimento, Morgana Doneda e Sindy R. Krzyzaniak** pela amizade e colaboração prestada na execução deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

A minha mãe **Susana M. Toneto Druzian**, ao meu pai **Ladmir Sérgio Druzian** e a minha irmã **Leticia Toneto Druzian**, pelo amor incondicional, pelo incentivo, e por acreditarem em mim, sempre.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>xi</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xvii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xix</i>
RESUMO	<i>xx</i>
ABSTRACT	<i>xxi</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Petróleo: Generalidades e composição química	5
2.2 Destilação do petróleo	5
2.2.1 Destilação do petróleo sob pressão atmosférica	6
2.2.2 Destilação do petróleo sob vácuo	7
2.3 Composição química dos resíduos de destilação	7
2.4 Presença de REE em petróleo e em resíduos de destilação	8
2.5 Métodos de preparo de amostras para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV	9
2.5.1 Métodos de combustão	11
2.5.1.2 Combustão por via seca.....	11
2.5.1.3 Combustão iniciada por radiação micro-ondas	12
2.5.2 Digestão por via úmida	14
2.5.2.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação.....	15
2.6 Efeito do teor de carbono e da acidez residual dos digeridos na determinação de elementos terras raras utilizando técnicas com fontes de plasma	15

2.7 Determinação de elementos terras raras.....	17
2.7.1 Análise por ativação neutrônica	17
2.7.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	18
2.7.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	19
2.8 Nebulizadores ultrassônicos.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Instrumentação.....	22
3.1.1 Métodos de preparo de amostras	22
3.1.2 Determinação de elementos terras raras por ICP-MS.....	24
3.1.3 Determinação de elementos terras raras por ICP OES.....	25
3.1.4 Outros equipamentos	26
3.2 reagentes e materiais	27
3.3 Amostras.....	28
3.3.1 Caracterização das amostras de petróleo, RAT e RV.....	29
3.3.2 Determinação de elementos terras raras em petróleo, RAT e RV após MIC	29
3.4 Métodos de preparo de amostras avaliados para posterior determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV	32
3.4.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®	32
3.4.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação em sistema UltraWave®	33
3.5 Determinação do teor de carbono e acidez residual.....	35
3.6 Avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP OES para a determinação de elementos terras raras.....	35

3.6.1 Avaliação de possíveis interferentes na determinação de elementos terras raras por ICP OES	36
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
4.1 Determinação de metais e S nas amostras	39
4.2 Avaliação das condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para determinação de elementos terras raras	41
4.3 Efeito da concentração de carbono na determinação de elementos terras raras por USN-ICP OES	43
4.4 Efeito da concentração de sódio na determinação de elementos terras raras por USN-ICP OES	46
4.5 Métodos de preparo de amostras utilizados para digestão de petróleo, RAT e RV	49
4.5.1 Digestão por combustão iniciada por radiação micro-ondas	49
4.5.1.1 Pressões máximas atingidas durante a combustão	50
4.5.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®	53
4.5.2.1 Avaliação da massa de amostra e da solução digestora para o método da digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas	53
4.5.3 Determinação de elementos terras raras após digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®	56
4.5.4 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação em sistema UltraWave®	58
4.5.4.1 Avaliação da solução de preenchimento do copo reacional	60
4.5.4.2 Avaliação da massa de petróleo, RAT e RV	63
4.5.4.3 Avaliação da temperatura máxima de digestão	66
4.5.4.4 Avaliação do tempo na temperatura máxima de digestão	69
4.5.4.5 Avaliação do volume de solução digestora	72

4.6 Efeito da concentração de ácido nítrico na determinação de REE por USN-ICP-MS	76
4.7 Determinação de elementos terras raras após digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema UltraWave®	80
4.8 Limites de quantificação para elementos terras raras	84
4.9 Determinação de REE em petróleo, RAT e RV por USN-ICP OES e USN-ICP-MS após diferentes métodos de preparo de amostras.....	85
5. CONCLUSÕES	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO A	102
A.1 Pressões máximas atingidas durante a combustão	102
A.2 Otimização das condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para a determinação de REE.....	104
A.2.1 Avaliação da vazão do gás de nebulização.....	105
A.2.2 Otimização da potência do plasma	111
A.2.3 Otimização da vazão da bomba	117
A.2.4 Otimização da temperatura de aquecimento do nebulizador ultrassônico	123
A.2.5 Otimização da temperatura de resfriamento do nebulizador ultrassônico	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	A) Forno de micro-ondas comercial <i>MultiWave 3000</i> [®] e B) rotor equipado com 8 frascos de quartzo utilizado para a digestão das amostras. ⁶⁸	23
Figura 2.	A) Forno de micro-ondas comercial <i>UltraWave</i> [®] e B) rotor equipado com 5 frascos de quartzo utilizado para a digestão das amostras. ¹⁴	23
Figura 3.	A) Nebulizador concêntrico, B) nebulizador <i>GemCone</i> [®] e C) nebulizador ultrassônico.....	25
Figura 4.	Preparo do invólucro com filme de polietileno: A) colocação de um filme de PE sobre uma placa de PTFE, B) amostra posicionada sobre a cavidade de PE previamente formada, C) adaptação da amostra (RV, RAT ou petróleo) ao filme de PE, D) fechamento do invólucro com auxílio de uma pinça, E) posterior selagem por aquecimento utilizando uma resistência elétrica e F) invólucro de petróleo formado.....	30
Figura 5.	Preparo do sistema <i>UltraWave</i> [®] para digestão de petróleo, RAT e RV. A) Pesagem de petróleo nos frascos de quartzo, B) introdução da solução de preenchimento do copo reacional, C) inserção do rotor com 5 frascos de quartzo automaticamente no interior da cavidade, D) fechamento manual do grampo metálico e E) pressurização com Ar (g) até 40 bar.....	34
Figura 6.	Fluxograma dos métodos de preparo de amostra e avaliação das condições operacionais da técnica de ICP OES e ICP-MS investigados para determinação de REE em petróleo, RAT e RV.....	37
Figura 7	Efeito da concentração de C na determinação de Eu, Y, Yb e La utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	43
Figura 8.	Efeito da concentração de C na determinação de Ce, Tm, Dy e Sm utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	44
Figura 9.	Efeito da concentração de C na determinação de Ho, Nd, e Lu utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	44
Figura 10.	Efeito da concentração de C na determinação de Pr, Er, Gd e Tb utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	45
Figura 11.	Efeito da concentração de Na na determinação de Y, Eu, Yb e La utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	46

Figura 12.	Efeito da concentração de Na na determinação de Nd, Ho, Lu e Ce utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).....	47
Figura 13.	Efeito da concentração de Na na determinação de Tb, Gd, Tm e Dy utilizando o nebulizador ultrassônico (n =5).....	47
Figura 14.	Efeito da concentração de Na na determinação de Pr, Er, e Sm utilizando o nebulizador ultrassônico (n =5).....	48
Figura 15.	A) Solução obtida após a digestão de 400 mg de RAT por MIC e 6 mL de HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora e B) digestão de 450 mg de RAT por MIC e 6 mL de HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora.....	50
Figura 16.	Soluções obtidas após digestão de RAT por MAWD com: A) 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e B) 5 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50%.....	54
Figura 17.	A) Vista superior do rotor contendo os frascos de quartzo utilizado para digestão por MAWD-SRC, após a digestão de 750 mg do petróleo “A” com 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ contendo a mistura no copo reacional recomendada pelo fabricante ¹⁴ e B) digeridos obtidos após MAWD-SRC.....	60
Figura 18.	Perfil do programa de digestão em sistema UltraWave® para 750 mg de petróleo, 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ como solução digestora. A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água, 5 mL de H ₂ O ₂ 50% e 2 mL de H ₂ SO ₄ 17,8 mol L ⁻¹	61
Figura 19.	Perfil do programa de digestão em sistema UltraWave® para 750 mg de petróleo, 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ como solução digestora. A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água e 5 mL de H ₂ O ₂ 50%.....	62
Figura 20.	Rotor contendo os frascos de quartzo após digestão de 750 mg de petróleo “A” com 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ . A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água e 5 mL de H ₂ O ₂ 50%.....	63
Figura 21.	Influência da massa de petróleo na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ (■) e 5 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50% (—●—).....	64
Figura 22.	Influência da massa de RAT na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ (■) e 5 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50% (—●—).....	64

- Figura 23.** Influência da massa de RV na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—)..... 65
- Figura 24.** Soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RAT por MAWD-SRC com HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Condições: A) 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e B) 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%..... 66
- Figura 25.** Influência da temperatura na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC para petróleo “A” (■), RAT (■) e RV (■) e acidez residual para petróleo “A” (—●—), RAT (—■—) e RV (—◆—) usando 750 mg de amostra e 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹..... 67
- Figura 26.** Soluções obtidas após a digestão de 750 mg do petróleo “A” por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ em A) 200 °C, B) 225 °C, C) 250 °C e D) 270 °C..... 68
- Figura 27.** Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C em solução após a digestão de 1000 mg de petróleo “A” por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de petróleo utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—)..... 69
- Figura 28.** Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C após a digestão de 1000 mg de RAT por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de RAT utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—) 70
- Figura 29.** Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C em solução após a digestão de 1000 mg de RV utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de RV utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—) 70
- Figura 30.** Soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RV por MAWD-SRC no tempo de 5 min em 270 °C com 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e com 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (A e C, respectivamente) e no tempo de 20 min em 270 °C com 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e com 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (B e D, respectivamente)..... 71
- Figura 31.** Partes danificadas do sistema após a digestão de 1000 mg de RAT utilizando 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 3 mL de H₂O₂ 50%: A) tampa, B) copo reacional e C) projeção ocorrida durante a digestão..... 72

Figura 32.	Soluções obtidas após digestão de 1000 mg de RV por MAWD-SRC utilizando diferentes soluções digestoras: A) 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , B) 8 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , C) 8 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50%, D) 10 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e E) 10 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50%.....	73
Figura 33.	Influência do volume de HNO ₃ e de H ₂ O ₂ na determinação do teor de C em solução para 1000 mg de petróleo "A" (■), RAT (■) e RV (■) e na acidez residual para petróleo "A" (—■—), RAT (—●—) e RV (—◆—) nas condições: i) 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , ii) 8 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , iii) 8 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50%, iv) 10 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e v) 10 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ + 1 mL de H ₂ O ₂ 50%.....	74
Figura 34.	Efeito da concentração de HNO ₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L ⁻¹ de Eu, Ce, Er, Nd e Dy.....	77
Figura 35.	Efeito da concentração de HNO ₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L ⁻¹ de Pr, La, Gd, Lu e Ho.....	77
Figura 36.	Efeito da concentração de HNO ₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L ⁻¹ de Tb, Y, Yb, Tm e Sm.....	78
Figura 37.	Recuperações obtidas para Nd, Ce, Dy e Gd após digestão de 1000 mg de RV em diferentes concentrações de HNO ₃ (n = 5).....	79
Figura 38.	Recuperações obtidas para Sm, Pr, La e Y após digestão de 1000 mg de RV em diferentes concentrações de HNO ₃ (n = 5).....	79
Figura A 1.	Pressão máxima atingida durante o processo de combustão por MIC para o petróleo "A" (■), petróleo "C" (■), RAT (■) e RV (■) e variação de pressão para o petróleo "A" (—▲—), petróleo "C" (—■—), RAT (—◆—) e RV (—●—). Para o petróleo "C" utilizou-se 350 mg e para as demais amostras 400 mg.".....	103
Figura A 2.	Efeito da vazão do gás de nebulização para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	106
Figura A 3.	Efeito de vazão do gás de nebulização para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	107
Figura A 4.	Efeito de vazão do gás de nebulização para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	108

Figura A 5.	Efeito de vazão do gás de nebulização para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	109
Figura A 6.	Efeito da potência do plasma para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radia (n=5).....	113
Figura A 7.	Efeito da potência do plasma para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	114
Figura A 8.	Efeito da potência do plasma para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	115
Figura A 9.	Efeito da potência do plasma para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	116
Figura A 10.	Efeito da vazão da bomba para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	118
Figura A 11.	Efeito da vazão da bomba para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	119
Figura A 12.	Efeito da vazão da bomba para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	120
Figura A 13.	Efeito da vazão da bomba para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	121
Figura A 14.	Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).....	125

- Figura A 15.** Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5)..... 126
- Figura A 16.** Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Nd, Pr, Sm e Tb. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5)..... 127
- Figura A 17.** Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Tm, Y e Yb. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5)..... 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Metodologias empregadas para a digestão de petróleo e posterior determinação de REE.....	10
Tabela 2.	Parâmetros operacionais para a determinação de REE por USN-ICP-MS e USN- ICP OES.....	26
Tabela 3.	Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MIC.....	31
Tabela 4.	Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MAWD.....	32
Tabela 5.	Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MAWD-SRC.....	34
Tabela 6.	Resultados obtidos após MAWD para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (500 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹) e posterior determinação de metais e S por ICP OES. Resultados expressos em µg g ⁻¹ (média ± desvio padrão, n=3).....	39
Tabela 7.	Melhores condições após avaliação dos parâmetros instrumentais da técnica de USN-ICP OES.....	42
Tabela 8.	Resultados obtidos após MIC para petróleo “A”, RAT e RV (400 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ 3 mol L ⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g ⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).....	51
Tabela 9.	Resultados obtidos para o teor de C em solução (mg de C/100 mg de amostra) e acidez residual (%) após MAWD para petróleo “A”, RAT e RV nas 4 condições (média ± desvio padrão, n=3).....	55
Tabela 10.	Resultados obtidos após MAWD para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (500 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g ⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).....	57
Tabela 11.	Resultados obtidos após MAWD-SRC para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (1000 mg de amostra e 8 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g ⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).....	82
Tabela 12.	Limites de quantificação, em ng g ⁻¹ , obtidos por USN-ICP OES e USN-ICP-MS após a avaliação dos métodos de preparo de amostra de MIC, MAWD e MAWD-SRC.....	84
Tabela 13.	Resultados, em ng g ⁻¹ , obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para petróleo “A” após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).....	87

Tabela 14. Resultados, em ng g^{-1} , obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para RAT após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).....	88
Tabela 15. Resultados, em ng g^{-1} , obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para RV após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

API, do inglês *American Petroleum Institute*

d.i., diâmetro interno

FMIC, combustão iniciada por radiação micro-ondas focalizada, do inglês, *focused-microwave-induced combustion*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*

MAWD, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*

MAWD-SRC, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação, do inglês, *microwave-assisted wet digestion in single reaction chamber*

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*

MW-UV-AD, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês, *microwave-assisted-UV Digestion*

m/z, razão massa/carga

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*

PE, polietileno

PTFE, politetrafluoretileno

RAT, resíduo de destilação sob pressão atmosférica

REE, elementos terras raras, do inglês, *rare earth elements*

RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

RV, resíduo de destilação sob vácuo

USAE, extração assistida por ultrassom, do inglês, *ultrasound-assisted extraction*

USN, nebulizador ultrassônico, do inglês, *ultrasonic nebulizer*

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um método para a digestão de petróleo pesado, resíduo de destilação sob pressão atmosférica (RAT) e resíduo de destilação sob vácuo (RV), empregando digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) em sistema UltraWave®. Foram utilizadas três amostras de petróleo (“A”, “B” e “C”) e uma amostra de RAT e RV. A determinação dos elementos terras raras (REE) foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para comparação dos resultados obtidas pelo método proposto, as amostras de petróleo, RAT e RV foram digeridas por outros métodos de preparo de amostras: (i) combustão iniciada por micro-ondas (MIC), (ii) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) em sistema MultiWave®. Para avaliação da exatidão do método proposto, os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos pelo método de MIC. Adicionalmente, estudos relacionados ao efeito da concentração de HNO₃ (para ICP-MS), e quanto a presença de C e Na (para ICP OES) foram feitos na etapa de determinação dos REE utilizando o nebulizador ultrassônico (USN). Com o método proposto (MAWD-SRC), foi possível a digestão de até 1000 mg de petróleo “A”, RAT e RV com um tempo de aquecimento de 40 min e solução digestora de 8 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Dessa maneira, uma elevada eficiência de digestão foi obtida com o método proposto, com baixo teor de C (< 10 mg de C/100 mg de amostra) e acidez residual menor do que 15%. Os limites de quantificação (LOQs) obtidos por USN-ICP OES foram superiores (6,55 ng g⁻¹ para Eu a 100 ng g⁻¹ para Ce), quando comparado à técnica de USN-ICP-MS (0,04 ng g⁻¹, para Tm a 6,42 ng g⁻¹ para Ce) após MAWD-SRC. Os resultados obtidos após a determinação dos REE não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre o método proposto e o método da MIC. No estudo de interferências do efeito da concentração de HNO₃ para a técnica de ICP-MS, foi observado que, soluções com teor de acidez superior a 15% apresentaram supressão de sinal para todos os analitos. Enquanto que, quando foi feita a avaliação da presença de C e Na (ICP OES) foram observadas interferências de C a partir de 250 mg L⁻¹ (para Y) e de 500 a 1000 mg L⁻¹ para Ce e Eu, respectivamente. Para Na foram observadas interferências a partir de 40 mg L⁻¹ para Eu e Nd, 200 mg L⁻¹ (Dy e Ho) e 1000 mg L⁻¹ para La. Finalmente, o método de MAWD-SRC foi adequado para a digestão de até 1000 mg de petróleo pesado, RAT e RV, possibilitando a determinação de REE por USN-ICP-MS e USN-ICP OES, mesmo em baixas concentrações.

ABSTRACT

In this work, a method for heavy crude oil, atmospheric residue (AR) and vacuum residue (VR) digestion using microwave-assisted wet digestion in a single reaction chamber in UltraWave® system (MAWD-SRC) was proposed. Three samples of crude oil (A", "B" and "C"), and one of AR and VR were used. The rare earth elements (REE) determination was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled optical emission spectrometry (ICP OES). For comparison of results, crude oil, AR and VR samples also were digested by others sample preparation methods: *i*) microwave-induced combustion (MIC) and *ii*) microwave-assisted wet digestion in MultiWave® system (MAWD). In order to check of accuracy, the results obtained by proposed method were compared with results obtained by MIC method. Additionally, studies related to the effects of the HNO₃ concentration (ICP-MS), and as the C and Na (ICP OES) were performed in REE determination step using the ultrasonic nebulizer (USN). The proposed method (MAWD-SRC) allowed up to 1000 mg of crude oil "A", AR and VR digestion with a heating time of 40 min and digested solution of 8 mL of 14.4 mol L⁻¹ HNO₃. Thus, high digestion efficiency was obtained with proposed method, lower carbon content (<10 mg of C/100 mg of the sample) and residual acidity lower than 15%. The limit of quantification (LOQs) after MAWD-SRC obtained by USN-ICP OES was higher (6.55 ng g⁻¹ for Y up 100 ng g⁻¹ for Ce) when compared with USN-ICP-MS technique (0.04 ng g⁻¹ for Tm a 6.42 ng g⁻¹ for Ce) after MAWD-SRC. No statistical difference ($P>0.05$) was obtained between the obtained results by MIC and the proposed method after REE determination. In the interferences studies (ICP-MS) for solutions with residual acidity content higher than 15% was observed signal suppression for all the analytes. However, when studies related to the presence of C and Na (ICP OES), carbon interferences up to 250 mg L⁻¹ (to Y) and of 500 up to 1000 mg L⁻¹ for Ce, and Eu, respectively were observed. Furthermore, Na interferences were observed in range from the 40 mg L⁻¹ for Eu and Nd, 200 mg L⁻¹ (Dy and Ho) and 1000 mg L⁻¹ for La. Finally, the MAWD-SRC method was suitable for the digestion up to 1000 mg of heavy crude oil, AR and VR, enabling the REE determination by USN-ICP-MS and USN-ICP OES, even in low concentrations.

1. INTRODUÇÃO

A presença de elementos terras raras (REE) no petróleo pode indicar a origem, o tipo do petróleo, grau de maturidade, migração, além do grau de evolução de determinados fluidos e rochas.^{1,2} Por sua vez, a presença de REE em resíduos de destilação sob pressão atmosférica (RAT) e em resíduo de destilação sob vácuo (RV) pode fornecer informações sobre a distribuição desses elementos durante o processo de refino do petróleo. Diante disso, torna-se importante o desenvolvimento de métodos analíticos que visam à determinação de REE em petróleo, RAT e RV. No entanto, essa tarefa é dificultada pelo fato desses elementos estarem, geralmente, presentes nas amostras em baixa concentração.²⁻⁴

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação REE, é possível citar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),^{5,6} espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)⁷ e a análise por ativação neutrônica (NAA).⁸

Entretanto, no caso das técnicas de espectrometria atômica, previamente à determinação dos analitos, normalmente, é necessária uma etapa de preparo das amostras. Nessa etapa, a amostra é convertida em uma solução adequada às técnicas utilizadas para a determinação. Entretanto, outros parâmetros precisam ser observados para a sua escolha e/ou desenvolvimento, tais como: uso de soluções diluídas, frequência analítica, minimização de interferências e uso de massa elevada de amostra.⁹⁻¹¹

¹ Farah, M. A., *Petróleo e seus derivados*, Rio de Janeiro, Brasil, 1ª ed., 2012, 282 p.

² Akinlua, A. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

³ Zhang, L. P. *et al.*, *Energ. Explor.* 27 (2009) 47-68.

⁴ Nakada, R. *et al.*, *Geochem.* (2010) 411-418.

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

⁷ Bentlin, F. R. S. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 627-634.

⁸ Ardini, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18-25.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹⁰ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.

¹¹ Flores, E. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

Entre os métodos mais utilizados para o preparo de amostras de petróleo visando à determinação de REE, pode-se destacar a digestão por via seca em forno tipo mufla¹² e os métodos de digestão em sistema fechado, como por exemplo, bomba de combustão,¹³ digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas - MAWD,⁶ digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta - MW-UV-AD,^{6,11} além da combustão iniciada por radiação micro-ondas - MIC.⁵

Visando à digestão de petróleo, RAT e RV, no presente trabalho foram avaliados três métodos de preparo de amostra: *i*) combustão iniciada por micro-ondas (MIC) *ii*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e *iii*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC). O sistema de digestão por radiação micro-ondas em sistema UltraWave® (MAWD-SRC), pode ser uma vantagem para a digestão de petróleo, RAT e RV, uma vez que, devido às características operacionais do sistema (270 °C e 160 bar),¹⁴ pode possibilitar a digestão de maiores massas de amostra.

Após a avaliação dos métodos de preparo de amostra, a determinação de REE foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Com o objetivo de evitar possíveis interferências durante a determinação de REE, vários sistemas de nebulização foram avaliados: nebulizador concêntrico e GemCone® com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador ultrassônico (USN) com sistema de dessolvatação. Além disso, alguns parâmetros operacionais foram avaliados na técnica de ICP OES em todos os sistemas de nebulização: vazão do gás de nebulização, potência do plasma e vazão da bomba. Além disso, para o USN, também foi avaliada a temperatura de aquecimento e resfriamento do sistema. Também, foi avaliado o efeito da concentração de C e Na na técnica de USN-ICP OES e o efeito da concentração de ácido nítrico na técnica de USN-ICP-MS.

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

¹¹ Flores, E. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

¹³ Takeda, K. *et al.*, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

¹⁴ Milestone, Srl UltraWAVE, Operator Manual, 2013.

Para avaliação da exatidão dos métodos de preparo de amostra avaliados foram utilizados os resultados obtidos após a digestão por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC).

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma breve revisão da literatura sobre importância dos REE em amostras de petróleo, RAT e RV. Posteriormente, serão descritos os principais métodos de preparo de amostras utilizados e, ao final, serão descritas as principais técnicas analíticas utilizadas para determinação de REE (NAA, ICP-MS e ICP OES).

2.1 Petróleo: Generalidades e composição química

O petróleo é predominantemente constituído de uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) e, também, de compostos que contenham elementos como O, N, S e metais. Na maioria dos casos, os metais estão associados a compostos na forma de sais, compostos metálicos (porfirinas) ou presentes nas frações de resinas e asfaltenos.¹⁵ Além disso, esses elementos podem estar associados com a matéria orgânica no petróleo. A presença desses elementos na matéria orgânica é oriunda, principalmente, da rocha que originou o petróleo ou pela água de formação durante o processo de transformação geológico da bacia sedimentar.¹⁵

Na literatura, não é bem estabelecido como os REE podem estar presentes no petróleo. No entanto, alguns autores sugerem que esses elementos podem estar ligados aos asfaltenos e às resinas ou ligados diretamente com a matéria orgânica.¹⁵⁻

17

2.2 Destilação do petróleo

O processo de refino do petróleo é dividido, basicamente, em três etapas principais: separação, conversão e acabamento.^{18,19}

Na etapa de separação, o petróleo, de acordo com sua composição, é dividido em frações. Enquanto que, a etapa de conversão é caracterizada pela produção dos derivados do petróleo a partir das frações previamente separadas.¹⁸ Essa conversão é caracterizada pela alteração da estrutura carbônica ou da função química dos compostos envolvidos. Posteriormente, é feita a etapa de acabamento onde os contaminantes podem ser reduzidos. Como exemplos de contaminantes, podem-se citar: S, N e metais.^{15,16}

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

¹⁶ Matar, S., *Chemistry of petrochemical processes*, 2ª ed., 2000, 392 p.

¹⁷ Vinokurov, S. F. *et al.*, *Geochem. Int.* 48 (2010) 355-365.

¹⁸ Petróleo, E. B., *Curso de formação de operadores de refinaria processos de refino*, 1ª ed., 2002, 455 p.

¹⁹ Gary, J.H., *Petroleum Refining Technology and Economics* 4ª ed., 2001, 441 p.

Nas refinarias, o processo de destilação é um dos mais empregados na separação das frações de petróleo. O processo de separação das frações é feito de acordo com a diferença nos pontos de ebulição dos compostos. Dentre os produtos obtidos após a separação das frações de petróleo, podem-se citar o gás natural e o coque, que possuem pontos de ebulição que variam entre -61 a -1 °C e maior do que 1000 °C, respectivamente.^{15,20} A destilação do petróleo pode ser feita através da destilação sob pressão atmosférica e pela destilação sob vácuo.^{15,18}

2.2.1 Destilação do petróleo sob pressão atmosférica

No caso da destilação do petróleo, que é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos, o ponto de ebulição dos compostos aumenta de acordo com o peso molecular. Com isso, é possível vaporizar compostos leves, intermediários e pesados à medida que as taxas de aquecimento do petróleo são variadas e que após o resfriamento, são condensados e separados.^{15,18}

Nafta (leve, média e pesada), querosene, diesel (leve e pesado) são exemplos de frações do petróleo que são obtidas no processo de destilação sob pressão atmosférica. Neste processo de destilação é possível separar frações de petróleo que destilem até 340 °C.^{19,21} Além disso, no processo de destilação sob pressão atmosférica ocorre a formação de um resíduo pesado, denominado RAT, que não vaporiza, mesmo nas condições de temperatura e pressão da destilação atmosférica. Esse resíduo pode ser utilizado como óleo combustível ou é transferido para outra unidade de destilação, denominada destilação sob vácuo.^{16,19,22}

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

¹⁸ Petróleo, E. B., *Curso de formação de operadores de refinaria processos de refino*, 1ª ed., 2002, 455 p.

¹⁹ Gary, J.H., *Petroleum Refining Technology and Economics* 4ª ed., 2001, 441 p.

²⁰ Quelhas, A.D. et al., *Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*, 1ª ed., LTC, 2012, 76 p.

²¹ Zhao, S. et al., *J. Petrol. Sci. Eng.* 41 (2004) 233-242.

²² Slavcheva, E. et al., *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 125-131.

2.2.2 Destilação do petróleo sob vácuo

O processo de destilação sob vácuo é aplicado para reduzir a pressão e, com isso, diminuir a temperatura de ebulição dos compostos. Além disso, é minimizado a quebra dessas moléculas, perdas de produtos gerados ou danos nos equipamentos. No processo de destilação sob vácuo são aplicadas temperaturas da ordem de 400 a 450 °C e pressões de 25 a 40 mmHg (equivalente de 0,03 a 0,052 atm).^{16,19}

Como frações desse processo de destilação, podem ser obtidos a maioria dos compostos de elevada massa molecular, como o gasóleo (leve e pesado) e o resíduo de vácuo.²⁰ O resíduo de vácuo, pode ser utilizado na produção de coque e de asfalto.²¹⁻²³

2.3 Composição química dos resíduos de destilação

Os resíduos oriundos do processo de destilação atmosférica e sob vácuo (RAT e RV) são constituídos por moléculas que não são facilmente volatilizadas (hidrocarbonetos de elevado peso molecular - C₉ a C₄₀). Ambos os resíduos apresentam elevada concentração de S, N, O, Ni, V e outros elementos traço, como Cr e Mn.^{15,23,24}

O resíduo de destilação sob vácuo é utilizado para a produção de coque de petróleo e asfalto. A qualidade do coque de petróleo, por exemplo, pode ser alterada caso haja a presença destes constituintes metálicos ou S, pois pode provocar efeitos nocivos sobre os catalisadores utilizados em processos industriais, além de serem lançados para o ambiente durante a queima.^{15,19,25}

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

¹⁶ Matar, S., *Chemistry of petrochemical processes*, 2ª ed., 2000, 392 p.

¹⁹ Gary, J.H., *Petroleum Refining Technology and Economics* 4ª ed., 2001, 441 p.

²⁰ Quelhas, A.D. et al., *Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*, 1ª ed., LTC, 2012, 76 p.

²¹ Zhao, S. et al., *J. Petrol. Sci. Eng.* 41 (2004) 233-242.

²² Slavcheva, E. et al., *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 125-131.

²³ Mello, P. A. et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

²⁴ Ebdon, L. et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 939-943.

²⁵ Vassileva, C. D. et al., *Comp. Rend. De L Academie Bulgare Des Sciences* 63, 2010, pp. 129-163.

2.4 Presença de REE em petróleo e em resíduos de destilação

Como comentado anteriormente, a origem e o tipo do petróleo, bem como o grau de maturidade e migração podem estar relacionados com a concentração dos REE.^{13,15} Ademais, algumas informações também podem ser usadas em processos futuros de exploração de petróleo. Dessa maneira, torna-se possível estabelecer uma correlação entre óleo e rocha geradora, indicando processos de transformações geológicas e evolução de determinados fluidos e rochas.^{2-4,26}

Apesar da relevância na determinação de REE em petróleo foram encontrados poucos trabalhos,^{2,5,6,13,27,28} não sendo encontrados estudos sobre a determinação dos REE em resíduos de destilação (RAT e RV). No entanto, o conhecimento da concentração de REE no RAT e no RV pode ser relevante, uma vez que, pode indicar a distribuição desses elementos ao longo do processo de destilação do petróleo. Nesse sentido, torna-se necessário, também, o desenvolvimento de métodos que possibilitem a determinação desses elementos em RAT e em RV.

² Akinlua, A. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

³ Zhang, L. P. *et al.*, *Energ. Explor.* 27 (2009) 47-68.

⁴ Nakada, R. *et al.*, *Geochem.* (2010) 411-418.

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

¹³ Takeda, K. *et al.*, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

²⁶ Gottikh, R. P. *et al.*, *Dokl. Earth Sci.* 425 (2009) 325-329.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

²⁸ Yasnygina, T. A. *et al.*, *Dokl. Earth Sci.* 411 (2006) 1237-1240.

2.5 Métodos de preparo de amostras para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV

Previamente à determinação dos analitos pelas técnicas de ICP OES e ICP-MS é necessário efetuar uma etapa de preparo de amostra. A etapa de preparo pode ser considerada a mais crítica da sequência analítica, pois é nela que, comumente, ocorre a maior parte dos erros sistemáticos. Dentre as características desejáveis de um método de preparo de amostra, está a rapidez, simplicidade e a exatidão, além do uso de pequenos volumes de reagentes. Cabe-se salientar que, o método de preparo de amostra depende da natureza da amostra, do tipo e concentração do analito e da técnica de determinação.^{9-11,29}

No entanto, quando o objetivo é o desenvolvimento de um método de preparo de amostra para a digestão de petróleo, RAT e RV, problemas em virtude da heterogeneidade e inflamabilidade das amostras, bem como a volatilização de alguns analitos podem ocorrer.¹⁵ Alguns métodos de preparo das amostras são relatados na literatura, tais como: dissolução das amostras em um solvente orgânico,³⁰ digestão por via úmida com HNO₃ e H₂O₂,^{6,12} combustão iniciada por radiação micro-ondas,^{5,27} digestão por via seca,^{3,28} e bomba de combustão.²⁸

Na Tabela 1 são descritos os principais métodos encontrados na literatura, aplicados a petróleo para posterior determinação de REE.

³ Zhang, L. P. *et al.*, *Energ. Explor.* 27 (2009) 47-68.

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹⁰ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.

¹¹ Flores, É. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

¹² Pereira, J. S. F., *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

²⁸ Yasnygina, T. A. *et al.*, *Dokl. Earth Sci.* 411 (2006) 1237-1240.

²⁹ Mitra, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, 2003, 458 p.

³⁰ Duyck, C. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 57 (2002) 1979-1990.

Tabela 1. Metodologias empregadas para a digestão de petróleo e posterior determinação de REE.

Método	Preparo da amostra	Determinação	Referência
MIC	Petróleos com °API na faixa de 10,8 a 23,5 foram envolvidos em filme de polietileno e em cápsulas de policarbonato. Foram avaliadas massa de petróleo de 100 a 500 mg e 6 mL de HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora. Os resultados foram comparados com MW-UV-AD e a exatidão foi avaliada com os resultados obtidos por NAA.	USN-ICP-MS	5
MW-UV-AD	Petróleos com °API na faixa de 11,1–19,0 foram aquecidos a 60°C para pesagem e avaliadas massas de 350 a 500 mg. A digestão foi feita com 6 mL HNO ₃ (1, 3, 5, 7, 10, e 14.4 mol L ⁻¹) e 4 mL de H ₂ O ₂ (1-4 mol L ⁻¹). A exatidão foi comparada com os resultados obtidos por MAWD.	USN-ICP-MS	6
USAE	Petróleos com °API na faixa de 10,8 a 23,5 foram submetidas ao procedimento da USAE. Foram avaliados, tempo de sonicação, amplitude, solução extratora e massa de amostra. As melhores condições foram 10 mL de HNO ₃ 1,4 mol L ⁻¹ , 70% de amplitude, tempo de 5 min e 500 mg de amostra. Recuperações quantitativas não foram obtidas para a maioria dos analitos.	USN-ICP-MS	12
Bomba de combustão	1000 mg de petróleo foram digeridos em uma bomba de combustão contendo 30 bar de oxigênio. A solução absorvedora utilizada foi 5 mL de HNO ₃ 5% e H ₂ O ₂ 1%. Nesse método foi feita uma etapa de pré-concentração numa resina e o pH foi ajustado para 4. Para a eluição foi utilizado HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ .	ICP-MS	13
Via úmida com aquecimento convencional	100 mg de petróleo foram pesados em frascos de Teflon e aquecidos até 180 °C por uma semana com HNO ₃ concentrado. Após, foi adicionado H ₂ SO ₄ concentrado e feita a digestão a 230 °C, seguida da evaporação do solvente e dissolução do resíduo em HNO ₃ 2%.	ICP-MS	4
Via seca	1 a 15 g de petróleo foram digeridos com uma mistura de HNO ₃ concentrado e H ₂ O ₂ sob aquecimento em forno tipo mufla. O resíduo foi digerido em forno micro-ondas com HNO ₃ e HF concentrado.	ICP-MS	28

⁴ Nakada, R. *et al.*, *Geochem.* (2010) 411-418.

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

¹³ Takeda, K. *et al.*, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

²⁸ Yasnygina, T. A. *et al.*, *Dokl. Earth Sci.* 411 (2006) 1237-1240.

Segundo a classificação dos métodos de preparo de amostras proposta por Knapp,³¹ esses podem ser divididos em métodos de fusão, combustão e digestão por via úmida. A digestão por combustão (em sistema aberto) e a digestão por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC), bem como os métodos de digestão por via úmida serão brevemente discutidos nesse capítulo. Cabe salientar que, a MIC não está descrita na classificação proposta por Knapp uma vez que esse método foi desenvolvido por Barin,^{32,33} posteriormente, a classificação.

2.5.1 Métodos de combustão

Os métodos de combustão são eficientes para a digestão de amostras, permitindo a obtenção de mínimos teores de C residual nas soluções. A redução dos teores de C pode minimizar problemas de interferência na etapa de determinação dos analitos. Quando comparada à digestão por via úmida, a combustão apresenta a grande vantagem de utilizar apenas oxigênio como reagente e, com isso, ácidos inorgânicos concentrados são evitados reduzindo o risco de contaminação.^{10,27}

De maneira geral, após o processo de combustão, toda matéria orgânica é convertida em CO₂ e H₂O, pela ação do O₂. Além disso, os analitos são retidos em uma solução absorvedora adequada que, posteriormente, são determinados por técnicas analíticas apropriadas.^{9,10} Os métodos de combustão têm sido utilizados para a digestão de matrizes com elevado teor de C. Dentre os métodos de combustão podem ser citadas a combustão por via seca e a MIC.

2.5.1.2 Combustão por via seca

O método de combustão por via seca é baseado no aquecimento da amostra em fornos do tipo mufla, a qual pode ser considerado um dos métodos mais simples de combustão.⁹

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹⁰ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

³¹ Knapp, G., *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.

³² Barin, J. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria-RS 2003.

³³ Flores, E. M. M. *et al.*, *Ana. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

Neste procedimento, a amostra é adicionada em um cadinho, geralmente de porcelana ou platina, e aquecida em temperaturas na ordem de 450 a 500 °C dependendo da amostra. O processo de digestão resulta em um resíduo inorgânico não volátil e geralmente solúvel em ácido diluído. O resíduo oriundo da queima pode ser constituído de óxidos de metais, além de fosfatos, silicatos, sulfatos não voláteis, entre outros componentes.^{29,34}

Entretanto, a combustão por via seca em forno tipo mufla, apresenta desvantagens, como a possibilidade de contaminação e a perda dos analitos por volatilização. Devido a essas desvantagens, outros métodos de preparo de amostras são descritos na literatura, como o sistema de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio.⁹

2.5.1.3 Combustão iniciada por radiação micro-ondas

Atualmente, o método da MIC pode ser considerado uma tendência na área de preparo de amostras.¹¹ A MIC foi desenvolvida por Barin^{32,33} e tem sido aplicada para a digestão de diversas matrizes: botânicas, biológicas, petroquímicas, para posterior determinação de halogênios e metais (incluindo os REE) por diferentes técnicas analíticas.^{5,23,27,35-39} Inicialmente, no trabalho proposto pelo autor, a combustão das amostras era feita em um forno de micro-ondas doméstico com o uso de oxigênio líquido. Posteriormente, o sistema foi adaptado para um sistema comercial.³²

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹¹ Flores, É. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

²³ Mello, P. A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

²⁹ Mitra, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, 2003, 458 p.

³² Barin, J. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria-RS 2003.

³³ Flores, É. M. M. *et al.*, *Ana. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

³⁴ Oliveira, A. P. *et al.*, *Fuel* 88 (2009) 764-766.

³⁵ Moraes, D. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 62 (2007) 1065-1071.

³⁶ Mello, P. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 105 (2015) 95-102.

³⁷ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

³⁸ Silva, S. V. *et al.*, *Food Chem.* 190 (2016) 364-367.

³⁹ Oliveira, J. S. S. *et al.*, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.

Nesse sistema, um suporte de quartzo para colocação da amostra é inserido no frasco de digestão. No suporte de quartzo é colocado um papel filtro umedecido com 50 µL de uma solução de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹ (solução iniciadora de combustão). A amostra, geralmente na forma de comprimido, é colocada sobre o papel filtro contendo a solução iniciadora de combustão. Além disso, a atmosfera do frasco de digestão é preenchida com oxigênio através da válvula originalmente utilizada para alívio da pressão interna (gases gerados após a combustão).^{32,33} Em seguida, os frascos são fixados em um rotor e introduzidos na cavidade de micro-ondas. Com a incidência da radiação micro-ondas ocorre a queima da amostra e os analitos são absorvidos por uma solução absorvedora adequada. Após a ignição da amostra, uma etapa de refluxo pode ser aplicada (irradiação com micro-ondas de forma contínua por, aproximadamente, 5 min), para garantir a recuperação quantitativa dos analitos.

A MIC combina as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas com as combustões em sistemas fechados (bomba de combustão e os frascos Schöniger). Dentre as vantagens desse método, cabe destacar o uso de massas de amostra relativamente elevadas, em geral, 500 mg, uso de soluções diluídas para absorção dos analitos, elevada frequência analítica, uso de sistema fechado, além da possibilidade de aplicar uma etapa de refluxo. Essas características não são disponíveis nos sistemas de bomba de combustão e do frasco de Schöniger. Este aspecto é importante, tendo em vista que permite uma lavagem mais eficiente do suporte e das paredes do frasco de quartzo. Além disso, essas peculiaridades tornam o método da MIC uma ferramenta importante para o preparo de amostras de petróleo e resíduos de destilação visando a posterior determinação de REE.^{5,11,27,37}

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

¹¹ Flores, É. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

³² Barin, J. S., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS 2003.

³³ Flores, É. M. M. *et al.*, *Ana. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

³⁷ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

Pereira *et al.*⁴⁰ aplicaram a digestão por MIC para amostras de petróleo e posterior determinação de metais. Neste estudo, os autores efetuaram a digestão de 500 mg de petróleo e 6 mL de HNO₃ 2 mol L⁻¹ foi empregado como solução absorvedora. Recuperações da ordem 97% foram obtidas para Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Li, Mo, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V e Zn.

2.5.2 Digestão por via úmida

A digestão utilizando ácidos minerais é, comumente, empregada no preparo de amostras para a determinação elementar. Nesse método, a matéria orgânica é oxidada e os analitos são absorvidos em uma solução.^{6,9,11,40} Geralmente, na digestão por via úmida é necessário o uso de um oxidante forte (geralmente ácidos) e o HNO₃ é o mais utilizado. No entanto, outros ácidos também podem ser utilizados, como HClO₄ e H₂SO₄.⁹ Além disso, misturas de HNO₃ com HF também podem ser utilizadas para amostras com elevado teor de sílica. Essas digestões podem ser feitas utilizando sistemas abertos ou fechados, e podem envolver aquecimento convencional ou por radiação micro-ondas.^{10,11}

Os sistemas abertos são mais susceptíveis a contaminação e perdas dos analitos por volatilização.⁹ Além disso, a temperatura máxima de digestão é limitada pela temperatura de ebulição do ácido. Apesar dessas limitações, os procedimentos de digestão por via úmida em sistema aberto possuem vantagens, como a digestão de massas mais elevadas de amostra, menores custos e maior frequência analítica (quando comparados ao sistema fechado).^{9,10}

Alternativamente, a digestão da amostra pode ser feita em sistema fechado. Nesses sistemas, o tempo de digestão e o volume de ácidos podem ser reduzidos. Cabe destacar, ainda, o uso de temperaturas elevadas e baixos teores de C residual.⁹⁻

11

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹⁰ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.

¹¹ Flores, É. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

⁴⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

2.5.2.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação

Normalmente, os sistemas de digestão permitem o uso de temperaturas e pressões de 240 °C e 55 bar, respectivamente.⁴¹ Nessas condições, a massa de amostra torna-se limitada, podendo, não serem digeridas quando em grande quantidade. Assim, pode ocorrer o aumento o teor de C em solução. Como alternativa para esses problemas, recentemente, um grupo de fabricantes de equipamentos de micro-ondas desenvolveram um novo sistema que permite o uso de temperaturas e pressões na ordem de 270 °C e 160 bar, respectivamente.¹⁴ Esse sistema foi aplicado para a digestão de castanhas,⁴² fármacos,⁴³ leite em pó, fígado e rim bovino.⁴⁴ No entanto, não foram encontrados trabalhos que demonstrem a aplicabilidade desse sistema para a digestão de petróleo, RAT ou RV.

2.6 Efeito do teor de carbono e da acidez residual dos digeridos na determinação de elementos terras raras utilizando técnicas com fontes de plasma

Previamente à determinação de REE é importante levar em consideração informações acerca do teor de C em solução e da acidez residual presente nas soluções após as digestões. Dessa forma, nas determinações por ICP OES e ICP-MS, os efeitos provocados por elevadas concentrações de ácido nos digeridos são conhecidos por causar supressão na intensidade de sinal à medida que a concentração do ácido aumenta.⁴⁵ A supressão de sinal está relacionada ao efeito do ácido na formação do aerossol, no processo de transporte e modificações na estabilidade do plasma.⁴⁶⁻⁴⁸

¹⁴ Milestone, Srl UltraWAVE, Operator Manual., 2013.

⁴¹ Barclay, D. Microwave Digestion. Moves to 21st century, Today's Chemist at work, 2004.

⁴² Muller, C. C. *et al.*, *Microchem. J.* 116 (2014) 255-260.

⁴³ Muller, A. L. H. *et al.*, *Talanta* 136 (2015) 161-169.

⁴⁴ Nóbrega, J. A. *et al.*, *Talanta* 98 (2012) 272-276.

⁴⁵ Fernandez, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 217-221.

⁴⁶ Todolí, J.L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*: 54 (1999) 895-929.

⁴⁷ Canals, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 219-226.

⁴⁸ Stewart, I. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 843-854.

Na técnica de ICP-MS a supressão de sinal dos REE depende da razão m/z e do potencial de ionização dos elementos a serem determinados.⁴⁹ Além das interferências oriundas do efeito da concentração do HNO_3 , o teor de C em solução, também pode causar interferências (espectrais e não espectrais) na determinação por ICP OES e ICP-MS. As interferências não espectrais causadas pelo alto teor de C na técnica de ICP OES e na técnica de ICP-MS são devido, principalmente, às mudanças nas propriedades físico-químicas das soluções a serem determinadas, tais como: densidade, viscosidade, tensão superficial e mudanças nas condições do plasma: atomização, excitação e ionização.⁵⁰⁻⁵³ Além dessas, as interferências espectrais, tais como sobreposição de linhas de emissão de espécies moleculares ou atômicas e alterações da linha base podem afetar a determinação por ICP OES. A técnica de ICP-MS também apresenta interferências espectrais. Dentre elas, cabe destacar: interferências isobáricas (M^+), formação de íons poliatômicos (MO^+), íons de carga dupla (M^{+2}) e hidróxidos (MOH^+).^{50,54,55}

Desta forma, o presente trabalho, foi avaliado o efeito da concentração de C e da acidez residual nos digeridos, de forma a minimizar possíveis interferências na etapa de determinação de REE.

⁴⁹ Todoli, J. L. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrometry* 13 (1998) 55-62.

⁵⁰ Leclercq, A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 885 (2015) 33-56.

⁵¹ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 63 (2008) 234-243.

⁵² Agatemor, C. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 66-83.

⁵³ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 86 (2013) 42-49.

⁵⁴ Mesko, M. F. *et al.*, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁵⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 1268-1274.

2.7. Determinação de elementos terras raras

Os REE geralmente estão presentes em baixa concentração (ng g^{-1}) em petróleo, RAT e RV. Assim, são necessárias técnicas analíticas com elevada sensibilidade e com LOQs relativamente baixos. Dentre as técnicas mais empregadas para a posterior determinação de REE estão a análise por ativação neutrônica (NAA),^{8,56} e as técnicas de ICP-MS,^{5,13,57} e ICP OES^{7,8} que serão brevemente descritas a seguir.

2.7.1 Análise por ativação neutrônica

A técnica de NAA consiste em uma reação entre nêutrons e os átomos dos isótopos dos elementos que constituem a amostra. O resultado dessa reação leva a produção de radioisótopos, na qual se torna possível a obtenção de um espectro de emissão de radiação gama (γ) dos radioisótopos formados. Dessa maneira, torna-se possível a identificação dos elementos presentes na amostra e quantificação em função da taxa de emissão da radiação γ de cada radioisótopo.⁵⁸

A NAA é uma técnica considerada absoluta, não destrutiva e fornece informações quantitativas e qualitativas de vários elementos metálicos e não metálicos em diversas matrizes. Além disso, possui elevada sensibilidade e requer o mínimo pré-tratamento da amostra. Entretanto, a NAA não é uma técnica comum a muitos laboratórios, pois necessita de um reator nuclear, o que exige profissionais experientes e capacitados para trabalhar com radioatividade.^{8,58}

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁷ Bentlin, F. R. S. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 627-634.

⁸ Ardini, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18-25.

¹³ Takeda, K. *et al.*, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

⁵⁶ Kulkarni, P. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 247-259.

⁵⁷ Dressler, V. L. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* 266 (2007) 25-33.

⁵⁸ Orvini, E. *et al.*, *Microchem. J.* 59 (1998) 160-172.

2.7.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP-MS é amplamente utilizada para a determinação de metais,^{40,43} (REE),^{5,6} não metais,²⁷ e halogênios^{38,55} presentes em baixa concentração em uma variedade de matrizes devido a capacidade multielementar e baixos limites de detecção.^{59,60}

A determinação de REE pode ser considerada um desafio, principalmente, devido aos problemas relacionados a interferências, tais como: *i*) interferências poliatômicas, devido a formação de óxidos e a presença de Ba, *ii*) acidez residual como resultado da concentração do ácido utilizado na etapa de preparo de amostra e *iii*) efeito do teor de C presente nos digeridos.^{50,52,53,61,62}

Dessa forma, é desejável que os métodos de preparo de amostra utilizados sejam eficientes na eliminação da matriz orgânica, com baixos teores de C em solução. O C pode ocasionar problemas relacionados às interferências espectrais e não espectrais na determinação por ICP-MS.⁶³ Dentre as principais interferências, cabe destacar, a formação de íons poliatômicos^{45,64} e a mudança nas condições de excitação de alguns elementos.^{50,57,60}

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

²⁷ Mello, P. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15-36.

³⁸ Silva, S. V. *et al.*, *Food Chem.* 190 (2016) 364-367.

⁴⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

⁴³ Muller, A. L. H. *et al.*, *Talanta* 136 (2015) 161-169.

⁴⁵ Fernandez, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 217-221.

⁵⁰ Leclercq, A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 885 (2015) 33-56.

⁵² Agatemor, C. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 66-83.

⁵³ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 86 (2013) 42-49.

⁵⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 1268-1274.

⁵⁷ Dressler, V. L. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* 266 (2007) 25-33.

⁵⁹ Herbert, C. G., Johnstone, R. A. W., *Mass Spectrometry Basics*, London, 2002, 169 p.

⁶⁰ Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry*, Germany, 2007, 514 p.

⁶¹ Allain, P. *et al.*, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.

⁶² Soïn, A. *et al.*, *Int. J. Spectros.* 2012 (2012) 5.

⁶³ Evans, E. H. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993) 1-18.

⁶⁴ Thomas W. *et al.*, *Atom. Spectros.* 19 (1998) 150-155.

2.7.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Contrariamente à técnica de ICP-MS, a ICP OES tem sido menos aplicada para determinação de REE. Segundo alguns autores, problemas de interferência como, a sobreposição das linhas espectrais atômicas (296,722; 296,483 e 424,662 nm) e iônicas (232,368, 232,715, 232,486 e 232,832 nm) do C podem afetar a determinação dos REE.^{7,8} Além dessas interferências, o efeito do C também, pode causar alterações nas condições de nebulização, atomização, ionização e excitação dos analitos durante a etapa de determinação.^{51,53,65} Por outro lado, alguns autores abordam que, durante a determinação de REE por ICP OES em amostras ambientais (sedimentos, água e cinzas de carvão), não foram observadas interferências durante a determinação.⁷

Os efeitos do aumento da concentração de ácido^{45,46,48,49} e do teor de C⁵¹ em solução nos digeridos, após os métodos de preparo de amostra pode afetar, também, a determinação de REE por ICP OES, assim como por ICP-MS. Dessa maneira, no presente trabalho foi avaliada a determinação dos REE, com o auxílio de um nebulizador ultrassônico (USN), verificando os fatores que afetam a determinação desses elementos. Com o uso de micronebulizadores ou nebulizadores⁵⁷ com sistema de dessolvatação^{7,47} essas interferências podem ser minimizadas. A introdução de amostras líquidas no espectrômetro de massa é a forma mais comum.^{9,60} Os nebulizadores pneumáticos e o USN são as formas mais usadas, para a introdução de amostras no espectrômetro óptico e no espectrômetro de massa, ambos com plasma indutivamente acoplado.⁶⁵ Dentre os nebulizadores pneumáticos, cabe destacar o nebulizador concêntrico (mais utilizado) e do tipo crossflow.⁶⁵

⁷ Bentlin, F. R. S. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 627-634.

⁸ Ardini, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18-25.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

⁴⁵ Fernandez, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 217-221.

⁴⁶ Todolí, J.L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*: 54 (1999) 895-929.

⁴⁷ Canals, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 219-226.

⁴⁸ Stewart, I. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 843-854.

⁴⁹ Todoli, J. L. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrometry* 13 (1998) 55-62.

⁵¹ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 63 (2008) 234-243.

⁵³ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 86 (2013) 42-49.

⁵⁷ Dressler, V. L. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* 266 (2007) 25-33.

⁶⁰ Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry*, Germany, 2007, 514 p.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

2.8 Nebulizadores ultrassônicos

Na literatura, a maioria dos trabalhos empregando a técnica de ICP-MS, utilizam o USN para a determinação de REE.^{5,6,8,66} Nesse sistema, a amostra é bombeada através de um capilar até um cristal piezoelétrico (operando em frequências de 0,2 a 10 MHz). A grande vantagem desse sistema, é que a amostra líquida ao entrar em contato com as ondas de ultrassom produzidas pelo cristal piezoelétrico, quebram-se em gotículas menores formando um aerossol.^{59,65,67}

Como vantagens do uso do USN, destacam-se a maior eficiência (cerca de 20% a mais de amostra é introduzida no espectrômetro de massa quando comparada com os nebulizadores pneumáticos) melhorando o limite de quantificação (LOQs), eliminando grande parte do solvente.⁵⁹ No caso dos REE, a formação de óxidos é reduzida de duas a três ordens de magnitudes usando o USN.^{62,65}

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

⁸ Ardini, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18-25.

⁵⁹ Herbert, C. G., Johnstone, R. A. W., *Mass Spectrometry Basics*, London, 2002, 169 p.

⁶² Soin, A. *et al.*, *Int. J. Spectros.* 2012 (2012) 5.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

⁶⁶ Hernández G. *et al.*, *Talanta* 68 (2005) 47-53.

⁶⁷ Nolte, J., *ICP Emission Spectrometry*, Alemanha, 2002, 267 p.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como, os procedimentos empregados para o preparo das amostras de petróleo, RAT e RV.

É apresentada, também, uma descrição dos sistemas de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD e MAWD-SRC), assim como a descrição dos procedimentos de digestão por MIC que foi utilizada como método de comparação para o método proposto. Ainda, serão descritos os estudos para as otimizações das condições operacionais da técnica de ICP OES e o estudo do efeito do ácido nítrico para a técnica de ICP-MS.

Finalmente, é descrita a aplicação do procedimento desenvolvido para a posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS.

3.1 Instrumentação

3.1.1 Métodos de preparo de amostras

No presente trabalho, foram avaliados três métodos de preparo de amostra para o tratamento de petróleo, RAT e RV visando a posterior determinação de REE. Os métodos de preparo de amostra avaliados foram: *i*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) em sistema MultiWave[®], *ii*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) em sistema UltraWave[®] e *iii*) combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC). Cabe destacar que a MIC foi utilizada como método de referência para os demais métodos avaliados.

Para a digestão das amostras por MIC e por MAWD foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo *MultiWave 3000*[®] Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria). Esse sistema possui capacidade máxima de 8 frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. Esse forno de micro-ondas possui condições máximas de temperatura, potência e pressão recomendadas pelo fabricante de 280 °C, 1400 W e 80 bar, respectivamente. Adicionalmente, esse sistema possui sensores de temperatura e pressão, os quais permitem o controle desses parâmetros em tempo real durante a etapa de aquecimento. Nesses procedimentos avaliados (MIC e MAWD) foram utilizados frascos de quartzo. Para o procedimento de digestão por MIC foi utilizado um suporte de quartzo para a introdução da amostra no interior do frasco de digestão. Esses suportes foram confeccionados no Laboratório de Hialotecnica da UFSM. O forno de micro-ondas, assim como o rotor equipado com os frascos de quartzo estão mostrados na Figura 1.

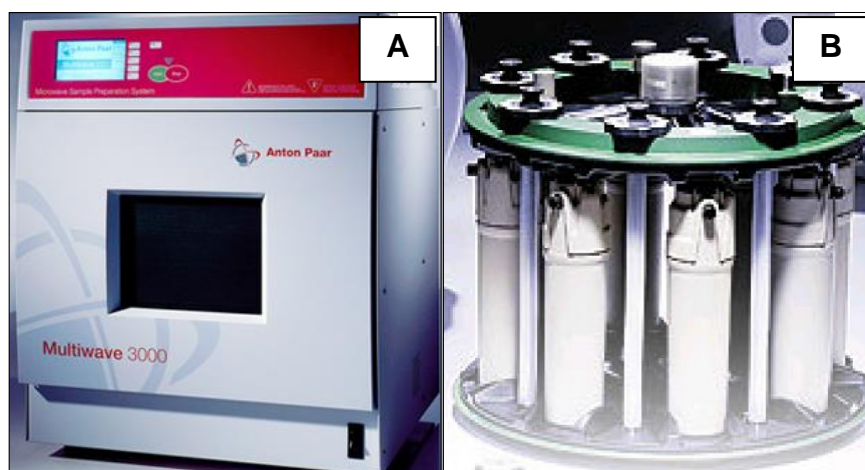


Figura 1. A) Forno de micro-ondas comercial *MultiWave 3000*⁶⁸ e B) rotor equipado com 8 frascos de quartzo utilizado para a digestão das amostras.⁶⁸

Para a digestão de petróleo, RAT e RV pelo método da MAWD-SRC foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo *UltraWave*[®] Single Reaction Chamber, Milestone, Itália) equipado com rotor de capacidade máxima para 5 frascos de quartzo, com volume interno de 40 mL cada. O forno de micro-ondas é equipado com sensores de pressão e temperatura que permitem acompanhar a potência irradiada no decorrer de cada digestão. A pressão, temperatura e potência máximas recomendadas pelo fabricante são de 160 bar, 270 °C e 1500 W, respectivamente. Para o resfriamento dos frascos, após o término do programa de digestão, o forno de micro-ondas *UltraWave*[®] utiliza um sistema de passagem forçada de ar. Na Figura 2 é possível observar o equipamento utilizado na MAWD-SRC.

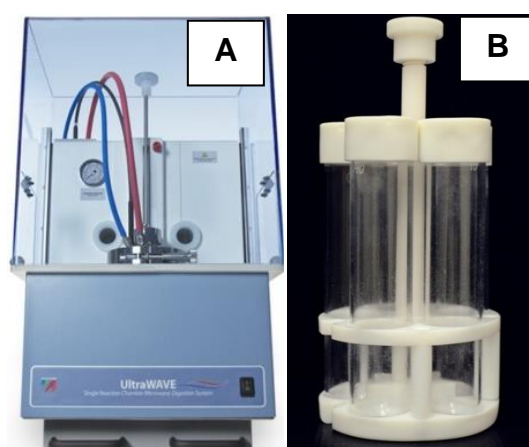


Figura 2. A) Forno de micro-ondas comercial *UltraWave*[®] e B) rotor equipado com 5 frascos de quartzo utilizado para a digestão das amostras.¹⁴

¹⁴ Milestone, Srl *UltraWAVE*, Operator Manual., 2013.

⁶⁸ Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, 2003.

A avaliação da eficiência de digestão dos métodos de preparo de amostra propostos (MIC, MAWD e MAWD-SRC) foi feita através da determinação do teor de C e da acidez residual nas soluções obtidas nos diferentes métodos de digestão.

A determinação da acidez residual foi feita por titulação em meio aquoso utilizando um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm Herisau, Suíça,) equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm), uma bureta de 20 mL (modelo Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de pH de vidro combinado para meio aquoso (modelo 6.0262.100 LL electrode Plus, Metrohm).

3.1.2 Determinação de elementos terras raras por ICP-MS

Para a determinação de REE foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo ELAN DRC II, Perkin Elmer SCIEX, EUA) equipado com uma tocha contendo um tubo injetor de quartzo com 2 mm d.i. e nebulizador ultrassônico (modelo U600AT⁺, CETAC Technologies, EUA). O plasma foi gerado a partir de argônio com 99,998% de pureza (White Martins, Brasil). A avaliação dos parâmetros instrumentais foi feita utilizando uma solução contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de In e La e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ba. Dessa forma, as intensidades dos sinais para $^{115}\text{In}^+$, $^{139}\text{La}^+$ e $^{155}\text{LaO}^+$ e $^{138}\text{Ba}^+$ e $^{138}\text{Ba}^{++}$ foram monitoradas para verificação da sensibilidade do equipamento, formação de óxidos e íons de carga dupla. As condições experimentais do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado para posterior determinação de REE foi previamente estudada e otimizada por Pereira.¹² Dessa forma, as condições que apresentaram os melhores resultados foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho e podem ser observadas na Tabela 2.

Adicionalmente, foi feito um estudo do efeito da concentração de HNO_3 na determinação de REE na técnica de USN-ICP-MS. Para isso, foi preparada uma solução de referência contendo todos os analitos na concentração de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35% (v/v). Essa solução foi preparada a partir da diluição de uma solução multielementar contendo todos os analitos na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% (v/v).

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

Além desse estudo, soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RV usando 8 mL de HNO₃, 8 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂, 8 mL de HNO₃ + 5 mL de H₂O₂, 10 mL de HNO₃ + 3 mL de H₂O₂ e 10 mL de HNO₃ + 5 mL de H₂O₂, no método da MAWD-SRC, com acidez residual aproximada de 10, 15, 20, 25 e 30%, respectivamente, foram também, avaliadas quanto a possíveis interferências oriundas da concentração de HNO₃. Todas as digestões foram feitas com HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e H₂O₂ 50%.

3.1.3 Determinação de elementos terras raras por ICP OES

A determinação de REE também foi feita por ICP OES (modelo Optima 4300 DV, PerkinElmer, EUA) equipado com tocha de quartzo (modelo Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Austrália) e com tubo injetor de 2,5 mm d.i. Esse equipamento também foi utilizado para determinação do teor de C após os procedimentos de digestão. O plasma foi gerado a partir de argônio com pureza de 99,998% (White Martins, Brasil).

Nessa técnica, foram avaliados três diferentes sistemas de nebulização (Figura 3): *i*) nebulizador pneumático concêntrico (Meinhard[®], tipo A, modelo TQ-30-A3, Meinhard, EUA) com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália), *ii*) nebulizador GemCone[®] com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália) e *iii*) nebulizador ultrassônico equipado com sistema de dessolvatação (modelo U600AT+, CETAC Technologies, EUA). As condições utilizadas para a determinação de REE por ICP OES estão mostradas na Tabela 2.

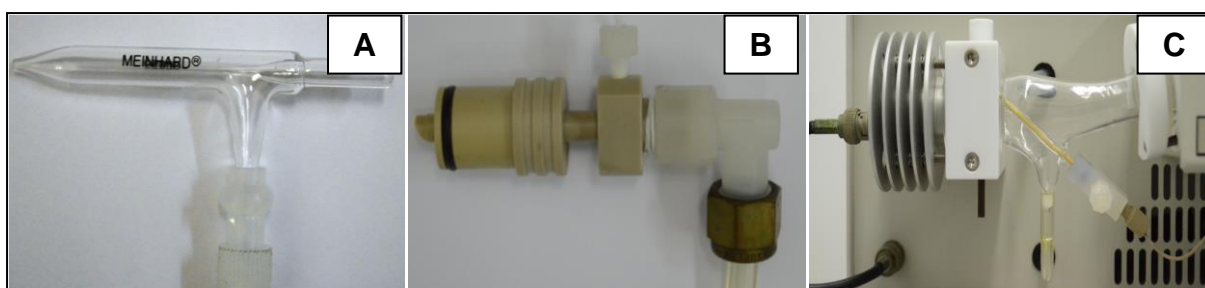


Figura 3. A) Nebulizador concêntrico, B) nebulizador GemCone[®] e C) nebulizador ultrassônico.

Tabela 2. Parâmetros operacionais para a determinação de REE por USN-ICP-MS e USN-ICP OES.

Parâmetro	ICP-MS	ICP OES
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1300	1300
Vazão do gás principal (L min ⁻¹)	15	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,2	0,2
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,00	0,7
Cones (amostragem e skimmer)	Pt	-
Nebulizador	USN	USN
Temperatura de aquecimento do nebulizador	140 °C	140 °C
Temperatura de resfriamento do nebulizador	-5 °C	10 °C
	Isótopo <i>m/z</i>	Comprimento de onda* (nm)
		Ce (418,660), Dy (353,170),
	¹⁴⁰ Ce, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁷ Er,	Er (349,910), Eu (412,970),
	¹⁵³ Eu, ¹⁶⁰ Gd,	Gd (342,247), Ho (345,600),
	¹⁶⁵ Ho, ¹³⁹ La, ¹⁷⁵ Lu,	La (408,672), Lu (261,542),
	¹⁴⁶ Nd, ¹⁴¹ Pr,	Nd (406,109), Pr (390,844),
	¹⁵² Sm, ¹⁵⁹ Tb,	Sm (359,260), Tb (350,917),
	⁶⁹ Tm, ⁸⁹ Y e ¹⁷² Yb	Tm (346,220), Y (371,029),
		Yb (369,419) e C (193,091)

*Todos os comprimentos de onda dos REE são devido a transições iônicas.

3.1.4 Outros equipamentos

No desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados outros equipamentos, tais como: balança digital com resolução de 0,0001 g e capacidade para 220 g (modelo AY 220, Shimadzu, Japão), estufa com circulação de ar (modelo 400/2ND, ar Nova Ética, Brasil), capela de fluxo laminar (CFLH12, Veco do Brasil, Brasil). Para a descontaminação de diversos materiais, foi utilizado um banho de ultrassom multifrequência (modelo Transsonic TI-H-5, Elma, Alemanha) com potência efetiva de 100 W e frequência de 25/45 kHz.

3.2 Reagentes e materiais

Todas as soluções de referência e demais soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q® (Millipore, EUA), com resistividade de 18,2 MΩ cm. O HNO₃ (Vetec, Brasil), utilizado para a digestão das amostras e para o preparo das soluções de calibração (HNO₃ 65%), foi destilado em um sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR® 2.01E, Milestone, Itália). Para a descontaminação dos materiais utilizados em todos os procedimentos foi usado HNO₃ PA 65% (Vetec, Brasil). Peróxido de hidrogênio 50% (Merck, Alemanha) também foi utilizado nos métodos de MAWD e MAWD-SRC.

As soluções de calibração para a determinação de REE por ICP-MS (0,01 a 10 µg L⁻¹) e por ICP OES (0,05 a 10 µg L⁻¹) foram preparadas a partir de uma solução estoque contendo esses elementos na concentração de 250 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v). A solução estoque foi preparada a partir de uma solução multielementar (Multi-ElementSolution 1, CLMS-1, SpexCertiprep Inc.) contendo 10 mg L⁻¹ de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb em HNO₃ 5% (v/v).

As soluções de referência contendo C (5 a 10000 mg L⁻¹) foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico (Vetec, Brasil) em água. Foi feita a adição de ítrio (1 mg L⁻¹) como padrão interno nas soluções de referência e nas amostras.

Para o estudo do efeito da concentração de Na, foram preparadas soluções de referência contendo Na (5 a 1500 mg L⁻¹). Essas soluções foram preparadas a partir da dissolução de cloreto de sódio (Synth, Brasil) em água.

Nos métodos da MAWD e da MAWD-SRC foi utilizado HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ para digestão das amostras. Em adição, H₂O₂ 50% (Vetec, Brasil) foi utilizado como auxiliar de digestão, juntamente, com HNO₃ 14,4 mol L⁻¹.

Para a caracterização preliminar das amostras avaliadas neste trabalho (petróleo, RAT e RV) foi feita a determinação de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, V e S utilizando a técnica de ICP OES. Para isto, foram preparadas soluções de referência (5 a 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v)) a partir da diluição de uma solução multielementar (SCP33 MS PlasmaCAL, Canadá) contendo 10 mg L⁻¹ dos elementos. As soluções de referência de enxofre foram preparadas a partir da dissolução de uma solução estoque a 1000 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v) (Spex Certiprep, EUA), na faixa de concentração de 50 a 10000 µg L⁻¹.

Nas técnicas de ICP OES e ICP-MS o plasma foi gerado com o uso de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil) que também, foi utilizado como gás de nebulização e gás auxiliar.

No método de digestão por MIC, foi utilizado 50 μL de uma solução NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , preparada a partir da dissolução do reagente sólido (Merck, Alemanha) em água. Esta solução, juntamente com discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (90 mm de diâmetro, n° 5891, Schleicher&Schüll, Alemanha), foi utilizada para auxiliar no processo de combustão. A pressurização dos frascos foi feita com oxigênio de pureza de 99,6% (White Martins, Brasil). Foi utilizado HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora. Essa solução foi preparada a partir da diluição de HNO_3 14,4 mol L^{-1} em água.

Para o procedimento da MIC, as amostras de petróleo, RAT e de RV, foram envolvidas em filme de polietileno - PE (espessura de 0,02 mm, $15 \pm 0,3$ mg) para a confecção dos invólucros. O polietileno foi previamente descontaminado com HNO_3 10% (v/v) e, posteriormente, em banho de ultrassom por 30 min (25 kHz). Em seguida, os materiais foram lavados com água e secos em capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil).

3.3 Amostras

Para o desenvolvimento desse trabalho foram selecionadas três amostras de petróleo, as quais foram nomeadas “A”, “B” e “C” e com $^\circ\text{API}$ de 11,1; 10,8 e 21,8, respectivamente. Além das amostras de petróleo, também foram selecionadas duas outras amostras de resíduos de destilação do petróleo (RAT e RV). Cabe destacar que o RAT nem o RV são oriundos de algum dos petróleos avaliados neste trabalho.

Essas amostras foram fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleos, do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS.

3.3.1 Caracterização das amostras de petróleo, RAT e de RV

Primeiramente, foi feita a determinação de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, V e S nas amostras de petróleo, RAT e de RV. Inicialmente, as amostras foram aquecidas em estufa por 20 min (80 °C para petróleo e 130 °C para RAT e RV).

Para a determinação de metais e de S, 500 mg de petróleo, RAT e RV, foram pesados e colocados no interior dos frascos de quartzo e, posteriormente, foi feita a adição de 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e submetidas a digestão por MAWD. Os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos à irradiação micro-ondas. O programa de irradiação utilizado foi: 400 W por 10 min (rampa de 10 min), 1000 W por 10 min (rampa de 10 min) e 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Os limites de temperatura e pressão utilizados foram de 280 °C e 80 bar, respectivamente. A taxa máxima do aumento de pressão utilizada foi de 0,8 bar s⁻¹.

Após o procedimento de digestão, as amostras foram transferidas para frascos volumétricos de 25 mL e aferidas com água. A determinação de metais e de S foi feita por ICP OES.

3.3.2 Determinação de elementos terras raras em petróleo, RAT e RV após MIC

A digestão por MIC foi feita com base em trabalhos descritos na literatura para a digestão de petróleo, RAT e RV, onde foi utilizado solução de HNO₃ diluído (3 mol L⁻¹).^{5,23}

No presente trabalho, foi feito um estudo referente à massa máxima de amostra que poderia ser digerida com segurança nesse método. Para isso, massa de 100 a 450 mg do petróleo “A”, RAT e RV foram envolvidas em filme de polietileno e, então, submetidas ao procedimento da MIC. Esse estudo não foi feito com o petróleo “B”, em virtude que essa amostra possui °API de 10,8, o qual é semelhante ao petróleo “A” (°API de 11,1). Dessa maneira, seria esperado um comportamento de combustão semelhante nessas amostras.

⁵ Pereira, J. S. F. et al., *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

²³ Mello, P. A. et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

Para a formação dos invólucros, um filme de PE (dimensões de 5 x 5 cm) foi posicionado em cima de uma placa de politetrafluoretileno (PTFE) contendo lacunas de aproximadamente 1 cm de profundidade e 1 cm de diâmetro. Posteriormente, o filme de PE foi pressionado para baixo com o auxílio de um bastão de PTFE para formar uma pequena cavidade. A cavidade foi preenchida com cerca de 350 mg (petróleo “C”) e 400 mg das demais amostras (petróleos “A” e “B”, RAT e RV). As amostras foram previamente aquecidas (80 °C para as amostras de petróleo e 130 °C para RAT e RV durante 20 min). Após a homogeneização, as amostras foram transferidas para a cavidade formada, fechadas e seladas com o uso de uma resistência elétrica.

No caso do RAT e do RV, após aquecimento, uma quantidade de amostra foi colocada sobre a superfície de um papel manteiga (utilizado para pesagem das amostras). Em seguida, as amostras foram colocadas em um dessecador por aproximadamente 10 min para resfriamento. Após, com o auxílio de uma espátula as amostras foram cominuídas e colocadas em um recipiente adequado. Na Figura 4 é possível observar as etapas envolvidas para a formação dos invólucros:

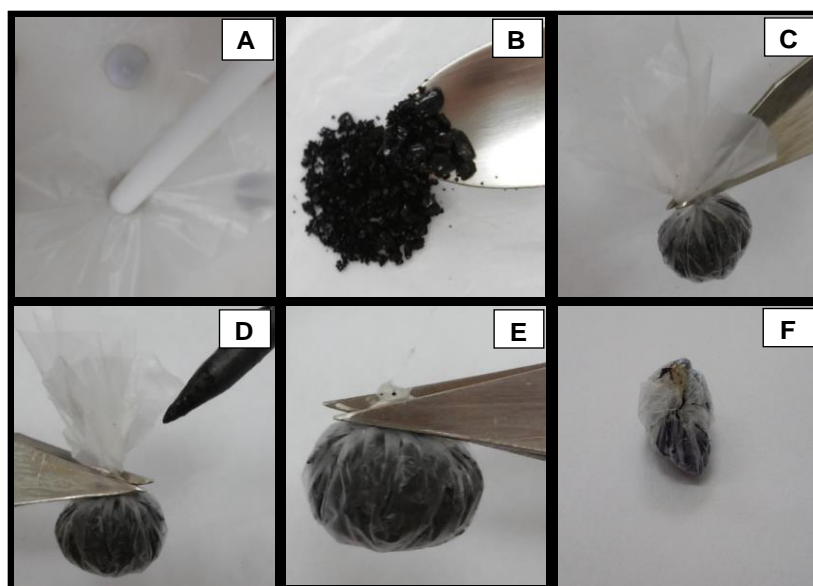


Figura 4. Preparo do invólucro com filme de polietileno: A) colocação de um filme de PE sobre uma placa de PTFE, B) amostra posicionada sobre a cavidade de PE previamente formada, C) adaptação da amostra (RV, RAT ou petróleo) ao filme de PE, D) fechamento do invólucro com auxílio de uma pinça, E) posterior selagem por aquecimento utilizando uma resistência elétrica e F) invólucro de petróleo formado.

Posteriormente, a amostra foi posicionada sobre a base de um suporte de quartzo, contendo dois discos de papel filtro umedecidos com 50 μL de uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Após essa etapa, o suporte de quartzo contendo a amostra foi inserido no interior do frasco de quartzo, contendo 6 mL de uma solução de HNO_3 3 mol L^{-1} , usada como solução absorvedora. Cabe destacar que, a solução absorvedora foi escolhida com base em um trabalho prévio.⁵ Segundo os autores, utilizando solução de HNO_3 3 mol L^{-1} , não foram observadas perdas por volatilização de REE.⁵ Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e pressurizados por 60 s com 20 bar de O_2 . Posteriormente, o rotor com os frascos foi colocado na cavidade do forno de micro-ondas. O programa de irradiação utilizado está demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MIC.

Etapa	Potência, W	Tempo de permanência, min	Nível do sistema de exaustão
1	1400	5	1
2*	0	20	2

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s^{-1} , temperatura e pressão máxima: 280 °C e 80 bar.
*etapa de resfriamento.

Após o término do programa de irradiação e resfriamento dos frascos, o conjunto foi retirado do forno de micro-ondas e a válvula de alívio dos gases foi aberta. As soluções obtidas foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água. Para a descontaminação dos suportes e dos frascos de quartzo, foi adicionado 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} no interior dos frascos e os mesmos foram irradiados no mesmo forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos de 20 min de resfriamento (0 W). Após a descontaminação, os frascos e os suportes foram lavados com água e secos com ar comprimido.

⁵ Pereira, J. S. F. et al., *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

3.4 Métodos de preparo de amostras avaliados para posterior determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV

Neste trabalho, outros dois métodos de preparo de amostras também foram investigados para a posterior determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV. Os métodos avaliados foram: *i)* MAWD e *ii)* MAWD-SRC. Cabe destacar que a MIC, descrita anteriormente no *item 3.3.2 (Materiais e Métodos)* foi utilizada como método de referência para os demais métodos avaliados. Os procedimentos utilizados para cada método serão descritos a seguir.

3.4.1 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®

A digestão das amostras de petróleo, RAT e RV no método da MAWD foi feita em frascos de quartzo utilizando um forno de micro-ondas em sistema fechado. Nesse método de preparo de amostra, foram avaliadas massas de 250 e 500 mg de petróleo "A", RAT e RV. As amostras foram pesadas diretamente no interior dos frascos de quartzo e foi feita a adição de 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ sobre as mesmas. Nesse método, foi avaliada, também, a ação do H₂O₂ 50% na digestão para posterior determinação de REE. Para isso, foi feita a adição de 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ sobre o petróleo, RAT ou RV.

O programa de irradiação na digestão das amostras por MAWD utilizado foi baseado em estudo anterior⁶⁹ e pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível do sistema de exaustão
1	400	10	10	1
1	1400	10	10	1
2*	0	0	20	2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima 280 °C, pressão máxima 80 bar, *etapa de resfriamento.

⁶⁹ Pereira, J. S. F. et al., *Spectrochim. Acta B.* 64 (2009) 554-558.

Após o término das etapas de irradiação por micro-ondas e resfriamento, as soluções obtidas foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água. Os frascos de quartzo utilizados na digestão por MAWD foram descontaminados através da adição de 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e irradiados em forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos por 20 min de resfriamento (0 W).

3.4.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação em sistema UltraWave®

O método de digestão por MAWD-SRC foi aplicado para as amostras de petróleo (“A”, “B” e “C”) e para RAT e RV. A digestão foi efetuada em frascos de quartzo no sistema UltraWave®. Assim, massas de 250, 500, 750 e 1000 mg de todas as amostras foram pesadas diretamente no interior dos frascos e, posteriormente, foi feita a adição de 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} sobre as mesmas. A eficiência de digestão de petróleo, RAT e RV, também, foi feita utilizando 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50% como solução digestora. Posteriormente, o copo reacional foi colocado na cavidade do forno de micro-ondas e os frascos foram fechados e, ambos, inseridos na cavidade do equipamento. Em seguida, o sistema foi pressurizado até 40 bar com argônio.

O copo reacional de PTFE foi previamente preenchido com uma solução composta por 120 mL de água ultrapura, 5 mL de H_2O_2 50% e 2 mL de H_2SO_4 17,8 mol L^{-1} conforme recomendações do fabricante.¹⁴ Contudo, durante os experimentos foi observado a projeção de algumas amostras e, por isso, alguns estudos foram feitos para avaliar o efeito dessa mistura na digestão das amostras.

Inicialmente, 750 mg do petróleo “A” foram digeridos no sistema UltraWave® com a adição de 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} . Nessa condição, três diferentes misturas para o preenchimento do copo reacional foram avaliadas: *i*) 120 mL de água, 5 mL de H_2O_2 50% e 2 mL de H_2SO_4 17,8 mol L^{-1} , *ii*) 120 mL de água e 5 mL de H_2O_2 50% e *iii*) 120 mL de água, 5 mL de H_2O_2 50% e 2 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} .

¹⁴ Milestone, Srl UltraWAVE, Operator Manual., 2013.

Além do estudo da solução de preenchimento do copo reacional, foram avaliados os seguintes parâmetros: *i*) temperatura de 200, 225, 250 e 270 °C, *ii*) tempo de 5, 10, 15 e 20 min de permanência na temperatura de 270°C, *iii*) volume de 6, 8 e 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e *iv*) volume de 1, 3 e 5 mL de H₂O₂ 50% avaliados, juntamente, com 8 e 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Na Figura 5 é possível observar as etapas envolvidas para o procedimento da MAWD-SRC.

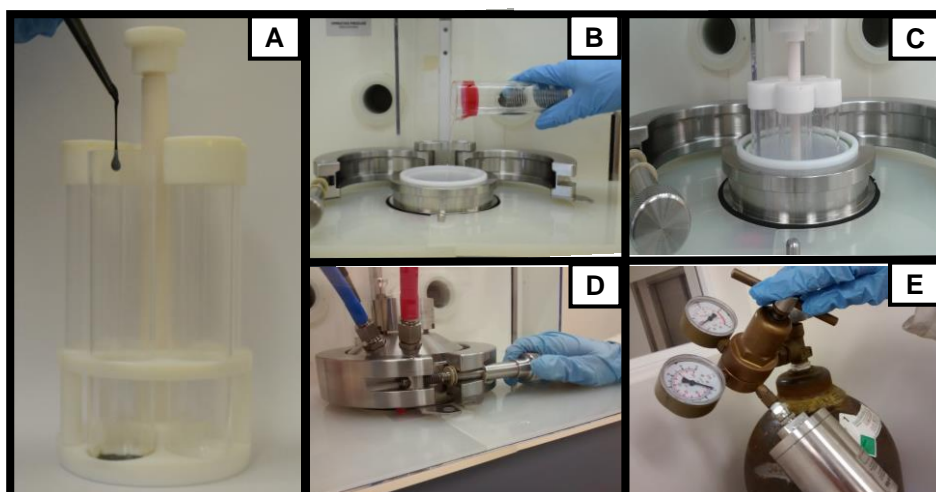


Figura 5. Preparo do sistema UltraWave® para digestão de petróleo, RAT e RV. A) Pesagem de petróleo nos frascos de quartzo, B) introdução da solução de preenchimento do copo reacional, C) inserção do rotor com 5 frascos de quartzo automaticamente no interior da cavidade, D) fechamento manual do grampo metálico e E) pressurização com Ar_(g) até 40 bar.

O programa de irradiação utilizado nesse método foi simulado para equivaler ao mesmo tempo do programa de irradiação utilizado na MAWD. Assim, é possível estabelecer uma comparação entre os dois sistemas. O programa de irradiação utilizado na digestão por MAWD-SRC pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado para a digestão de petróleo, RAT e RV por MAWD-SRC.

Etapa	Temperatura °C,	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível do sistema de exaustão
1	80	10	10	1
1	T	10	10	1
2*	45	0	40	2

Temperatura máxima 270 °C, pressão máxima 160 bar, *etapa de resfriamento. T= temperatura de 200, 225, 250 ou 270 °C.

A temperatura mínima e a taxa para despressurização foram de 45 °C e 2 bar min⁻¹, respectivamente. Após o término das etapas de aquecimento, resfriamento e despressurização, o rotor foi retirado da cavidade do forno. As soluções obtidas foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água. Os frascos utilizados na digestão por MAWD-SRC foram descontaminados através da adição de 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e aquecimento em forno de micro-ondas (260 °C com rampa de 10 min e 20 min de permanência nessa temperatura) seguidos de 40 min de resfriamento.

3.5 Determinação do teor de carbono e acidez residual

A concentração de C presente nas soluções obtidas após MIC, MAWD e MAWD-SRC foi determinada por ICP OES. As amostras foram diluídas em HNO₃ 5% e 10 µL de uma solução contendo 1 mg L⁻¹ de Y foi adicionada como padrão interno.

Previamente à etapa de determinação, as soluções foram purgadas com argônio por 2 min para eliminação dos gases dissolvidos. Esse procedimento foi efetuado previamente à leitura dos padrões e das amostras.

Para a determinação da acidez residual nas soluções obtidas após MIC, MAWD e MAWD-SRC, aproximadamente 100 mg das soluções resultantes da digestão foram diluídas com 20 mL de água, em frascos de vidro, e titulada com uma solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ previamente padronizada com biftalato de potássio.

3.6 Avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP OES para a determinação de elementos terras raras

Para a avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP OES para posterior determinação de REE, foram estudados três nebulizadores: *i*) concêntrico, *ii*) GemCone[®] e *iii*) USN com sistema de dessolvatação. Essa avaliação foi feita a partir do preparo de uma solução multielementar 1 µg L⁻¹ (CLMS-1) em HNO₃ 5% (v/v) contendo os analitos.

A intensidade do sinal dos analitos (na vista axial e radial) foi avaliada variando as seguintes condições: *i*) vazão do gás de nebulização de 0,7 a 1,2 L min⁻¹ (com incrementos de 0,5 L min⁻¹), *ii*) potência do plasma de 900 a 1400 W (com incrementos de 50 W) e *iii*) vazão da bomba de 1,0 a 3,0 mL min⁻¹ (com incrementos de 0,1 mL min⁻¹). Nessas condições, as linhas de emissão avaliadas (em nm) foram: Ce (413,764

e 418,660), Dy (353,170), Er (349,910 e 337,271), Eu (412,970 e 381,967), Gd (342,247 e 336,223), Ho (345,600 e 339,898), La (408,672 e 379,478), Lu (261,542 e 291,139), Nd (430,358, 401,225 e 406,109), Pr (390,844 e 414,311), Sm (359,260 e 442,434), Tb (350,917 e 384,873), Tm (313,126 e 346,220), Y (371,029 e 324,227) e Yb (328,937 e 369,419 nm).

Quando foi utilizado o nebulizador USN, as temperaturas de aquecimento e resfriamento também foram avaliadas. A avaliação da temperatura de aquecimento foi feita na faixa de 120 a 160 °C com incrementos de 10 °C e a temperatura de resfriamento foi feita na faixa de -15 a 10 °C com incrementos de 5 °C. As otimizações foram feitas a partir do preparo de uma solução multielementar 1 µg L⁻¹(CLMS-1) em HNO₃ 5% (v/v) contendo todos os analitos.

3.6.1 Avaliação de possíveis interferentes na determinação de elementos terras raras por ICP OES

O efeito da presença de C e Na na determinação de REE por ICP OES foi estudado. Esse estudo foi feito utilizando o USN, uma vez que, esse nebulizador mostrou-se ser o mais apropriado para as determinações de REE por ICP OES. A avaliação do efeito da concentração de C na determinação de REE por ICP OES foi efetuada a partir do preparo de soluções de referência contendo 1 µg L⁻¹ dos REE e, posteriormente, foi feita a adição de soluções contendo C nas seguintes concentrações: 50, 100, 200, 250, 350, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L⁻¹ de C em HNO₃ 5% (v/v).

A avaliação do efeito da concentração de Na nas soluções para a determinação de REE por ICP OES foi efetuado de forma semelhante ao descrito anteriormente para o estudo do efeito da concentração de C. Soluções de referência de 1 µg L⁻¹ contendo os REE foram preparadas com adição de soluções contendo Na nas seguintes concentrações: 5, 15, 40, 100, 200, 600, 1000 e 1500 mg L⁻¹ de Na em HNO₃ 5% (v/v).

No fluxograma da Figura 6, é possível observar um resumo dos parâmetros experimentais avaliados em cada método de preparo de amostra, bem como as condições operacionais das técnicas de USN-ICP OES e USN-ICP-MS.

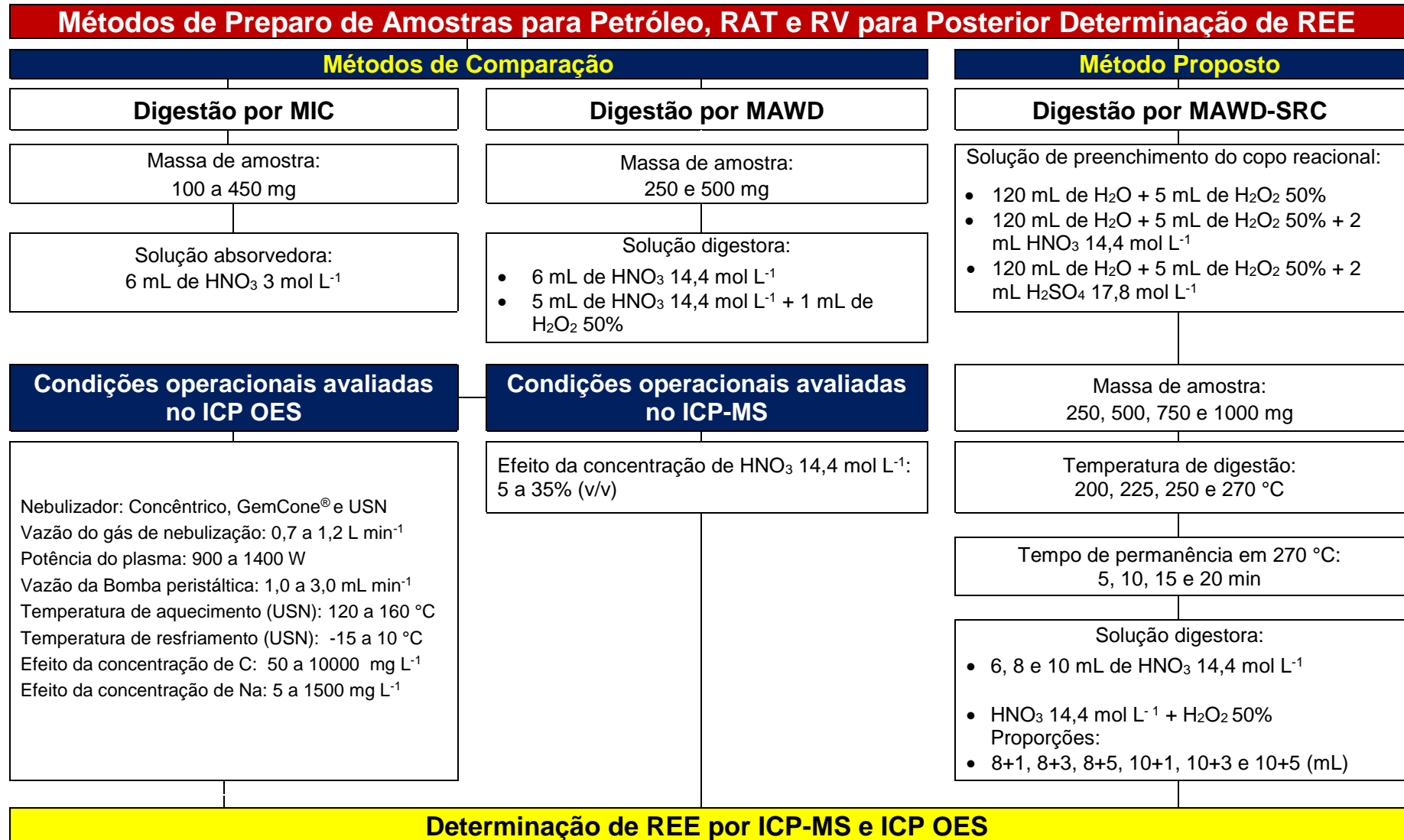


Figura 6. Fluxograma dos métodos de preparo de amostra e avaliação das condições operacionais da técnica de ICP OES e ICP-MS investigados para determinação de REE em petróleo, RAT e RV.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a caracterização das amostras e o estudo das otimizações das condições operacionais da técnica de ICP OES para determinação de REE com diferentes sistemas de nebulização. Além disso, serão abordados os resultados para o desenvolvimento dos métodos de preparo de amostras e para a determinação de REE em petróleo, RAT e em RV. Posteriormente, será feita uma comparação das principais características dos métodos de preparo de amostras avaliados.

4.1 Determinação de metais e S nas amostras

Existem relatos na literatura que a presença de alguns metais, como Cr, Ni e V, além de S no petróleo, podem causar poluição ambiental, formação de óxidos (SO_x), envenenamento de catalisadores e corrosão de tubulações durante o processo de refino.^{15,16} Em contrapartida, o conhecimento da concentração de alguns metais, como V e Ni, podem fornecer informações sobre a origem do petróleo.⁷⁰ Inicialmente, as amostras de petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV foram caracterizadas quanto a concentração de metais e S e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos após MAWD para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (500 mg de amostra e 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1}) e posterior determinação de metais e S por ICP OES. Resultados expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média \pm desvio padrão, n=3).

Analitos	Petróleo “A”	Petróleo “B”	Petróleo “C”	RAT	RV
Al	< 1,24	< 1,85	< 1,24	< 1,85	< 1,85
Ba	< 0,16	7,3 \pm 0,6	0,402 \pm 0,009	0,902 \pm 0,050	0,612 \pm 0,010
Ca	< 6,05	536 \pm 8	< 6,05	224 \pm 10	28,0 \pm 3,2
Co	2,24 \pm 0,25	0,630 \pm 0,021	< 0,61	< 0,611	3,44 \pm 0,25
Cr	< 1,15	< 4,5	< 1,15	< 4,5	< 4,5
Fe	< 0,54	5,20 \pm 0,26	10,6 \pm 0,3	117 \pm 6	14,9 \pm 2,5
Mg	< 12,0	249 \pm 6	< 12,0	48,6 \pm 2,9	3,20 \pm 0,31
Mn	< 0,06	< 0,06	0,090 \pm 0,011	2,65 \pm 0,09	0,201 \pm 0,044
Na	50,2 \pm 4,0	13522 \pm 583	19,7 \pm 2,0	120 \pm 5	31,8 \pm 2,5
Ni	29,6 \pm 0,7	14,7 \pm 0,3	34,9 \pm 0,7	42,4 \pm 0,4	58,1 \pm 1,8
V	4,17 \pm 0,12	23,0 \pm 0,4	4,24 \pm 0,15	10,1 \pm 0,5	74,3 \pm 1,7
S	4688 \pm 105	6980 \pm 268	4919 \pm 178	4291 \pm 191	9569 \pm 293

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

¹⁶ Matar, S., *Chemistry of petrochemical processes*, 2ª ed., 2000, 392 p.

⁷⁰ Ali, M. F. et al., *Fuel Proces. Technol.* 87 (2006) 573-584.

É possível observar (Tabela 6), que a concentração de metais nas amostras de petróleo “A”, “B” e “C” variou de $0,090 \pm 0,011$ (para Mn, amostra “C”) a $13522 \pm 583 \mu\text{g g}^{-1}$ (para Na, amostra “B”). Ainda, na amostra “A”, com exceção de Co, Na, Ni e V, a concentração dos demais metais (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg e Mn) ficou abaixo do LOQ. No caso das amostras de RAT e de RV, a concentração de metais variou de $0,201 \pm 0,044$ (para Mn, amostra de RV) a $224 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ (para Ca, amostra RAT).

Adicionalmente, a concentração de S nas amostras de petróleo variou de 4688 ± 105 (petróleo “A”) a $6980 \pm 268 \mu\text{g g}^{-1}$ (petróleo “B”). A concentração de S para a amostra de RAT e RV foi de 4291 ± 191 e $9569 \pm 293 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Cabe destacar que, apenas o petróleo “B” apresentou maior concentração de Ba ($7,3 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde a concentração em solução de aproximadamente $146 \mu\text{g L}^{-1}$. Conforme relatado por Pereira¹² a concentração de Ba acima de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ pode causar interferências durante a determinação de REE por USN-ICP-MS. Nesse sentido, através dos resultados obtidos para a determinação de Ba (Tabela 6), foi possível concluir que nenhuma das amostras apresentou concentração de Ba superior a $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Assim, interferências quanto à presença desse elemento são, praticamente, desprezíveis. Dentre as possíveis interferências causadas pela presença de Ba, quando utilizada a técnica de ICP-MS, alguns trabalhos relatam a possibilidade de formação de óxidos e hidróxidos, como $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{136}\text{Ba}^{18}\text{O}^+$, $^{138}\text{Ba}^{18}\text{OH}$ e $^{136}\text{Ba}^{17}\text{OH}$, por exemplo.⁶⁴

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

⁶⁴ Thomas W. *et al.*, *Atom. Spectros.* 19 (1998) 150-155.

4.2 Avaliação das condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para determinação de elementos terras raras

Previamente à etapa de determinação de REE, foi feita a avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP OES. Foram selecionados alguns comprimentos de onda (em nm) para os REE: Ce (413,764 e 418,660), Dy (353,170), Er (349,910 e 337,271), Eu (412,970 e 381,967), Gd (342,247 e 336,223), Ho (345,600 e 339,898), La (408,672 e 379,478), Lu (261,542 e 291,139), Nd (430,358, 401,225 e 406,109), Pr (390,844 e 414,311), Sm (359,260 e 442,434), Tb (350,917 e 384,873), Tm (313,126 e 346,220), Y (371,029 e 324,227) e Yb (328,937 e 369,419).

Todas as otimizações foram feitas usando uma solução de referência com concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de todos REE. Os seguintes parâmetros foram avaliados para os três nebulizadores utilizados (concêntrico, GemCone® e USN): *i*) vazão do gás de nebulização ($0,70$ a $1,20 \text{ L min}^{-1}$), *ii*) potência do plasma (900 a 1400 W) e *iii*) vazão da bomba ($1,0$ a $3,0 \text{ mL min}^{-1}$). Além disso, quando utilizado o USN, foi feito um estudo das temperaturas de aquecimento e de resfriamento do mesmo (120 a $160 \text{ }^\circ\text{C}$). Cabe salientar que as intensidades do sinal dos analitos foram monitoradas tanto na vista axial quanto na vista radial.

Após o estudo dos parâmetros operacionais da técnica de ICP OES (vazão do gás de nebulização, potência do plasma, vazão da bomba e as temperaturas de aquecimento e resfriamento do USN), foi observado que as intensidades do sinal para os comprimentos de onda monitorados utilizando os nebulizadores concêntrico e GemCone®, foram inferiores quando comparados com aquelas empregando USN (cerca de 8 a 10 vezes). Nesse sentido o USN foi escolhido como o sistema de nebulização mais adequado para a determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV. Todos os parâmetros avaliados estão detalhados no *item A.1 (anexo A)*. Na Tabela 7 é possível observar as melhores condições obtidas, posteriormente, às avaliações das condições experimentais para o USN.

Tabela 7. Melhores condições após avaliação dos parâmetros instrumentais da técnica de USN-ICP OES.

Parâmetro	Melhor condição
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Potência do plasma (W)	1300
Vazão da bomba (mL min ⁻¹)	2,3
Temperatura de aquecimento do USN (°C)	140
Temperatura de resfriamento do USN (°C)	10
	Comprimento de onda (nm)
	Ce (418,667), Dy (353,170), Er (349,910), Eu (412,970), Gd (342,247), Ho (345,600), La (408,672), Lu (261,542), Nd (406,109), Pr (390,844), Sm (359,260), Tb (350,917), Tm (346,220), Y (371,029) e Yb (369,419)

De acordo com a literatura, o uso de nebulizadores com sistema de dessolvatação auxilia na redução de interferências provocadas pelo efeito da concentração de ácido^{47,65} (para ICP OES e ICP-MS), além de evitar formação de óxidos^{48,50,51,67} (para ICP-MS). Assim, menor será a probabilidade de supressão do sinal quando o USN é utilizado.^{46,49}

⁴⁶ Todolí, J.L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*: 54 (1999) 895-929.

⁴⁷ Canals, A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 219-226.

⁴⁸ Stewart, I. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 843-854.

⁴⁹ Todoli, J. L. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrometry* 13 (1998) 55-62.

⁵⁰ Leclercq, A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 885 (2015) 33-56.

⁵¹ Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 63 (2008) 234-243.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

⁶⁷ Nolte, J., *ICP Emission Spectrometry*, Alemanha, 2002, 267 p.

Embora os comprimentos de onda do Er (337,271 nm), Gd (336,220 nm), Pr (414,311 nm), Sm (442,430 nm) e Yb (328,937 nm) apresentarem as melhores intensidades, esses tiveram que ser substituídos pelos comprimentos de onda do Er (349,910 nm), Gd (342,247 nm), Pr (390,844 nm), Sm (359,260 nm) e Yb (369,419 nm), pois foram observadas interferências durante a determinação.

4.3 Efeito da concentração de carbono na determinação de elementos terras raras por USN-ICP OES

A avaliação do efeito da presença de C na etapa de determinação de REE por USN-ICP OES foi feita a partir do preparo de uma solução de referência de concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os analitos, juntamente, com concentrações crescentes de C (50, 100, 200, 250, 350, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L^{-1}) em HNO_3 5% (v/v), conforme descrito no *item 3.6.1 (Materiais e Métodos)*.

É importante destacar que as linhas de emissão utilizadas nos experimentos de interferência de C foram aquelas previamente otimizadas (Tabela 7). As intensidades obtidas para os analitos, nas diferentes concentrações de C, podem ser observadas nas Figuras 7 a 10.

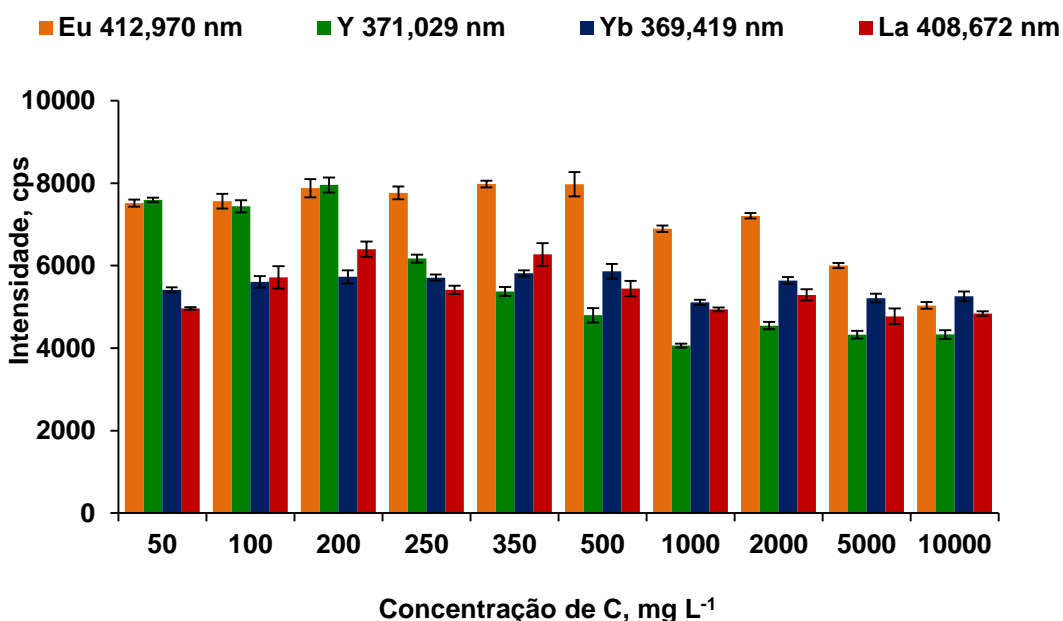


Figura 7. Efeito da concentração de C na determinação de Eu, Y, Yb e La utilizando o nebulizador ultrassônico (n =5).

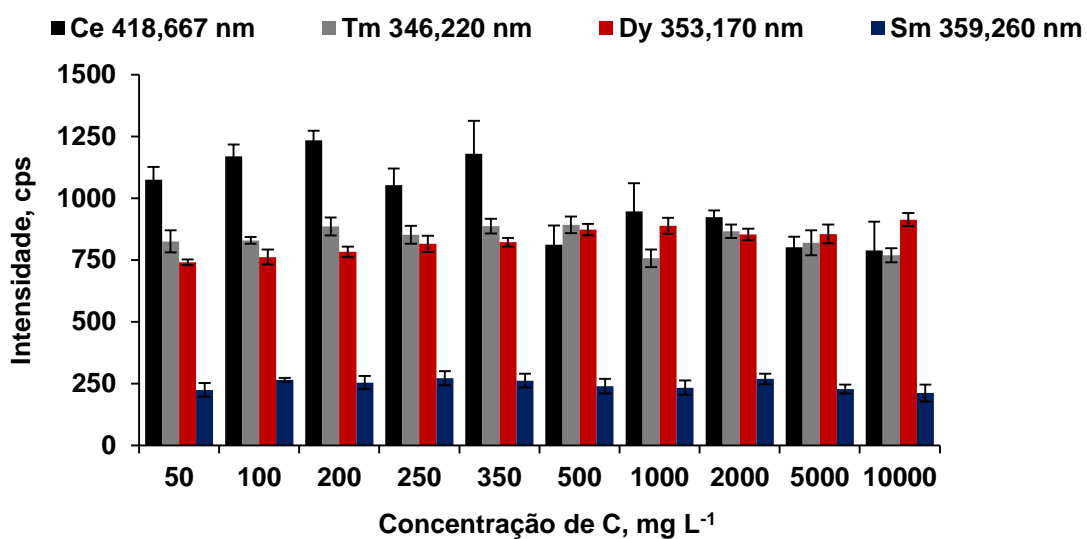


Figura 8. Efeito da concentração de C na determinação de Ce, Tm, Dy e Sm utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

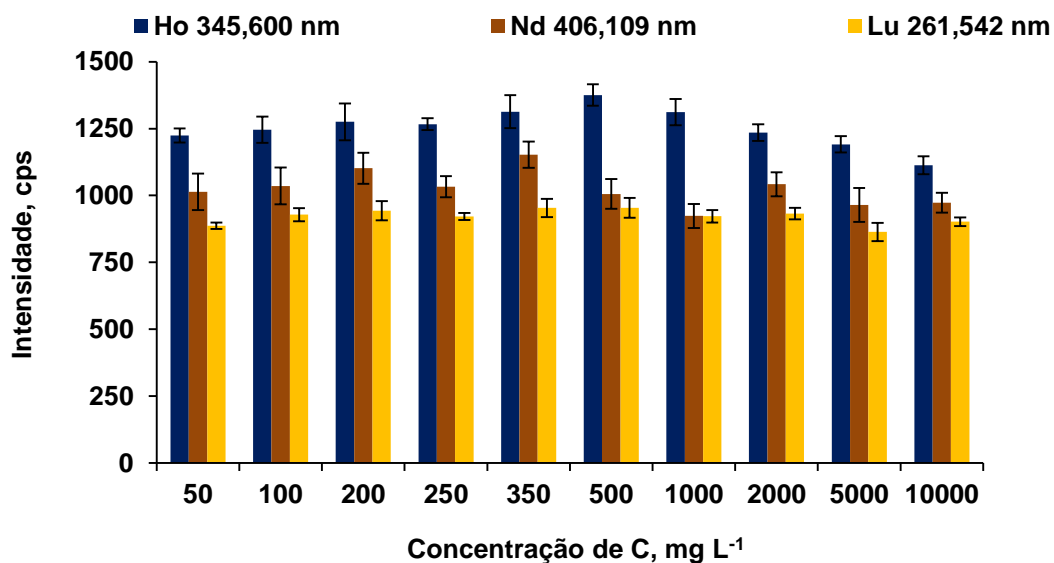


Figura 9. Efeito da concentração de C na determinação de Ho, Nd, e Lu utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

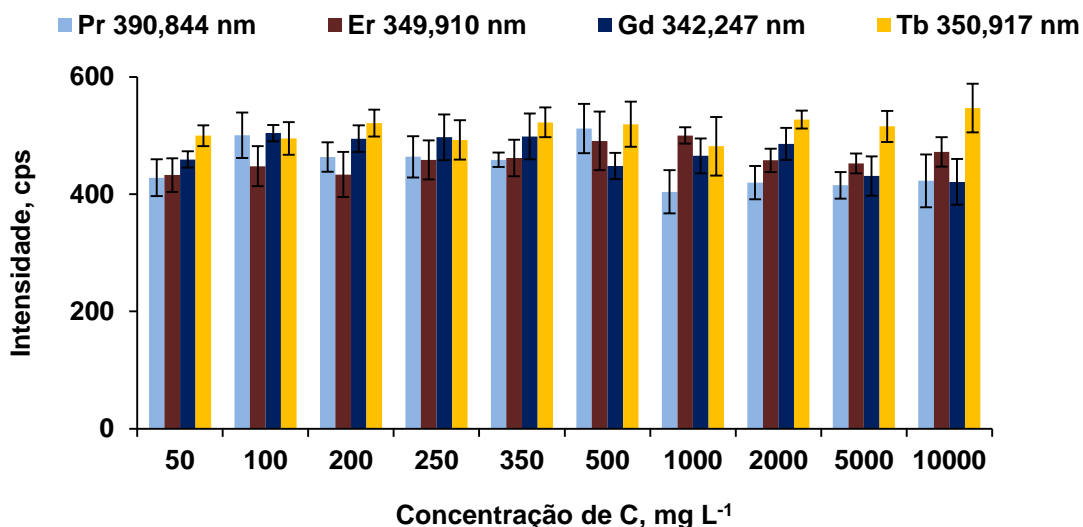


Figura 10. Efeito da concentração de C na determinação de Pr, Er, Gd e Tb utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

De acordo com as Figuras 7 a 10, foi possível concluir que as intensidades dos elementos Y, Ce e Eu diminuíram com a presença de C em solução. No caso do Y, a partir de 250 mg L⁻¹ de C, foi possível observar efeito de supressão do sinal. Para Ce e Eu supressões de sinal começam a ocorrer a partir de 500 e 1000 mg L⁻¹ de C em solução, respectivamente. Por outro lado, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb apresentaram intensidades constantes, independente da concentração de C presente na solução.

Segundo trabalho desenvolvido por Leclercq *et al.*,⁵⁰ a supressão de sinal oriunda da presença de C pode ocorrer devido a formação de gotículas maiores e, em maior quantidade, durante o processo de nebulização (dependendo da volatilidade do solvente). Além disso, a supressão de sinal, também, pode ocorrer devido ao depósito de C no sistema de introdução de amostra e na tocha, assim como na mudança no equilíbrio de ionização (também pode ser influenciado pela volatilidade do solvente, causando perturbações durante o processo de excitação).

⁵⁰ Leclercq, A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 885 (2015) 33-56.

4.4 Efeito da concentração de sódio na determinação de elementos terras raras por USN-ICP OES

Alguns átomos facilmente ionizáveis como Na, por exemplo, podem alterar as características do plasma, resultando em uma supressão de sinal do analito durante a etapa de determinação.⁷¹ As possíveis supressões podem ocorrer devido às mudanças nas condições de ionização, bem como a mudança de energia no plasma. Considerando a presença de Na nas amostras de petróleo, foi feita a investigação dos efeitos desse elemento na determinação de REE por USN-ICP OES, uma vez que a amostra de petróleo pode não ser dessalgada.⁷²

Dessa maneira, foram preparadas soluções de referência de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os REE e, posteriormente, foi feita a adição de concentrações crescentes de Na conforme descrito no *Ítem 3.6.1 (Materiais e métodos)*. Após, as intensidades do sinal foram monitoradas e os resultados da influência da concentração de Na podem ser observados nas Figuras 11 a 14.

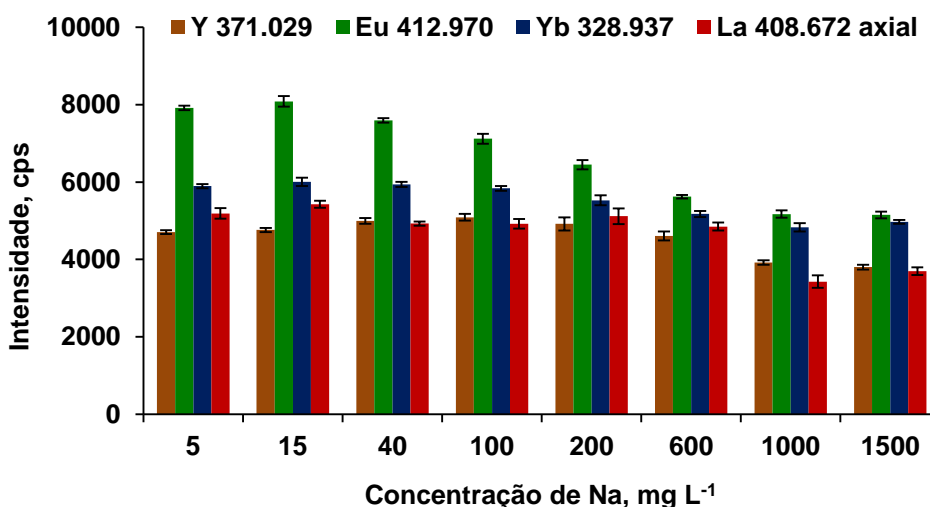


Figura 11. Efeito da concentração de Na na determinação de Y, Eu, Yb e La utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

⁷¹ Fraser, M. M. et al., *Spectrochim. Acta B.* 55 (2000) 1705-1731.

⁷² Dubuisson, C. et al., *Spectrochim. Acta B.* 53 (1998) 593-600.

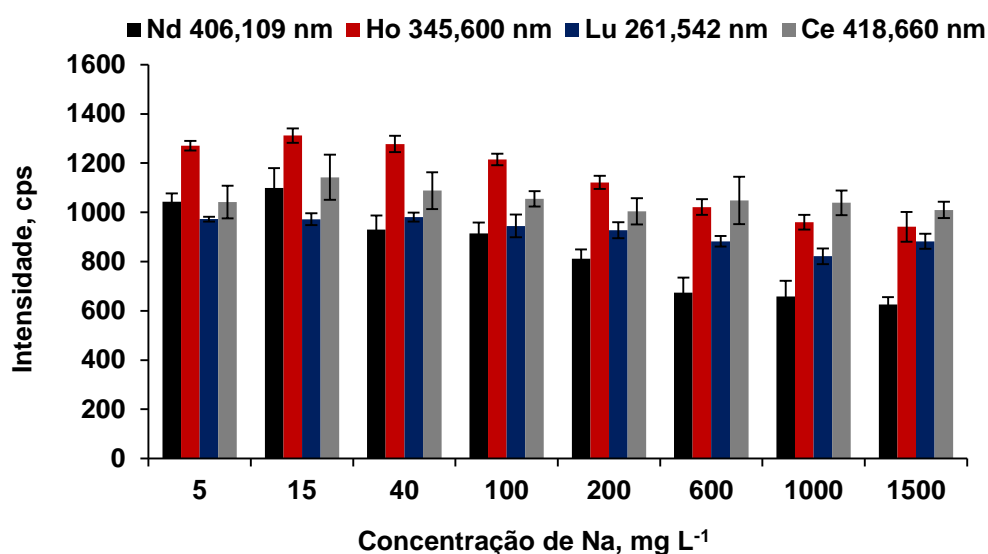


Figura 12. Efeito da concentração de Na na determinação de Nd, Ho, Lu e Ce utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

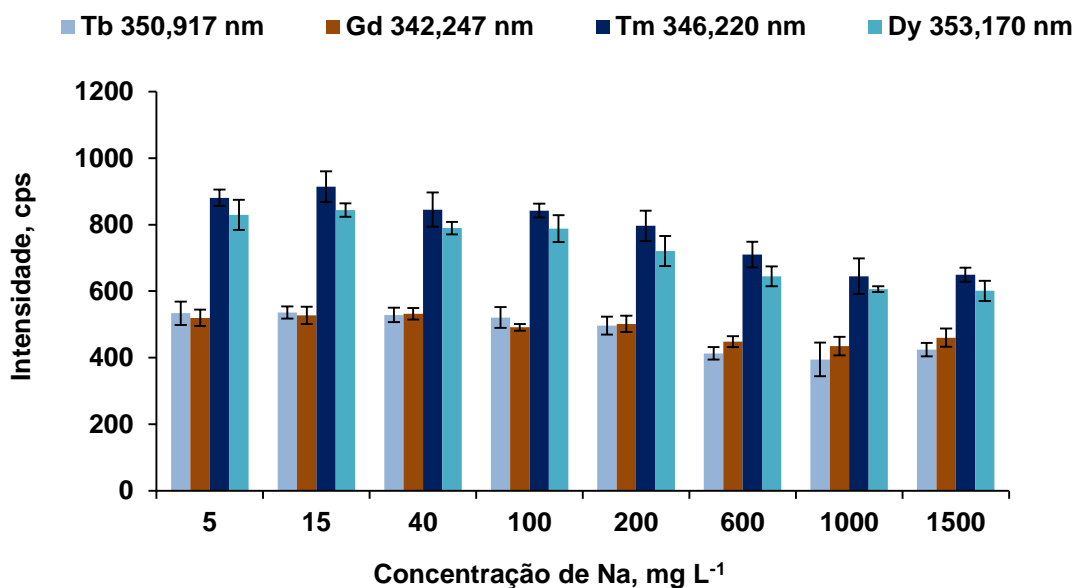


Figura 13. Efeito da concentração de Na na determinação de Tb, Gd, Tm e Dy utilizando o nebulizador ultrassônico (n = 5).

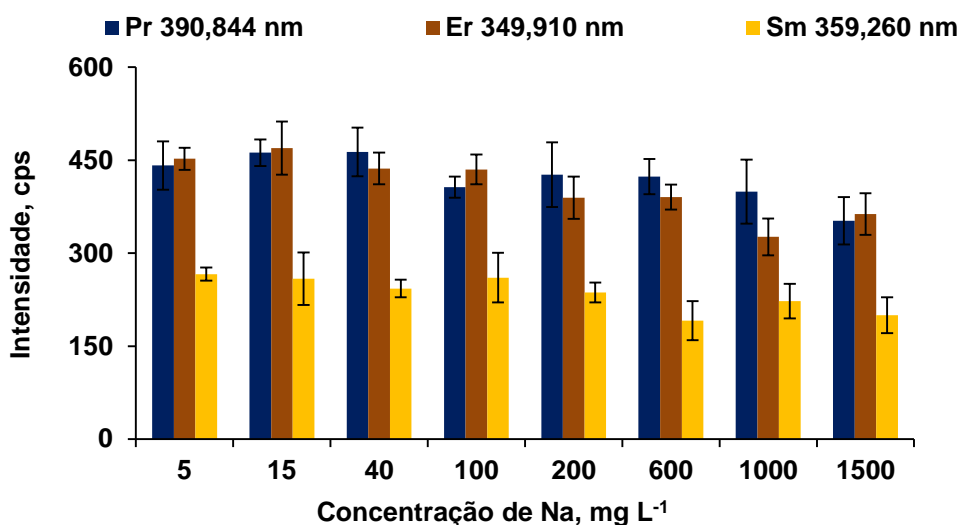


Figura 14. Efeito da concentração de Na na determinação de Pr, Er, e Sm utilizando o nebulizador ultrassônico (n =5).

Os resultados obtidos indicam que, de maneira geral, a intensidade dos REE manteve-se constante com o aumento da concentração de Na em solução. Entretanto, para Eu, Dy, Ho, Nd, La e Y, suas intensidades foram menores com o aumento da concentração de Na, em solução. Efeito de supressão foram observados para Eu e Nd a partir de 40 mg L⁻¹, para Dy e Ho a partir de 200 mg L⁻¹ e La a partir de 1000 mg L⁻¹.

Um estudo semelhante foi realizado por Pereira,¹² onde foi feita a avaliação da presença de Na (100 a 1500 mg L⁻¹) na determinação de REE por USN-ICP-MS. Nesse estudo, foi observado que, a intensidade de todos os analitos avaliados, também, foi reduzido com o aumento da concentração de Na em solução. Além disso, foi observado que, Y teve a intensidade mais reduzida, quando comparado aos demais analitos (redução aproximada de 50% com 1500 mg L⁻¹ em solução), provavelmente, pelas modificações nas condições de ionização e no transporte do analito até o plasma.⁷²

No presente trabalho, o petróleo “B” apresentou maiores concentrações de Na (13522 ± 583 µg g⁻¹). Assim, diluições podem ser necessárias para contornar possíveis interferências causadas pela presença desse elemento na etapa de determinação.

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

⁷² Dubuisson, C. et al., *Spectrochim. Acta B.* 53 (1998) 593-600.

4.5 Métodos de preparo de amostras utilizados para digestão de petróleo, RAT e RV

Inicialmente, a amostra de petróleo “A” foi escolhida para ser utilizada no desenvolvimento dos métodos propostos (MIC, MAWD e MAWD-SRC) para a posterior determinação de REE por ICP OES e ICP-MS. Além disso, as amostras de RAT e RV, também, foram utilizadas para o desenvolvimento dos métodos propostos.

4.5.1 Digestão por combustão iniciada por radiação micro-ondas

Nesse método, além de água, podem ser utilizadas soluções absorvedoras ácidas e alcalinas, possibilitando a determinação de metais (incluindo os REE), não metais e halogênios em baixas concentrações. Cabe destacar que, na maioria das digestões feitas pelo método da MIC, o teor de C resultante é inferior a 1%, o que possibilita a determinação dos analitos praticamente livre de interferências causadas por C, quando as técnicas espectrométricas com fonte de plasma são utilizadas.^{23,33}

No presente trabalho, a MIC foi utilizada como método de referência para os demais métodos de preparo de amostras avaliados (MAWD e MAWD-SRC). As condições experimentais utilizadas no método da MIC foram feitas de acordo com um trabalho prévio onde amostras de petróleo foram digeridas por MIC e, posteriormente, a determinação de REE foi feita por USN-ICP-MS.⁵

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

²³ Mello, P. A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

³³ Flores, E. M. M. *et al.*, *Ana. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

4.5.1.1 Pressões máximas atingidas durante a combustão

Considerando que as amostras possuem diferente densidade e viscosidade ($^{\circ}$ API na faixa de 10,8 a 21,8), no método da MIC foi feito um estudo para avaliar a massa máxima de amostra que poderia ser digerida. Nesse estudo, foram preparados invólucros de PE contendo massa de 100 a 450 mg do petróleo “A”, RAT e de RV. Não foi feito teste de massa para o petróleo “B”, uma vez que esse petróleo possui $^{\circ}$ API de 10,8, semelhante ao petróleo “A” ($^{\circ}$ API = 11,1), não sendo esperado um comportamento diferente entre as amostras.

Posteriormente, foi verificado que massas de 350 mg para o petróleo “B” e 400 mg para as demais amostras (petróleo “A”, RAT e RV), apresentaram um perfil de digestão com pressão máxima de queima inferior à recomendada pelo fabricante (80 bar). O perfil do processo de digestão para as amostras pode ser visualizado na Figura A 1 (item A.1 do anexo). Nessas condições, a digestão é completa e uma solução límpida é obtida (Figura 15 A). No entanto, para massas de amostra superiores a 400 mg, a digestão foi incompleta com formação de fuligem (Figura 15 B).

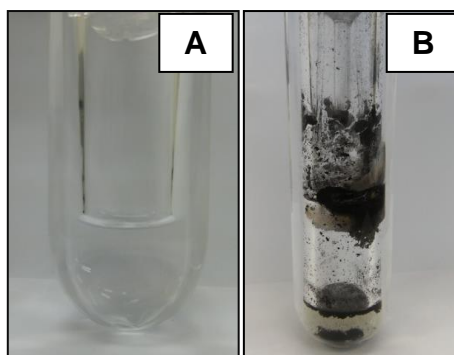


Figura 15. A) Solução obtida após a digestão de 400 mg de RAT por MIC e 6 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora e B) digestão de 450 mg de RAT por MIC e 6 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora.

O procedimento, assim como programa de irradiação, está descrito no *item 3.3.2 (Materiais e Métodos)*. Posteriormente, foi feita a determinação dos REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Os resultados obtidos para os REE nas amostras de petróleo “A”, RAT e RV podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos após MIC para petróleo “A”, RAT e RV (400 mg de amostra e 6 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).

Analitos	USN-ICP OES			USN-ICP-MS		
	Petróleo “A”	RAT	RV	Petróleo “A”	RAT	RV
Ce	< 66,2	1002 ± 35	< 66,2	< 6,80	995 ± 17	18,5 ± 2,5
Dy	< 7,56	110 ± 5	< 7,56	< 0,21	116 ± 8	< 0,21
Er	< 9,35	54,2 ± 2,7	< 9,35	< 0,11	57,2 ± 2,4	< 0,11
Eu	< 3,12	32,6 ± 2,1	< 3,12	< 0,11	31,1 ± 1,5	< 0,11
Gd	< 15,5	135 ± 8	< 15,5	< 0,22	142 ± 6	2,09 ± 0,12
Ho	< 5,40	20,4 ± 1,8	< 5,40	< 0,07	23,3 ± 1,5	< 0,07
La	< 5,68	505 ± 35	19,8 ± 2,0	< 3,30	509 ± 50	22,7 ± 1,7
Lu	< 7,12	< 7,12	< 7,12	< 0,03	5,38 ± 0,15	< 0,03
Nd	< 16,5	489 ± 40	< 16,5	< 2,60	555 ± 34	11,3 ± 1,3
Pr	< 21,5	120 ± 9	< 21,5	< 0,85	126 ± 8	2,34 ± 0,10
Sm	< 38,7	116 ± 11	< 38,7	< 0,34	123 ± 4	2,25 ± 0,16
Tb	< 11,9	18,0 ± 2,0	< 11,9	< 0,04	20,5 ± 1,8	< 0,04
Tm	< 7,08	< 7,08	< 7,08	< 0,04	6,40 ± 0,25	< 0,04
Y	< 4,03	495 ± 21	13,6 ± 0,8	< 1,05	486 ± 67	13 ± 1
Yb	< 5,04	34,0 ± 2,1	< 5,04	< 0,19	34,7 ± 0,9	< 0,19

De acordo com a Tabela 8, após o procedimento da MIC foi possível concluir que os resultados obtidos por USN-ICP-MS variaram de $995 \pm 17 \text{ ng g}^{-1}$ (para Ce no RAT) a $2,09 \pm 0,12 \text{ ng g}^{-1}$ (para Gd no RV). A amostra de RAT apresentou maiores concentrações de REE, quando comparadas às demais amostras. Por outro lado, para o petróleo "A", todos os analitos apresentaram concentrações abaixo dos LOQs quando determinados, tanto por USN-ICP-MS quanto por USN-ICP OES. Para a amostra de RV, com exceção de La e Y, os demais analitos também apresentaram concentração inferior ao LOQ, quando a determinação foi feita por USN-ICP OES.

A determinação de C em solução e acidez residual foi feita nos digeridos obtidos por MIC para as amostras de petróleo "A", RAT e para RV. Os valores de C foram inferiores ao LOQ obtido por ICP OES (1,25 mg de C por 100 mg de amostra). Considerando os resultados de acidez residual, próximo a 100%, para as soluções obtidas após o procedimento da MIC, é possível concluir que a solução ácida na MIC não possui a função de digerir a amostra. Nesse caso, a solução da MIC possui a função de absorver os analitos e fazer a lavagem do sistema de modo que, seja possível a absorção completa dos analitos na solução absorvedora.

No procedimento da MIC foi utilizado 6 mL de uma solução de HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora.⁵ O uso de soluções diluídas no procedimento por MIC apresenta diversas vantagens, pois os efeitos de interferências espectrais e não espectrais em técnicas com fontes de plasma são reduzidos ou, até mesmo, eliminadas. Como exemplos de interferências causadas pelo HNO_3 , pode-se citar as interferências isobáricas pela presença de oxigênio e o aumento da taxa de formação de óxidos (ICP-MS),^{5,23,40,65,67} o que pode acarretar no aumento de interferências durante a etapa de determinação.^{65,67}

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

²³ Mello, P. A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

⁴⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

⁶⁷ Nolte, J., *ICP Emission Spectrometry*, Alemanha, 2002, 267 p.

4.5.2 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®

Geralmente, nos métodos de digestão de amostras por via úmida é utilizado um ácido oxidante (HNO_3 , por exemplo) para eliminação da matéria orgânica da amostra.⁹⁻¹¹ Os procedimentos e as condições utilizadas empregando MAWD para petróleo, RAT e RV estão descritos no *item 3.4.1 (Materiais e Métodos)*. A comparação da eficiência de digestão dos métodos da MAWD e da MAWD-SRC (método proposto) foram feitos através da determinação do teor de C, em solução, e da acidez residual. Esses parâmetros estão diretamente relacionados às interferências causadas na etapa determinação dos REE nas técnicas de USN-ICP OES e USN-ICP-MS.

4.5.2.1 Avaliação da massa de amostra e da solução digestora para o método da digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas

No presente trabalho, foram feitos estudos avaliando a massa de amostra (250 e 500 mg) e a solução de digestão (5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50% e 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1}) para petróleo "A", RAT e RV. Os experimentos foram divididos em 4 condições: *i)* 250 mg de amostra, 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} *ii)* 250 mg de amostra, 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%, *iii)* 500 mg de amostra, 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e *iv)* 500 mg de amostra, 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%. Não foram avaliadas massas de amostra superiores a 500 mg, pois a pressão interna do frasco pode aumentar, significativamente, durante o processo de digestão, podendo ocorrer danos ao sistema.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª ed., 2010, 340 p.

¹⁰ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.

¹¹ Flores, É. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 1ª ed., 2014, 400 p.

O procedimento da MAWD está descrito no item 3.4.1 (*Materiais e Métodos*). Ao final do programa de irradiação, as soluções resultantes da digestão por MAWD foram transferidas para frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água. As soluções obtidas após MAWD para RAT podem ser observadas na Figura 16. Cabe salientar que, os digeridos de todas as amostras, para ambas condições avaliadas foram semelhantes.

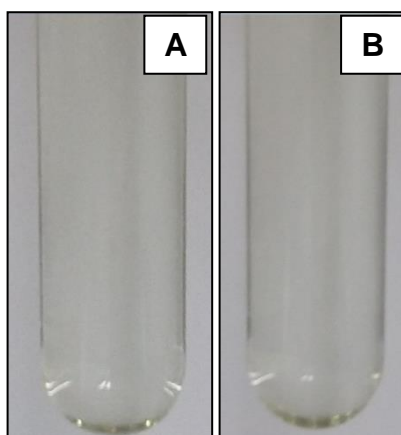


Figura 16. Soluções obtidas após digestão de RAT por MAWD com: A) 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e B) 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%.

Foi possível verificar que o método da MAWD permite a digestão de até 500 mg de RAT, em ambas as soluções digestoras (5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50% e 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1}). Além disso, ambas as amostras apresentaram coloração clara sem a presença de material particulado. Os resultados obtidos para o teor de C e acidez residual para o petróleo “A”, RAT e RV estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados obtidos para o teor de C em solução (mg de C/100 mg de amostra) e acidez residual (%) após MAWD para petróleo “A”, RAT e RV nas quatro condições (média \pm desvio padrão, n=3).

Condições	Petróleo “A”		RAT		RV	
	C em solução	Acidez residual	C em solução	Acidez residual	C em solução	Acidez residual
1 ^a	14,9 \pm 1,1	70,2 \pm 2,4	9,9 \pm 0,5	82,5 \pm 1,8	8,0 \pm 0,8	75,8 \pm 1,3
2 ^b	13,8 \pm 1,5	71,5 \pm 1,8	9,2 \pm 0,3	80,6 \pm 4,8	8,6 \pm 0,7	84,6 \pm 1,1
3 ^c	20,3 \pm 4,0	50,3 \pm 4,0	13,9 \pm 0,4	55,9 \pm 2,2	10,3 \pm 0,6	52,5 \pm 2,8
4 ^d	18,9 \pm 1,5	63,1 \pm 1,8	13,0 \pm 0,8	56,3 \pm 1,9	12,5 \pm 0,9	60,1 \pm 2,0

^a250 mg de amostra, 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹

^b250 mg de amostra, 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%

^c500 mg de amostra, 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹

^d500 mg de amostra, 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%.

Como esperado, o teor de C aumenta com o aumento da massa de amostra, independente da mistura de digestão utilizada. Os teores de C para 500 mg de amostra, variaram de 10,3 \pm 0,6 (RV) a 20,3 \pm 4,0 mg de C/100 mg de amostra (petróleo “A”) usando 6 mL HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, enquanto que, os teores de acidez residual foram de 50,3 \pm 4,0% (usando 6 mL HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, para o petróleo “A”) a 63,1 \pm 1,8% (usando 5 mL HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%, também, para o petróleo “A”).

Conforme relatado na literatura, quando o H₂O₂ é utilizado juntamente com HNO₃ para a digestão de matrizes orgânicas, este atua como oxidante (liberando água e oxigênio gasoso), auxiliando na digestão da matéria orgânica, o que reduz o teor de C em solução.⁷³⁻⁷⁵ Estes resultados estão concordantes com um estudo feito por Bizzi e colaboradores.⁷⁴ Nesse estudo, o uso de H₂O₂ auxiliou na digestão de leite em pó e fígado bovino (500 mg) levando à obtenção de mínimos teores de C em solução. Além disso, segundo os autores, o emprego de H₂O₂ possibilitou o uso de soluções diluídas de HNO₃ (até 2 mol L⁻¹), o que torna viável a digestão desse tipo de amostra (com alto teor de gordura), além de estar em concordância com os princípios da química verde (diminuição no uso de reagentes e menor geração de resíduos).

⁷³ Araújo, G. C. L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 57 (2002) 2121-2132.

⁷⁴ Bizzi, C. A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 29 (2014) 332-338.

⁷⁵ Bancroft, W. D. *et al.*, *The J. Phys. Chem.* 39 (1934) 377-398.

4.5.3 Determinação de elementos terras raras após digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema MultiWave®

Após a determinação do teor de C e da acidez residual nos digeridos obtidos por MAWD, foi feita a determinação de REE. A escolha da solução digestora foi feita de acordo com a menor acidez residual obtida, uma vez que a concentração de C em solução foi semelhante para todas as amostras e para as duas soluções digestoras avaliadas, usando 500 mg de amostra. Assim, a solução para a digestão de 500 mg de petróleo "A", RAT e RV foi constituída por 6 mL HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Soluções obtidas com menores teores de acidez residual contribuem para redução das interferências durante a etapa de determinação. Os resultados obtidos para a determinação de REE na digestão de petróleo "A", "B" e "C", RAT e RV, podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos após MAWD para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (500 mg de amostra e 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).

Analitos	USN-ICP-OES					USN-ICP-MS				
	Petróleo “A”	Petróleo “B”	Petróleo “C”	RAT	RV	Petróleo “A”	Petróleo “B”	Petróleo “C”	RAT	RV
Ce	< 40,9	< 40,9	< 40,9	971 ± 50	< 40,9	< 5,08	< 5,08	13,6 ± 1,1	960 ± 38	19,3 ± 3,0
Dy	< 4,42	< 4,42	< 4,42	109 ± 6	< 4,42	< 0,14	< 0,14	2,50 ± 0,20	118 ± 6	2,70 ± 0,50
Er	< 9,04	< 9,04	< 9,04	55,4 ± 3,5	< 9,04	< 0,07	< 0,07	1,30 ± 0,08	57,7 ± 2,0	< 0,07
Eu	< 3,90	< 3,90	< 3,90	28,3 ± 2,7	< 3,90	< 0,11	< 0,11	< 0,11	31,5 ± 2,9	< 0,11
Gd	< 12,1	< 12,1	< 12,1	150 ± 14	< 12,1	< 0,20	< 0,20	2,34 ± 0,20	138 ± 5	2,25 ± 0,16
Ho	< 4,05	< 4,05	< 4,05	25,4 ± 3,4	< 4,05	< 0,06	< 0,06	< 0,06	24,0 ± 2,1	< 0,06
La	< 30,0	< 30,0	< 30,0	450 ± 32	< 30,0	< 4,80	< 4,80	5,90 ± 0,40	513 ± 30	25,4 ± 2,7
Lu	< 5,23	< 5,23	< 5,23	< 5,23	< 5,23	< 0,04	< 0,04	< 0,04	5,49 ± 0,38	< 0,04
Nd	< 15,0	< 15,0	< 15,0	517 ± 28	< 15,0	< 2,9	< 2,94	9,70 ± 0,90	533 ± 12	10,5 ± 0,9
Pr	< 14,9	< 14,9	< 14,9	133 ± 9	< 14,9	< 0,43	< 0,43	1,60 ± 0,30	124 ± 7	2,60 ± 0,40
Sm	< 36,4	< 36,4	< 36,4	109 ± 8	< 36,4	< 0,44	< 0,44	2,20 ± 0,30	125 ± 6	2,10 ± 0,20
Tb	< 9,65	< 9,65	< 9,65	22,4 ± 1,4	< 9,65	< 0,13	< 0,13	< 0,13	21,1 ± 2,3	< 0,13
Tm	< 7,63	< 7,63	< 7,63	< 7,63	< 7,63	< 0,03	< 0,03	< 0,03	7,01 ± 0,54	< 0,03
Y	< 3,58	< 3,58	15,8 ± 1,9	501 ± 30	9,50 ± 1,60	< 1,06	1,19 ± 0,15	16,3 ± 1,2	565 ± 40	12,6 ± 2,0
Yb	< 1,52	< 1,52	< 1,52	38,7 ± 3,8	< 1,52	< 0,06	< 0,06	< 0,06	35,4 ± 2,2	< 0,06

Como pode ser observado na Tabela 10, após digestão das amostras de petróleo por MAWD e determinação dos REE por USN-ICP OES, os resultados obtidos foram inferiores ao LOQ para todas as amostras, exceto para Y no petróleo “C”. Na determinação por USN-ICP-MS, a concentração dos REE nos petróleos “A” e “B”, também, foi inferior ao LOQ (exceto para Y no petróleo “B”). No entanto, no RAT a concentração todos os analitos ficaram acima do LOQ, sendo que Ce apresentou maior concentração ($960 \pm 38 \text{ ng g}^{-1}$) e Tm a menor concentração ($7,01 \pm 0,54 \text{ ng g}^{-1}$) utilizando a técnica de USN-ICP-MS. Dessa forma, o método da MAWD foi considerado adequado para a digestão dos petróleos, RAT e RV, embora, diluições de 3 a 4 vezes tenham sido feitas anteriormente à determinação devido a acidez residual estar na faixa de 50 a 60% aproximadamente.

4.5.4 Digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação em sistema UltraWave®

Com base em trabalhos publicados, o preparo de amostra de petróleo pode ser feito empregando a digestão com ácidos concentrados em sistema fechado.^{6,40,57} No entanto, o método da MAWD em sistema Multiwave® apresenta algumas desvantagens, como: massa limitada de amostra (em torno de 500 mg) e volume mínimo de solução digestora (6 mL).⁶⁸ No caso do petróleo “A”, RAT e RV, a digestão de 500 mg das amostras apresentou acidez residual superior a 50%. A acidez residual, relativamente alta, pode causar interferências durante a etapa de determinação,^{46,76} causando supressão do sinal. Nesse sentido, sucessivas diluições são necessárias para reduzir a acidez residual, o que resulta na concentração dos analitos ficar abaixo do LOQ.

⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11034-11040.

⁴⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

⁴⁶ Todolí, J.L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*: 54 (1999) 895-929.

⁵⁷ Dressler, V. L. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* 266 (2007) 25-33.

⁶⁸ Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, 2003.

⁷⁶ Brenner, I. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 50 (1995) 323-331.

Outros métodos de preparo de amostras (MW-UV-AD, MIC e combustão iniciada por radiação micro-ondas com radiação focalizada, FMIC) também podem ser empregados para a digestão de matrizes orgânicas e posterior determinação de REE em petróleo,¹² RAT e RV utilizando técnicas com fontes de plasma, por exemplo. No entanto, assim como o método da MAWD, em sistema MultiWave[®], esses métodos apresentam a limitação da massa máxima de amostra que é possível digerir (cerca de 500 mg). No caso da FMIC, segundo Pereira,¹² a digestão de 100 mg de petróleo (°API 11,1) é incompleta, possivelmente, pela falta de oxigênio.

Considerando as desvantagens dos sistemas de digestão aplicados para digestão de petróleo em sistema fechado, o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um método de digestão que pudesse digerir massas relativamente altas de amostra, com mínimos teores de C em solução e, principalmente, com baixa acidez residual, de modo que possíveis interferências pudessem ser evitadas e/ou minimizadas durante a etapa de determinação. Nesse sentido, o método de digestão por MAWD-SRC, em sistema UltraWave[®] foi utilizado para a digestão de petróleos, RAT e RV, para posterior determinação de REE, por USN-ICP OES e USN-ICP-MS.

Na digestão por MAWD-SRC, os seguintes parâmetros foram avaliados: *i*) Avaliação da solução de preenchimento do copo reacional: (a) 120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ e 2 mL de H₂SO₄, (b) 120 mL de água e 5 mL de H₂O₂ e (c) 120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ e 2 mL de HNO₃, *ii*) massa de amostra (250 a 1000 mg), *iii*) temperatura de digestão (200 a 270 °C), *iv*) tempo de permanência na temperatura de 270 °C (5 a 20 min), *v*) volume de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (6, 8 e 10 mL) e *vi*) volume de H₂O₂ 50% (1, 3 e 5 mL juntamente com 8 e 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹). A eficiência de digestão foi avaliada através da determinação do teor de C em solução e da acidez residual após os procedimentos de digestão. O procedimento, bem como o programa de irradiação, está descrito no *item 3.4.2 (Materiais e Métodos)*.

É importante destacar que, o programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras foi desenvolvido, tendo como base, o tempo e a temperatura que o sistema MultiWave[®] atinge durante a digestão de petróleo.

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

4.5.4.1 Avaliação da solução de preenchimento do copo reacional

Inicialmente, foi avaliado o desempenho do sistema UltraWave® utilizando 750 mg de amostra (petróleo “A”) e uma mistura digestora de 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. No copo reacional foi adicionada uma mistura composta por 120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ 50% e 2 mL de H₂SO₄ 17,8 mol L⁻¹, conforme recomendações do fabricante do equipamento.¹⁴ No entanto, foi possível observar, após o término do programa de aquecimento que ocorreram projeções das amostras (Figura 17).

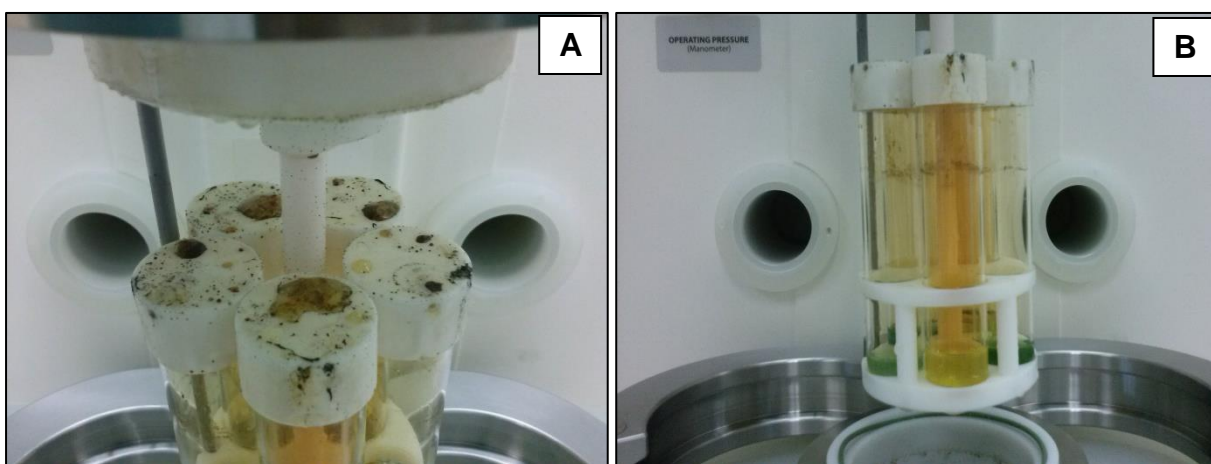


Figura 17. A) Vista superior do rotor contendo os frascos de quartzo utilizado para digestão por MAWD-SRC, após a digestão de 750 mg do petróleo “A” com 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ contendo a mistura no copo reacional recomendada pelo fabricante¹⁴ e B) digeridos obtidos após MAWD-SRC.

Com o intuito de contornar esse problema, duas misturas para o copo reacional foram avaliadas a fim de evitar projeções das amostras, sendo: *i*) 120 mL de água e 5 mL de H₂O₂ 50% e *ii*) 120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ 50% e 2 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Entretanto, foi verificado que, também, ocorreram projeções durante a digestão quando foi utilizada a mistura de 120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ 50% e 2 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Entretanto, quando foi utilizada a mistura *ii* para o copo reacional não foi verificada a ocorrência de projeções após a digestão de petróleo “A”.

Na Figura 18 é possível observar o perfil típico do gráfico de aquecimento durante a digestão do petróleo “A” nas condições da mistura reacional avaliadas no copo (120 mL de água, 5 mL de H₂O₂ 50% e 2 mL de H₂SO₄ 17,8 mol L⁻¹ e 120 mL de água e 5 mL de H₂O₂ 50% + 2 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹). É importante destacar que,

o perfil do programa de aquecimento, utilizando H_2SO_4 ou HNO_3 , no copo reacional, foi semelhante nos dois experimentos.

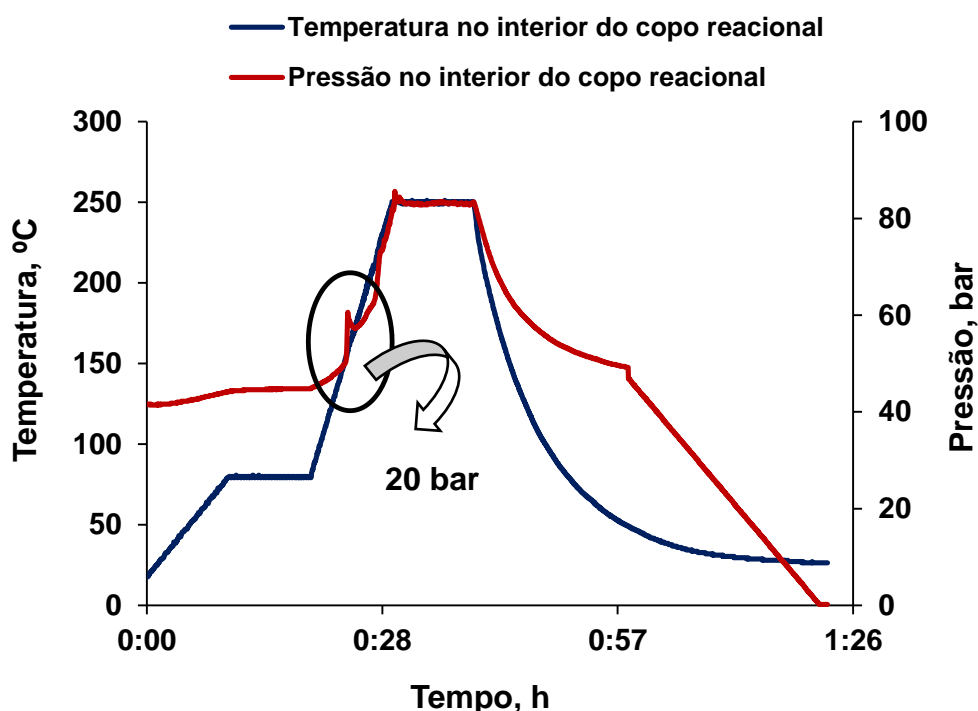


Figura 18. Perfil do programa de digestão em sistema UltraWave® para 750 mg de petróleo, 6 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ como solução digestora. A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água, 5 mL de H_2O_2 50% e 2 mL de H_2SO_4 $17,8 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com o perfil de aquecimento obtido (Figura 18) na digestão de petróleo foi possível observar que, durante a digestão empregando HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ ou H_2SO_4 $17,8 \text{ mol L}^{-1}$, juntamente, com água e H_2O_2 50%, foi observado um incremento de pressão de, aproximadamente, 20 bar durante o programa de irradiação. O incremento de pressão ocorreu na faixa entre 150 a 170 °C e após 25 min de irradiação, aproximadamente, causando projeção da amostra. Entretanto, conforme mencionado, anteriormente, o uso de água e H_2O_2 50%, como mistura de preenchimento do copo reacional, levaram a um processo de digestão sem projeções. Portanto, essa mistura reacional foi adequada para a digestão de petróleo, RAT e RV. Na Figura 19 está demonstrado o perfil típico do gráfico de aquecimento para

temperatura e pressão durante a digestão de petróleo com o uso de água e H₂O₂, como mistura reacional no copo.

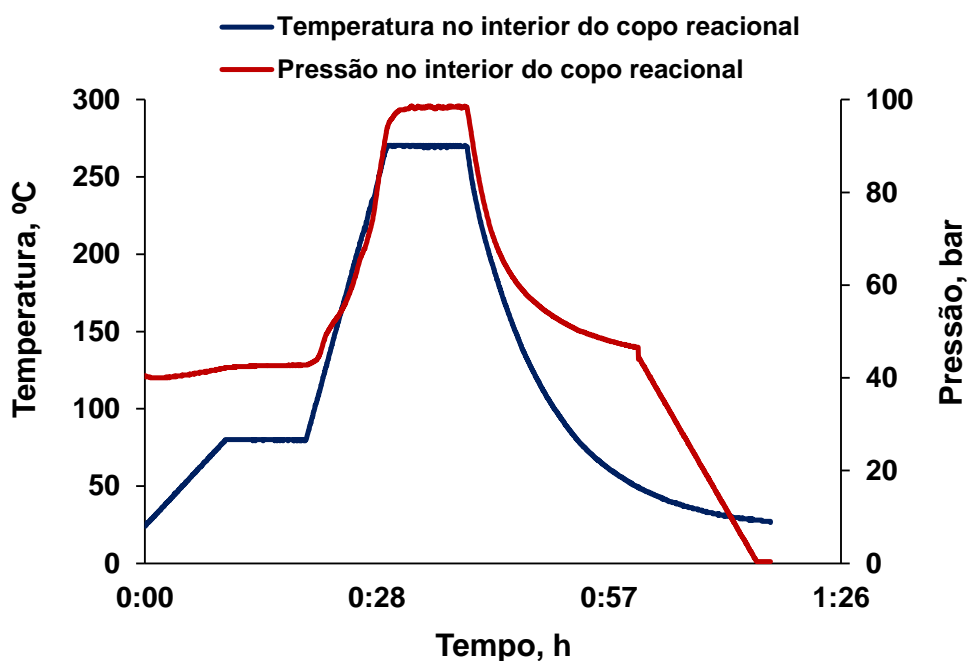


Figura 19. Perfil do programa de digestão em sistema UltraWave® para 750 mg de petróleo, 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ como solução digestora. A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água e 5 mL de H₂O₂ 50%.

Na Figura 20 é possível observar os digeridos obtidos após o estudo das soluções de preenchimento do copo reacional, para a digestão de 750 mg de petróleo “A” com 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹.

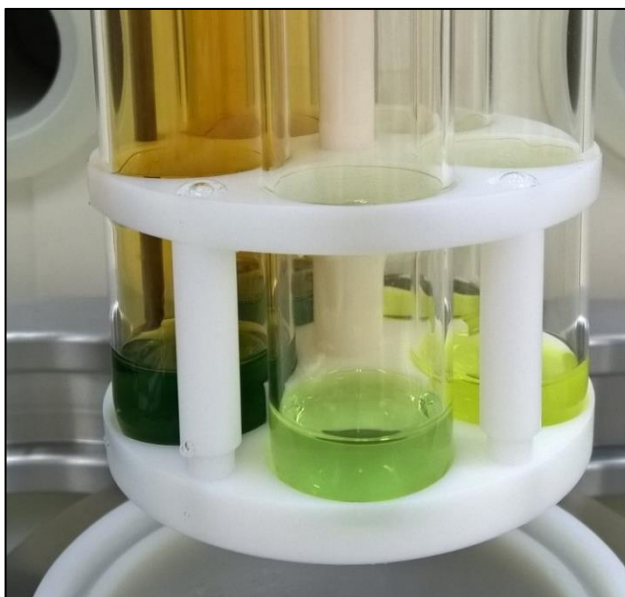


Figura 20. Rotor contendo os frascos de quartzo após digestão de 750 mg de petróleo “A” com 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} . A solução de preenchimento do copo reacional era constituída por 120 mL de água e 5 mL de H_2O_2 50%.

4.5.4.2 Avaliação da massa de petróleo, RAT e RV

Levando em consideração que a eficiência dos métodos de digestão está diretamente relacionada com a massa de amostra utilizada nos métodos de preparo de amostra, foi feito um estudo, tendo como objetivo a avaliação da massa máxima de amostra que seria possível digerir utilizando o método da MAWD-SRC. A eficiência de digestão foi avaliada com base nos teores de C em solução e da acidez residual. No presente trabalho, foi avaliado o uso de massas de amostra de 250 mg a 1000 mg. Para o estudo da massa de petróleo “A”, RAT e RV, foi usada uma solução digestora constituída por 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e, também, uma mistura constituída por 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%. A temperatura máxima de digestão para avaliação da massa foi fixada em 250 °C e um tempo de permanência de 10 min. O procedimento utilizado para a avaliação da massa de amostra está descrito no *item 3.4.2 (Materiais e Métodos)*. Os resultados obtidos para ambas as soluções absorvedoras avaliadas estão mostrados nas Figuras 21 a 23.

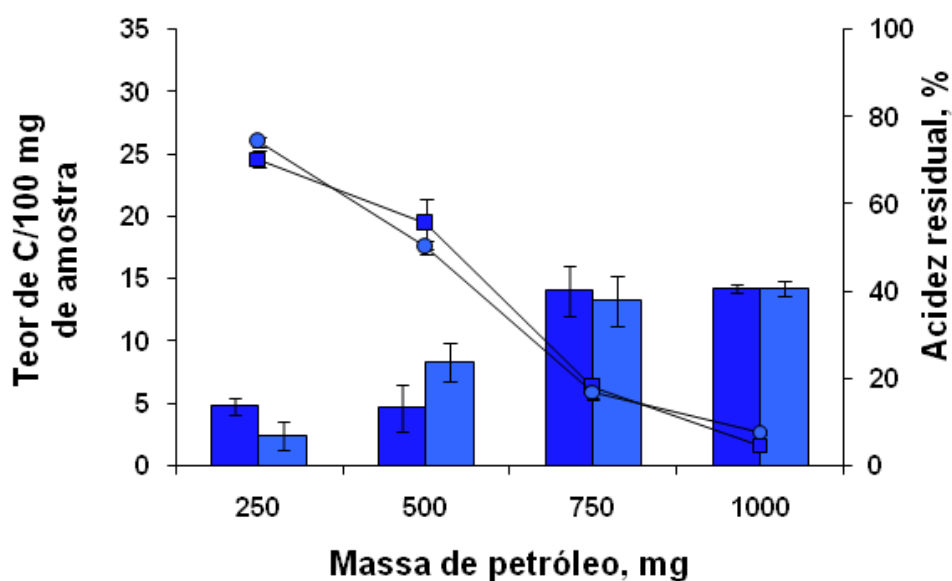


Figura 21. Influência da massa de petróleo na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

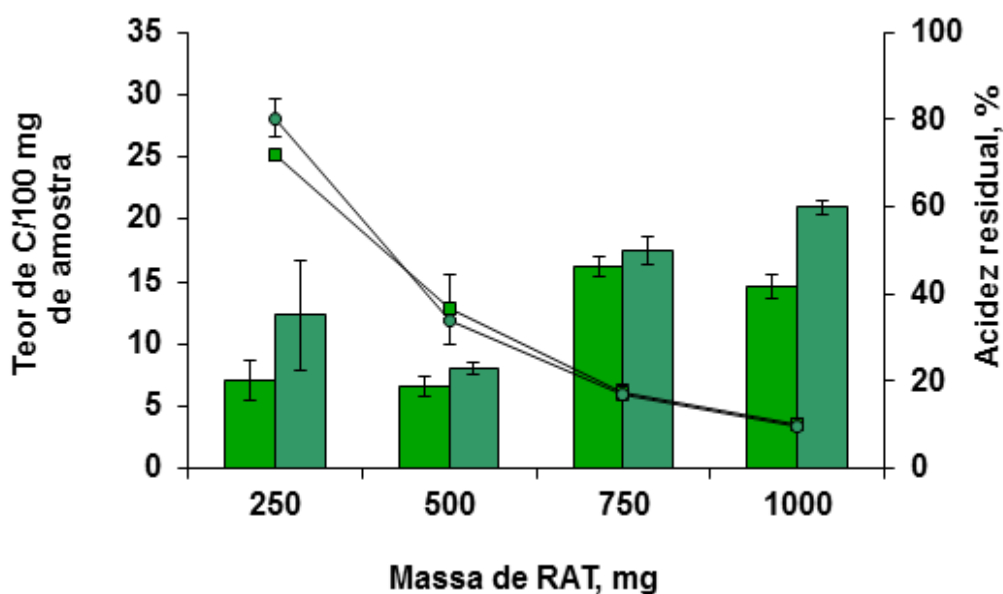


Figura 22. Influência da massa de RAT na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

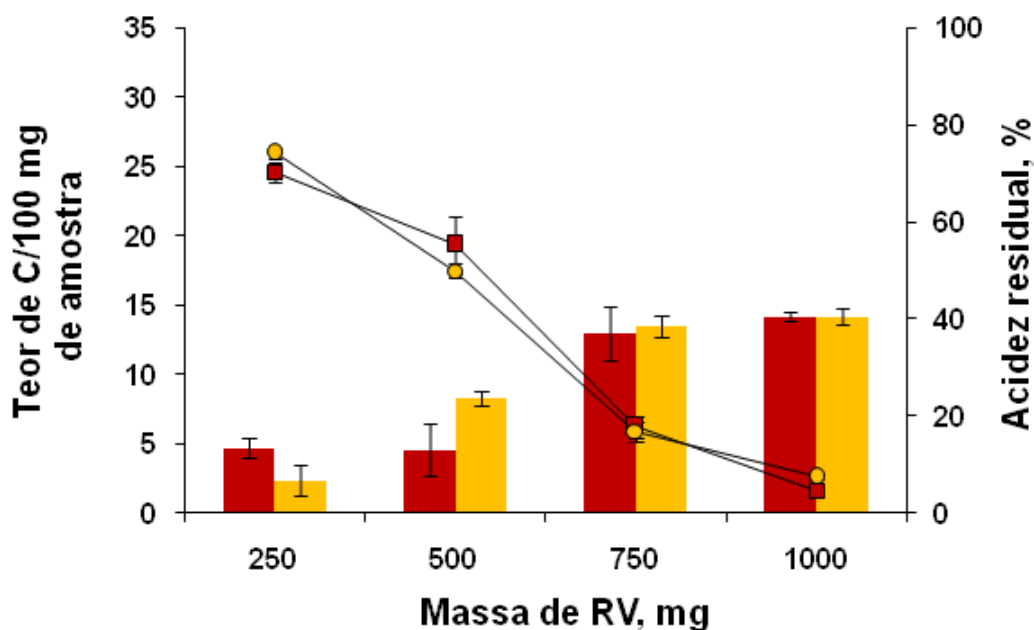


Figura 23. Influência da massa de RV na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e acidez utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

É possível observar (Figuras 21 a 23) que, conforme esperado, o teor de C aumenta com o aumento da massa de amostra utilizada na digestão de petróleo “A”, RAT e de RV. Além disso, o uso de H₂O₂ 50%, juntamente com HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, não apresentou vantagens em relação à redução do teor de C para nenhuma das amostras avaliadas.

Entretanto, com o aumento da massa das amostras (250 a 1000 mg) a acidez residual foi reduzindo significativamente (15 vezes aproximadamente). Isso pode ser explicado, devido à maior quantidade de matéria orgânica digerida com o aumento da massa. Além disso, a acidez não foi alterada com o uso de H₂O₂ 50% na solução digestora, quando comparada com apenas o uso de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹.

É importante destacar que nenhuma das misturas digestoras avaliadas na MAWD-SRC (6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ ou 5 mL de HNO₃ + 1 mL de H₂O₂ 50%) foi adequada para a digestão de 1000 mg de petróleo “A”, RAT ou RV. Na Figura 24, é possível observar o aspecto do digerido de RAT na condição de 1000 mg de amostra usando ambas as soluções digestoras (6 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ ou 5 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%). Em contrapartida, massas de até 750 mg de todas as amostras foram digeridas no sistema UltraWave®, o que é uma vantagem, quando

comparado com o sistema Multiwave[®], onde foi possível a digestão de apenas 500 mg de amostra.

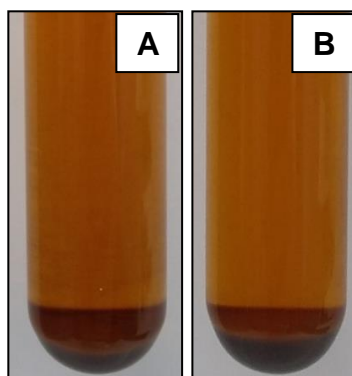


Figura 24. Soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RAT por MAWD-SRC com HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Condições: A) 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e B) 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%.

Como não foi possível fazer a digestão de 1000 mg das amostras em nenhuma das soluções digestoras avaliadas (6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ ou 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%), foi feito um estudo da temperatura máxima usada para a digestão com a massa de 750 mg (onde houve a digestão de todas as amostras). Assim, um novo ciclo de avaliação foi feito, com o objetivo de estudar o desempenho do sistema UltraWave[®] e estabelecer as melhores condições para o desenvolvimento do método usando 750 ou 1000 mg de amostra.

4.5.4.3 Avaliação da temperatura máxima de digestão

Primeiramente, um estudo utilizando massa de 750 mg de petróleo “A”, RAT e RV (massa que havia sido possível digerir) foi feito para avaliar a temperatura máxima de digestão (200, 225, 250 e 270 °C), com tempo de permanência de 10 min em cada temperatura avaliada.

Foi feito o estudo da temperatura, para comprovar que não seria possível a digestão de 750 mg de petróleo “A”, RAT ou de RV em outro sistema de digestão, que permite o uso de temperaturas menores, como por exemplo, o sistema Multiwave[®]. Nesse sistema, a temperatura máxima durante a digestão fica na faixa de 220 °C. O procedimento para a avaliação da temperatura está descrito no *item 3.4.2 (Materiais e Métodos)*. Assim, na Figura 25 é possível observar o teor de C e acidez residual

obtidos após a variação da temperatura máxima de digestão para o petróleo “A”, RAT e RV.

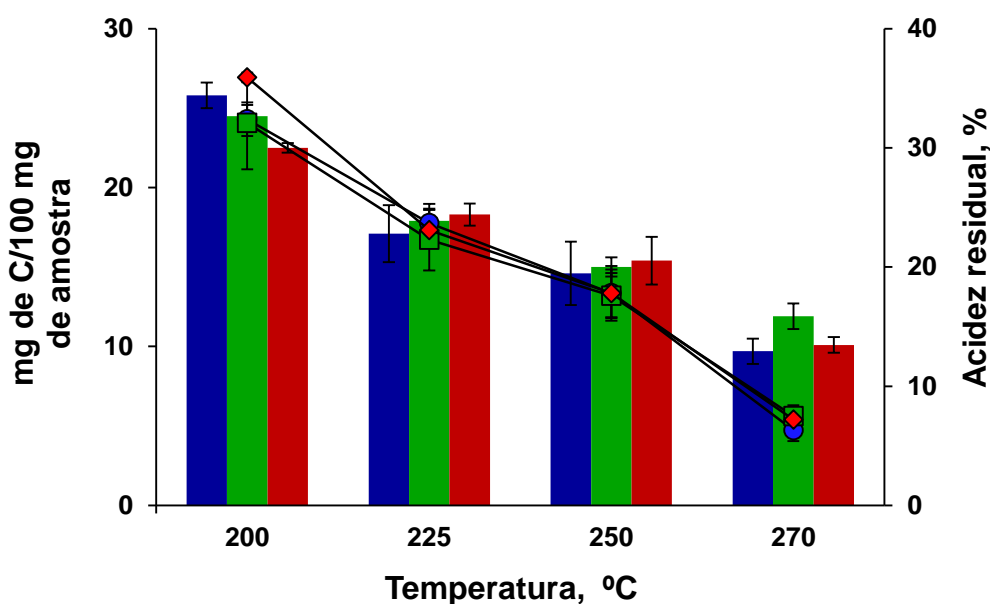


Figura 25. Influência da temperatura na determinação do teor de C em solução após MAWD-SRC para petróleo “A” (■), RAT (■) e RV (■) e acidez residual para petróleo “A” (—●—), RAT (—■—) e RV (—◆—) usando 750 mg de amostra e 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} .

Com base na Figura 25, é possível concluir que o teor de C em solução na temperatura de 270 °C foi de $9,7 \pm 0,8$; $11,9 \pm 0,8$ e $10,1 \pm 0,5$ mg de C/100 mg de amostra, para petróleo “A”, RAT e RV, respectivamente. Para a temperatura de 200 °C, o teor de C em solução foi de $25,8 \pm 0,8$; $24,5 \pm 0,7$ e $22,5 \pm 0,3$ mg de C/100 mg de amostra, para petróleo “A”, RAT e RV, respectivamente. Esse aumento de temperatura representa uma redução de 30 a 40% do teor de C em solução. Isso pode ser explicado pelo aumento do poder oxidante do HNO_3 provocado pelo aumento da temperatura. Dessa maneira, a matéria orgânica é digerida de forma mais efetiva e menor a concentração de C em solução. A acidez residual, também, diminui com o aumento da temperatura, pois, assim como o C, o aumento do poder oxidante do HNO_3 , faz com que ácido seja consumido para a oxidação da matéria orgânica e como consequência menor a concentração de ácido em solução.^{10,77}

¹⁰ Arruda, M. A. Z., Trends in sample preparation, 2007, 292 p.

⁷⁷ Mester, Z., Sturgeon, R. E., Sample preparation for trace element analysis, 1ª ed., 2003, 1286 p.

Cabe destacar que, o uso de 225 °C, como temperatura máxima, não é suficiente para a digestão de 750 mg de petróleo “A”, RAT ou de RV. Assim, não seria possível digerir 750 mg dessas amostras em outro sistema de digestão, em que o máximo de temperatura seria inferior a 250 °C, como é o caso do sistema MultiWave®. Nessa situação o método proposto já apresentaria vantagens, uma vez que o sistema proposto (UltraWave®) permite tal possibilidade.

De fato, a eficiência de digestão aumentou com a temperatura, onde o teor de C em solução (amostra de RAT, por exemplo), diminuiu em aproximadamente 50% ($24,5 \pm 0,7$ em 200 °C para $11,9 \pm 0,8$ mg de C/100 mg de amostra em 270 °C). O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras estudadas. Na Figura 26 é possível observar o aspecto dos digeridos após a avaliação da temperatura.

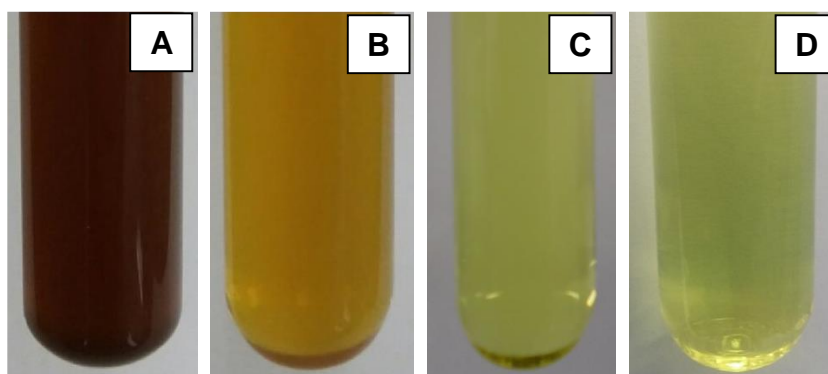


Figura 26. Soluções obtidas após a digestão de 750 mg do petróleo “A” por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ em A) 200 °C, B) 225 °C, C) 250 °C e D) 270 °C.

Assim, temperaturas menores que 250 °C utilizando 750 mg de petróleo “A”, RAT ou de RV apresentaram coloração escura e material sólido decantado no fundo do frasco. Nesse sentido, não seria possível digestão 750 mg de petróleo “A”, RAT ou RV utilizando outro sistema de digestão que permitisse temperaturas inferiores a 250 °C. Com base nesses resultados, a temperatura de 270 °C foi escolhida como a melhor condição para a digestão das amostras, uma vez que apresentou menores teores de C ($11,9 \pm 0,8$ mg de C/100 mg de amostra), para RAT, por exemplo, e menor acidez residual ($7,5 \pm 0,9\%$), condições adequadas para a determinação de REE por técnicas com fontes de plasma.

4.5.4.4 Avaliação do tempo na temperatura máxima de digestão

Conforme mencionado anteriormente, até o presente momento, o método proposto (MAWD-SRC) permite a digestão de até 750 mg de petróleo "A", RAT ou RV em 250 °C. Entretanto, cabe destacar que, não foi possível a digestão de 1000 mg das amostras na temperatura de 250 ou 270 °C e, por esse motivo, optou-se por fazer um estudo do tempo máximo de digestão, tendo como objetivo a digestão de 1000 mg das amostras na temperatura de 270 °C. Não foi feito esse estudo com massa de 750 mg, uma vez que a digestão de 750 mg já havia sido possível em um tempo de 40 minutos.

O tempo foi avaliado conforme procedimento descrito no *item 3.4.2 (Materiais e métodos)*, no qual foram estudadas duas soluções digestoras: *i)* 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e *ii)* 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹+ 1 mL de H₂O₂ 50% em tempos de 5, 10, 15 e 20 min na temperatura de 270 °C, o que totaliza um programa de irradiação total de 35, 40, 45 e 50 min, respectivamente. Os resultados obtidos para esse estudo estão mostrados nas Figuras 27 a 29.

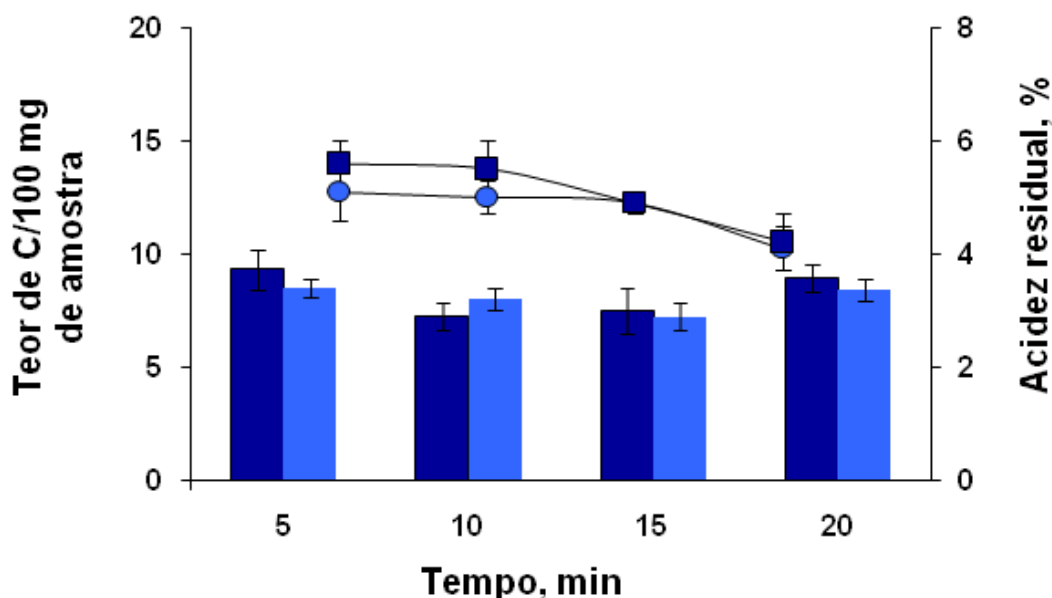


Figura 27. Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C em solução após a digestão de 1000 mg de petróleo "A" por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de petróleo utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

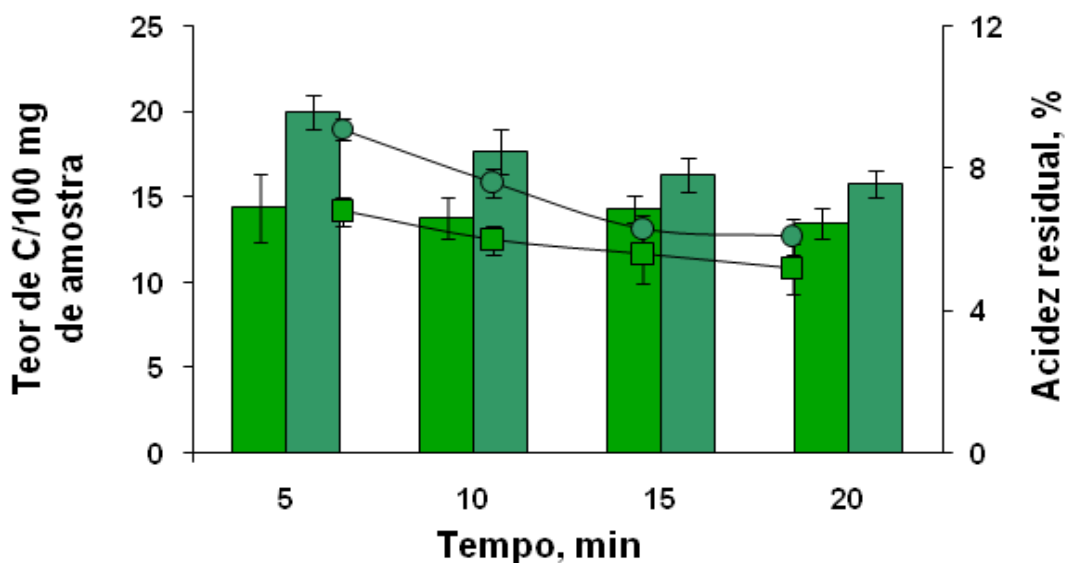


Figura 28. Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C após a digestão de 1000 mg de RAT por MAWD-SRC utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de RAT utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

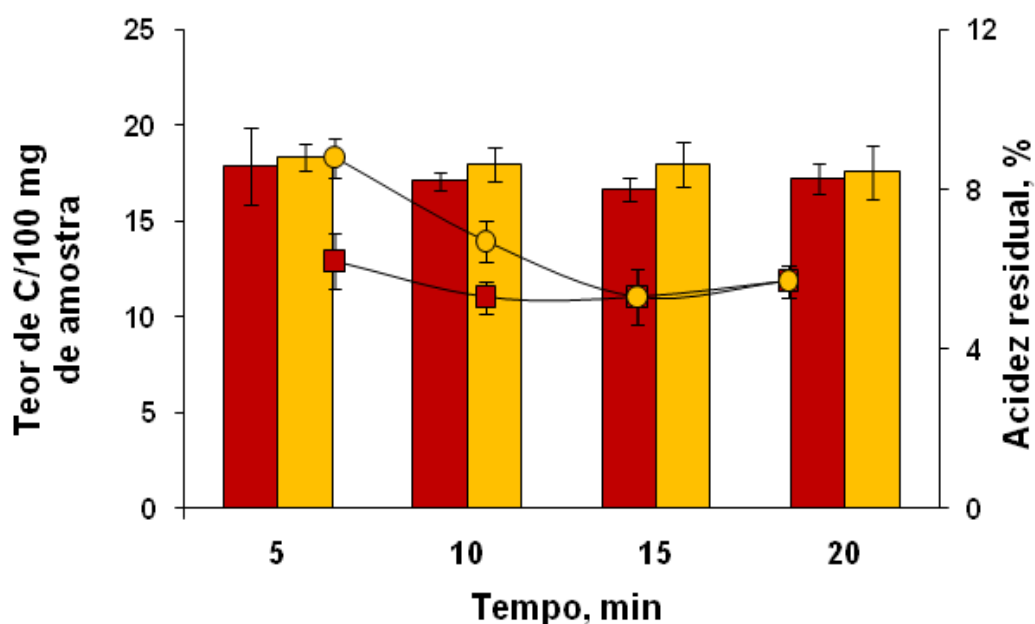


Figura 29. Influência do tempo (5, 10, 15 e 20 min em 270 °C) na determinação do teor de C em solução após a digestão de 1000 mg de RV utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (■) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (●) e na acidez residual para o digerido de RV utilizando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (—■—) e 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50% (—●—).

Após o estudo do tempo de digestão, foi possível verificar que, a digestão de petróleo "A", RAT e RV foi incompleta em todos os tempos avaliados e, para as soluções digestoras propostas. Ademais, o uso da solução digestora formada por 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%, não apresentou melhora na eficiência de digestão. Na Figura 30 é possível observar o aspecto das soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RV nos tempos de 5 e 20 min (em 270 °C) para ambas as misturas digestoras (6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%).

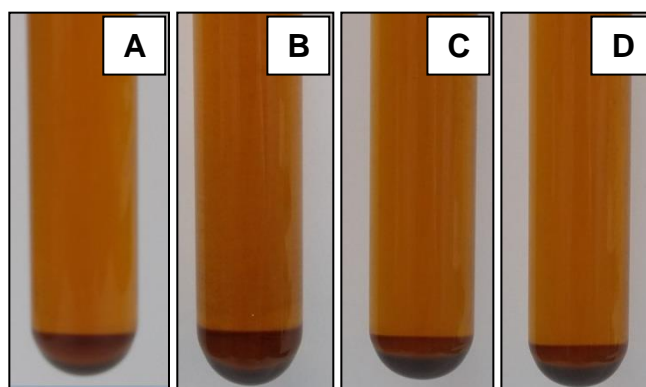


Figura 30. Soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RV por MAWD-SRC no tempo de 5 min em 270 °C com 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e com 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50% (A e C, respectivamente) e no tempo de 20 min em 270 °C com 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e com 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50% (B e D, respectivamente).

Quando os tempos de digestão avaliados são comparados, é possível observar (Figuras 27 a 29) que a concentração de HNO_3 em solução para ambas as soluções digestoras foram próximas. No entanto, para a amostra de RAT os teores de C em solução foram maiores para a mistura digestora constituída por 5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%. Além disso, foi escolhido o tempo de 10 min, uma vez que, no sistema Multiwave®, a temperatura máxima de 220 °C é mantida por, aproximadamente, 10 min durante a digestão das amostras. Nesse sentido, com o objetivo de comparar a performance dos dois sistemas (MultiWave® e UltraWave®) o tempo de 10 min foi mantido.

Os teores de acidez residual obtidos nesse estudo foram menores do que 10% em todos os tempos e para ambas as soluções digestoras. Esse resultado fornece um indicativo que, a eficiência de digestão não está sendo prejudicada por fatores

termodinâmicos nem por fatores cinéticos. Com isso, baseando-se na acidez residual dos digeridos, é possível afirmar que, provavelmente, esteja faltando ácido para a digestão das amostras. Nesse sentido, foi feito um estudo do volume de ácido e de diferentes misturas de HNO_3 14,4 mol L^{-1} com H_2O_2 50%, necessário para a completa digestão das amostras.

4.5.4.5 Avaliação do volume de solução digestora

A avaliação do volume da solução digestora foi feita pela adição de 6, 8 ou 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} ao frasco de quartzo para a digestão de 1000 mg petróleo "A", RAT e de RV. Os parâmetros previamente otimizados (270 °C e um tempo de permanência de 10 min nessa temperatura) foram usados nesse estudo. O procedimento para a avaliação do volume da solução digestora está descrito no *item 3.4.2 (Materiais e Métodos)*.

O volume de H_2O_2 também foi avaliado, de modo que se pudesse ter um comparativo do teor de C em solução e da acidez residual em diferentes proporções com HNO_3 14,4 mol L^{-1} . A proporção de HNO_3 e H_2O_2 avaliada, consistiu na adição de 1, 3 e 5 mL de H_2O_2 50%, com 8 e 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} .

Quando o volume de 3 ou 5 mL de H_2O_2 50% foram utilizados para a digestão das amostras com 8 ou 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} foi verificado que houve projeções durante as digestões. Adicionalmente, houve danos nas tampas e no copo reacional, ambos de PTFE, quando 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 3 mL de H_2O_2 50% foram utilizados para a digestão de 1000 mg de RAT. Na Figura 31, é possível observar, a tampa e o copo reacional, danificados após o uso de 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 3 mL de H_2O_2 50%.

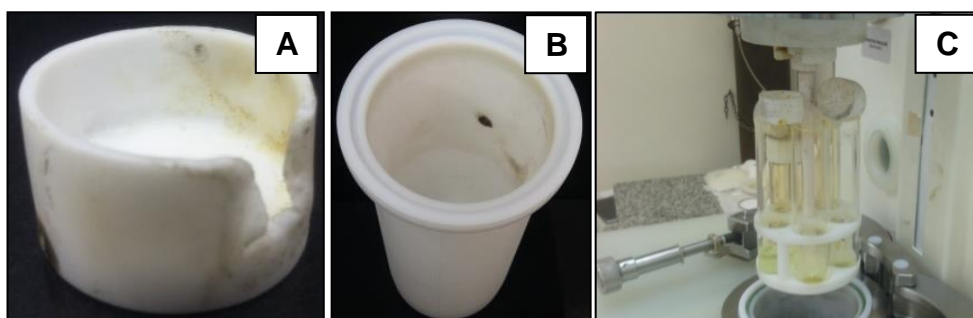


Figura 31. Partes danificadas do sistema após a digestão de 1000 mg de RAT utilizando 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 3 mL de H_2O_2 50%: A) tampa, B) copo reacional e C) projeção ocorrida durante a digestão.

Com isso, optou-se por não utilizar volumes de 3 e 5 mL de H_2O_2 50% para a digestão das amostras. Assim, os experimentos foram organizados em 5 condições: *i*) 6 mL de HNO_3 , *ii*) 8 mL de HNO_3 , *iii*) 10 mL de HNO_3 , *iv*) 8 mL de HNO_3 + 1 mL de H_2O_2 e *v*) 10 mL de HNO_3 + 1 mL de H_2O_2 . Todos os experimentos foram feitos com HNO_3 14,4 mol L^{-1} e H_2O_2 50%.

Após o estudo da solução digestora no método da MAWD-SRC, foi observado que houve a digestão das amostras em todas as condições avaliadas (exceto a condição A em que já havia sido avaliada). As soluções resultantes dos procedimentos de digestão para 1000 mg de RV podem ser visualizadas na Figura 32.

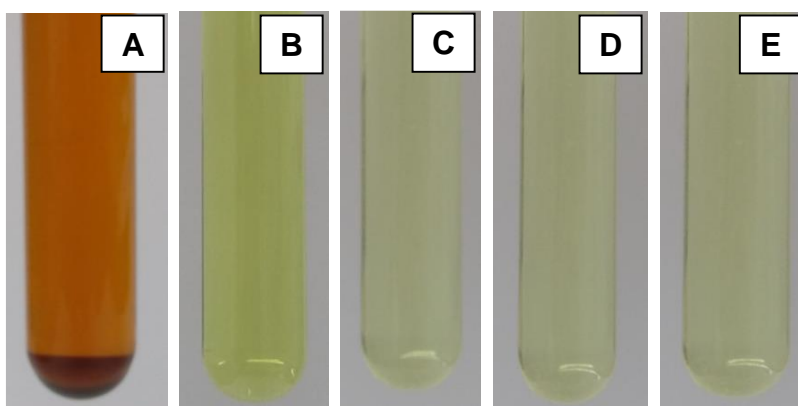


Figura 32. Soluções obtidas após digestão de 1000 mg de RV por MAWD-SRC utilizando diferentes soluções digestoras: A) 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , B) 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , C) 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%, D) 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} e E) 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%.

É possível observar (Figura 32) que o aspecto da amostra de RV mudou consideravelmente quando 8 mL de HNO_3 foram utilizados. No entanto, visualmente, não houveram mudanças no aspecto dos digeridos quando foram utilizadas as soluções digestoras *iii*) 10 mL de HNO_3 , *iv*) 8 mL de HNO_3 + 1 mL de H_2O_2 e *v*) 10 mL de HNO_3 + 1 mL de H_2O_2 . Posteriormente, a determinação de C e acidez residual foram feitos em todas as soluções digestoras avaliadas. Os resultados obtidos, após essa avaliação são mostrados na Figura 33.

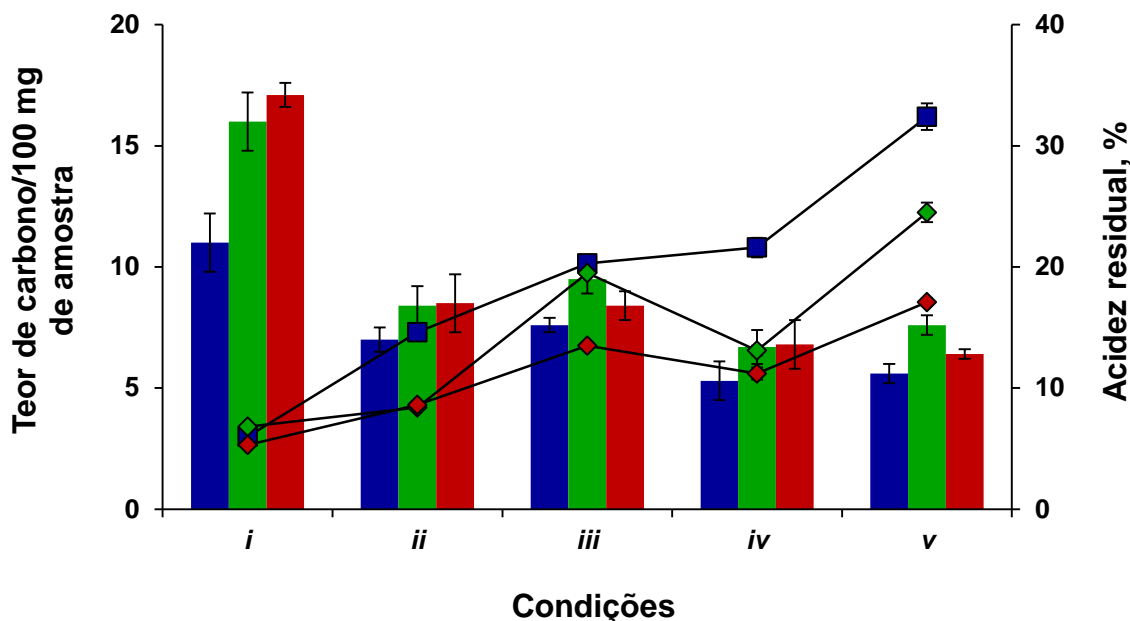


Figura 33. Influência do volume de HNO_3 e de H_2O_2 na determinação do teor de C em solução para 1000 mg de petróleo "A" (■), RAT (■) e RV (■) e na acidez residual para petróleo "A" (—■—), RAT (—●—) e RV (—◆—) nas condições: *i*) 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , *ii*) 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , *iii*) 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%, *iv*) 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , e *v*) 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} + 1 mL de H_2O_2 50%.

É possível observar (Figura 33) que, a digestão de 1000 mg das amostras utilizando 10 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} resultou em um menor teor de C em solução para petróleo 'A', RAT e RV (5,3 ± 0,8; 6,7 ± 0,7 e 6,8 ± 0,9 mg de C/100 mg de amostra, respectivamente) quando comparado com 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} (11,0 ± 1,2; 16 ± 1,3 e 17,1 ± 0,8 mg C/100 mg de amostra, respectivamente), para as mesmas amostras. Isso representa uma melhora de, aproximadamente, 55% na eficiência de digestão para petróleo "A", RAT e RV. Entretanto, a acidez residual aumentou com o aumento do volume de HNO_3 14,4 mol L^{-1} para todas as amostras.

A concentração resultante de HNO_3 em solução, quando foi utilizado 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} para petróleo "A", RAT e RV foram de 6,0 ± 0,8; 6,8 ± 0,4 e 5,3 ± 0,5%, respectivamente) quando comparado com 10 mL de HNO_3 foram de (21,6 ± 0,6; 13,1 ± 3,0 e 11,2 ± 0,8%). Assim, em todas as condições estudadas (*ii*, *iii*, *iv* e *v*) foram significativamente melhores (ocorreu digestão da amostra) quando comparadas com a condição *i*.

Além disso, foi possível fazer a comparação entre as condições *iii* e *v* (contendo H₂O₂ 50%) frente às condições *ii* e *iv* (sem H₂O₂ 50%), onde, os teores de C não são alterados significativamente. Assim, a acidez residual na condição *ii* (14,6 ± 1,1; 8,4 ± 0,8 e 8,6 ± 0,3%), para petróleo “A”, RAT e RV, respectivamente, foi menor do que para a condição *iii* (20,3 ± 0,9; 19,5 ± 1,0 e 13,5 ± 0,9%), para petróleo “A”, RAT e RV, respectivamente. Analogamente, a acidez residual na condição *iv* (21,6 ± 0,3; 13,1 ± 0,3 e 11,2 ± 0,8 %), para petróleo “A”, RAT e RV, respectivamente foi menor do que para a condição *v* (32,4 ± 0,7; 24,5 ± 0,4 e 17,1 ± 1,3 %), para “A”, RAT e RV, respectivamente. Assim, ocorreu um aumento de acidez na faixa de 40 a 60% para a condição *iii* em relação à condição *ii* e um aumento de acidez de 50 a 90 % para a condição *v* em relação a condição *iv*.

De maneira geral, as condições que foram utilizadas H₂O₂ 50% (*iii* e *v*), a acidez residual foi maior do que nas condições em que não foram utilizadas H₂O₂ 50% (*ii* e *iv*). Com isso, é possível concluir que o uso de H₂O₂ 50% (nas condições *iii* e *v*) não são ideais para a determinação de REE por USN-ICP-MS, uma vez que a concentração de ácido pode provocar efeito de supressão de sinal de dos analitos, em técnicas com fontes de plasma.^{48,61}

O aumento da acidez residual pode ser explicado pelas características do H₂O₂. O H₂O₂ poderá auxiliar no processo de regeneração do HNO₃, o que, também, acaba favorecendo o aumento da acidez residual após os procedimentos de preparo de amostra.^{10,74,78}

¹⁰ Arruda, M. A. Z., Trends in sample preparation, 2007, 292 p.

⁴⁸ Stewart, I. et al., J. Anal. Atom. Spectrom. 13 (1998) 843-854.

⁶¹ Allain, P. et al., Anal. Chem. 63 (1991) 1497-1498.

⁷⁴ Bizzi, C. A. et al., J. Anal. Atom. Spectrom. 29 (2014) 332-338.

⁷⁸ Bizzi, C. A. et al., Talanta 83 (2011) 1324-1328.

Além da digestão de 1000 mg de petróleo “A”, RAT e RV, o estudo do volume da solução digestora, também, evidencia que o petróleo é uma matriz mais facilmente oxidada, quando comparada com o RAT e com o RV.²³ Os resultados da determinação de C em solução e acidez residual (ligeiramente maiores para RAT e para RV) evidenciam que, as amostras que possuem maior concentração de matéria orgânica são mais difíceis de serem digeridas e, por isso, apresentam maiores teores de C.

No entanto, não foi possível estabelecer a melhor condição para a determinação de REE por USN-ICP-MS e por USN-ICP OES, uma vez que a acidez residual foi diferente para cada condição. Assim, são necessários estudos adicionais do efeito da concentração de ácido para estabelecer a concentração de HNO₃, em solução, que causará interferências de REE por USN-ICP-MS.

4.6 Efeito da concentração de ácido nítrico na determinação de REE por USN-ICP-MS

Conforme a literatura, a acidez pode causar interferências durante a etapa de determinação.^{46,49,76} Nesse sentido, foi feito um estudo, a fim de verificar qual seria o limite máximo de HNO₃ que poderia ser utilizado sem causar interferências durante a etapa de determinação. Esse estudo foi feito, em uma solução de referência, contendo todos os REE na concentração de 1 µg L⁻¹ e, também, em soluções com diferentes concentrações de HNO₃, obtidas a partir da digestão de 1000 mg de RV. O procedimento para esse estudo do efeito do ácido para a solução de referência (1 µg L⁻¹) está descrito no *item 3.1.2 (Materiais e Métodos)* e os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 34 a 36.

²³ Mello, P. A. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

⁴⁶ Todolí, J.L. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*: 54 (1999) 895-929.

⁴⁹ Todoli, J. L. *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrometry* 13 (1998) 55-62.

⁷⁶ Brenner, I. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta B*. 50 (1995) 323-331.

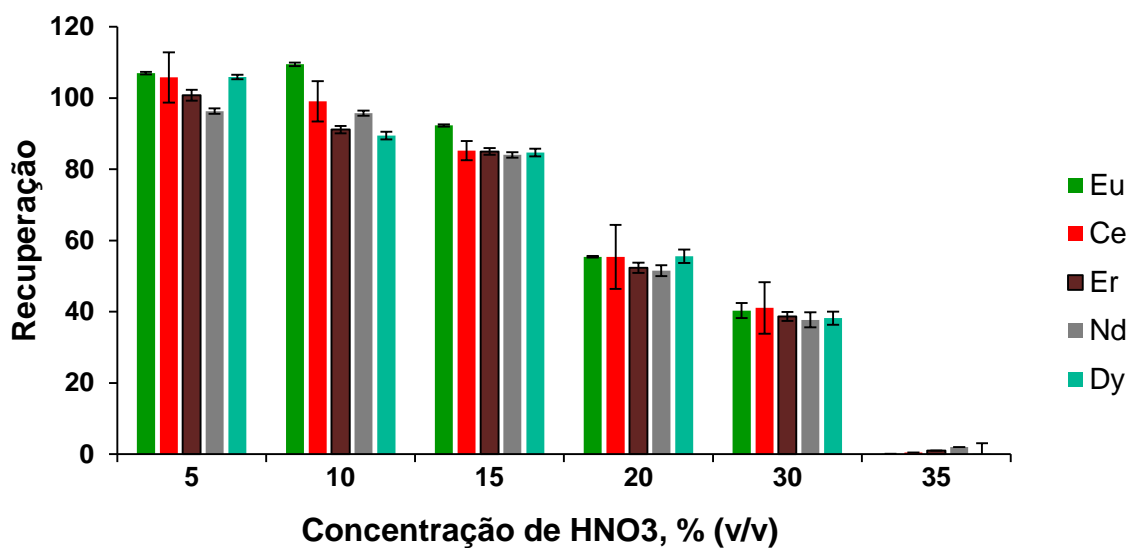


Figura 34. Efeito da concentração de HNO₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L⁻¹ de Eu, Ce, Er, Nd e Dy.

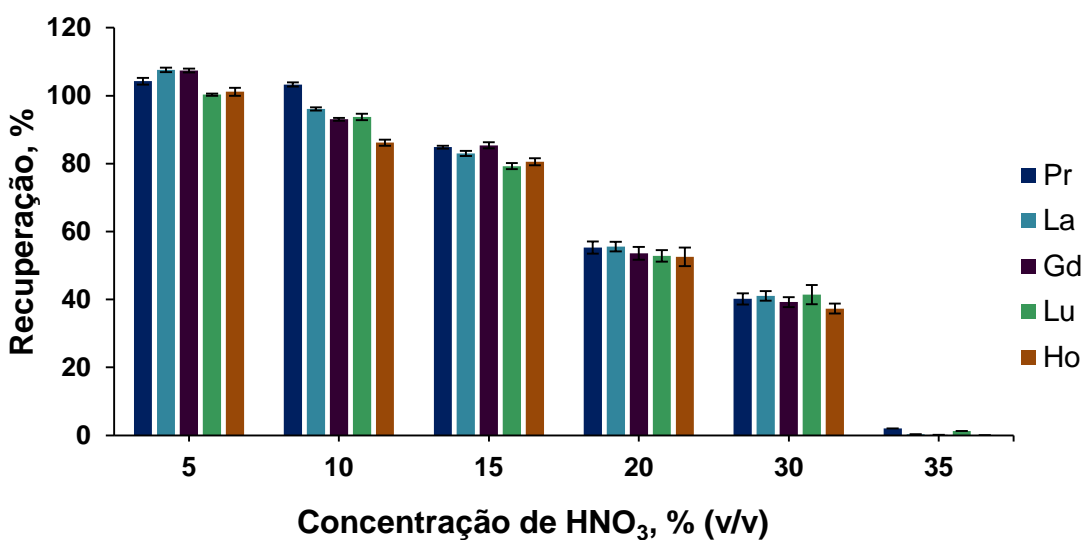


Figura 35. Efeito da concentração de HNO₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L⁻¹ de Pr, La, Gd, Lu e Ho.

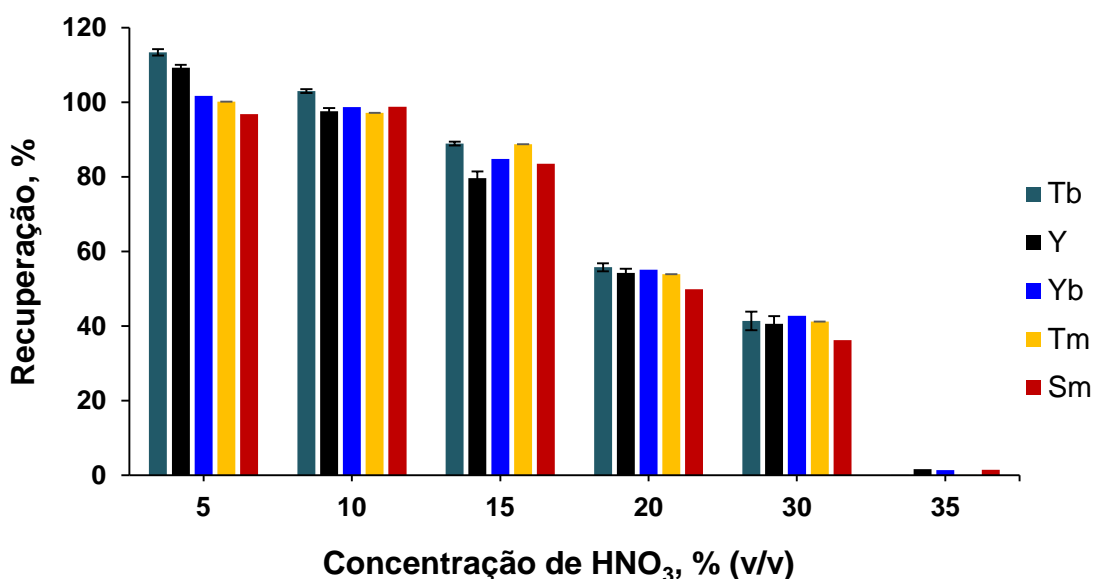


Figura 36. Efeito da concentração de HNO₃ (5 a 35%) utilizando USN (n = 5) para uma solução de referência contendo 1 µg L⁻¹ de Tb, Y, Yb, Tm e Sm.

Após o estudo da avaliação da concentração de HNO₃ com o uso do USN, foi observado que, em geral, as recuperações dos analitos foram diminuindo com o aumento da concentração de ácido. Assim, recuperações próximas a 60%, a partir da presença de 20% de HNO₃ em solução foram obtidas para todos os analitos.

O uso do USN apresenta maior aplicabilidade quando o objetivo é a redução de interferências causadas pelo ácido quando comparado com o nebulizador concêntrico. De acordo com *Brenner et al.*,⁷⁶ a supressão causada pela concentração de HNO₃ é mais pronunciada quando é utilizado o nebulizador concêntrico, pois esse sistema não possui a capacidade de eliminação da solução, que contém os analitos.

Foi proposto um estudo adicional do efeito da concentração de HNO₃ para soluções com diferentes teores de acidez residual obtidas após a digestão de 1000 mg de RV por MAWD-SRC. O procedimento para esse estudo está descrito no *item 3.1.2 (Materiais e Métodos)* e os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 37 e 38. Cabe destacar que os resultados para Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm e Yb estiveram abaixo do LOQ e, por isso, não foram apresentados.

⁷⁶ Brenner, I. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* 50 (1995) 323-331.

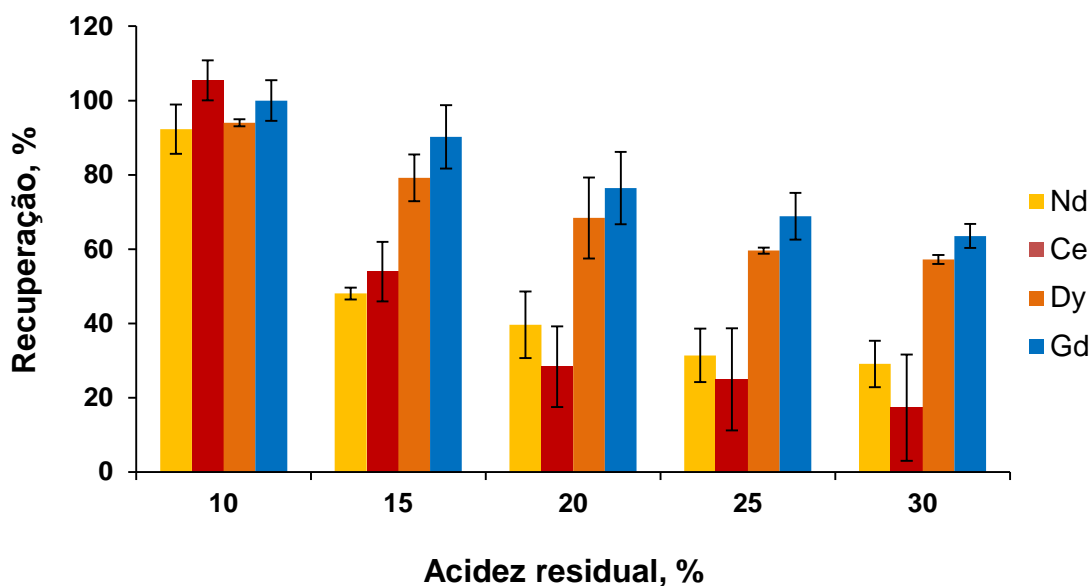


Figura 37. Recuperações obtidas para Nd, Ce, Dy e Gd após digestão de 1000 mg de RV em diferentes concentrações de HNO₃ (n = 5).

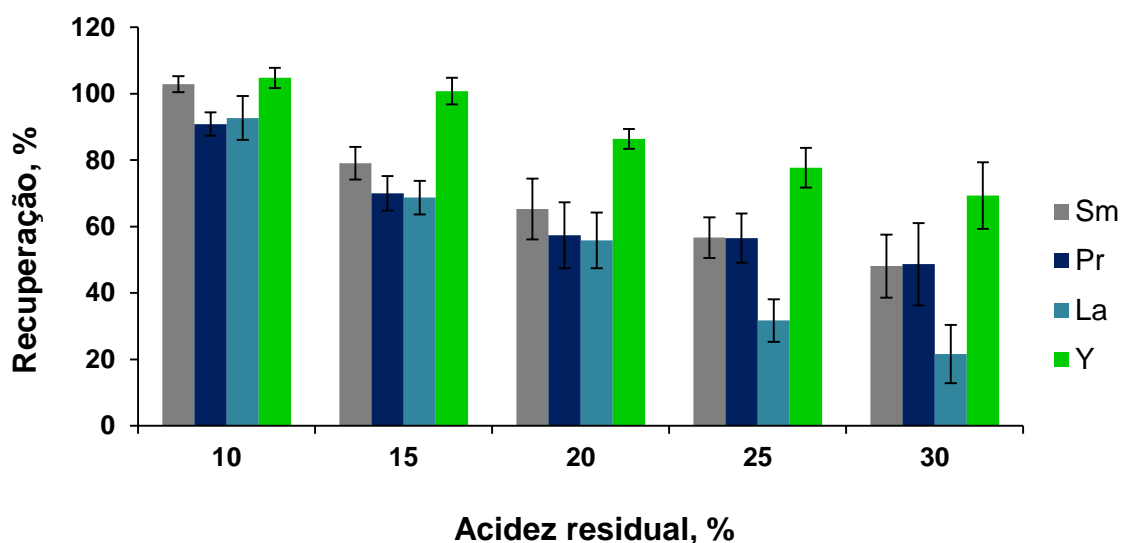


Figura 38. Recuperações obtidas para Sm, Pr, La e Y após digestão de 1000 mg de RV em diferentes concentrações de HNO₃ (n = 5).

Após o estudo da avaliação da concentração de HNO₃, foi possível observar que, recuperações inferiores a 80% são obtidas para todos os elementos em concentrações de HNO₃ superiores a 15% (exceto para Y). Esses resultados estão concordantes com os resultados obtidos a partir de uma solução de referência contendo todos REE na concentração de 1 µg L⁻¹. Cabe destacar que o teor de C para

as soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de C por MAWD-SRC ficou na faixa de 7-10 mg de C/100 mg de amostra.

A partir desse estudo, foi verificado que a elevada acidez residual, de fato, é o principal problema na determinação de REE por USN-ICP-MS. Teores de C na faixa de 7 a 10 mg de C/100 mg de amostra (concentração presente nos digeridos) não causaram supressão de sinal, quando comparado com o estudo feito nas soluções de referência (uma vez que não havia C presente). Assim, acidez residual inferior a 15% não causa interferências durante a etapa de determinação.

4.7 Determinação de elementos terras raras após digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema UltraWave®

Foi estabelecido após as otimizações que a melhor condição para a digestão de 1000 mg de petróleo "A", RAT ou RV, seria a condição formada por 8 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹. Essa condição foi adequada, pois as soluções obtidas, após o procedimento de digestão, apresentaram acidez residual média inferior a 15% (14,6 ± 1,1; 8,4 ± 0,8 e 8,6 ± 0,3%), para Petróleo "A", RAT e RV. Assim, as soluções podem ser determinadas concentradas e sem interferências do efeito da concentração do ácido.

As soluções digestoras formadas por 8 e 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, após digestão do petróleo "A", RAT e RV apresentaram teores de C de 7,0 ± 0,5; 8,4 ± 0,8 e 8,5 ± 1,2 para 8 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e 5,3 ± 0,8; 6,7 ± 0,7 e 6,8 ± 1,0 mg de C/100 mg de amostra para 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, para petróleo "A", RAT e RV, respectivamente. Os resultados para a determinação de C não apresentaram grandes variações e, por isso, foram menos decisivos na escolha da solução digestora mais adequada.

A acidez residual para todas as outras soluções digestoras (8 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%, 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e 10 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ + 1 mL de H₂O₂ 50%) foram superiores a 15% para as soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de petróleo "A", RAT e RV. Assim, sucessivas diluições seriam necessárias para a determinação de REE por USN-ICP-MS e USN-ICP OES. Com isso, maior seria a probabilidade desses elementos estarem abaixo do LOQ. Nesse sentido, foi escolhida uma condição que fosse possível a digestão de 1000 mg de

petróleo “A”, RAT e RV (8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1}) e que, obtivesse acidez residual inferior a 15%.

Após a avaliação da temperatura, tempo de digestão e da solução digestora adequada para a digestão de 1000 mg das amostras, foi feita a determinação de REE por USN-ICP-MS e USN-ICP OES nas soluções obtidas após MAWD-SRC. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados obtidos após MAWD-SRC para petróleo (“A”, “B” e “C”), RAT e RV (1000 mg de amostra e 8 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹) e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Resultados expressos em ng g⁻¹ (média ± desvio padrão, n=5).

Analitos	USN-ICP-OES, ng g ⁻¹					USN-ICP-MS, ng g ⁻¹				
	Petróleo “A”	Petróleo “B”	Petróleo “C”	RAT	RV	Petróleo “A”	Petróleo “B”	Petróleo “C”	RAT	RV
Ce	< 100	< 100	< 100	1096 ± 100	< 100	< 6,42	< 6,42	13,3 ± 0,6	972 ± 89	21,5 ± 2,0
Dy	< 10,4	< 10,4	< 10,4	121 ± 8	< 10,4	0,880 ± 0,068	< 0,11	2,53 ± 0,11	120 ± 3	2,35 ± 0,27
Er	< 19,8	< 19,8	< 19,8	54,4 ± 2,0	< 19,8	0,603 ± 0,052	< 0,05	1,35 ± 0,04	56,3 ± 1,5	< 0,05
Eu	< 6,55	< 6,55	< 6,55	32,5 ± 2,9	< 6,55	< 0,06	< 0,06	0,558 ± 0,042	32,0 ± 1,5	< 0,06
Gd	< 20,3	< 20,3	< 20,3	137 ± 3	< 20,3	0,888 ± 0,081	< 0,15	2,23 ± 0,11	140 ± 4	2,34 ± 0,25
Ho	< 16,1	< 16,1	< 16,1	24,2 ± 2,8	< 16,1	< 0,05	< 0,05	0,518 ± 0,042	23,6 ± 0,4	< 0,05
La	< 24,0	< 24,0	< 24,0	501 ± 31	< 24,0	< 3,53	< 3,53	5,74 ± 0,68	486 ± 30	23,5 ± 3,5
Lu	< 14,5	< 14,5	< 14,5	< 14,5	< 14,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	5,30 ± 0,21	< 0,05
Nd	< 23,2	< 23,2	< 23,2	540 ± 35	< 23,2	< 1,78	< 1,78	8,15 ± 0,61	548 ± 12	10,0 ± 0,51
Pr	< 58,3	< 58,3	< 58,3	133 ± 11	< 58,3	< 0,65	< 0,65	1,85 ± 0,11	120 ± 5	2,40 ± 0,32
Sm	< 54,5	< 54,5	< 54,5	127 ± 4	< 54,5	< 0,18	< 0,18	1,92 ± 0,12	128 ± 8	2,02 ± 0,10
Tb	< 21,5	< 21,5	< 21,5	< 21,5	< 21,5	< 0,05	< 0,05	0,411 ± 0,052	19,5 ± 1,1	< 0,05
Tm	< 20,2	< 20,2	< 20,2	< 20,2	< 20,2	< 0,04	< 0,04	0,150 ± 0,024	6,82 ± 0,43	< 0,04
Y	< 18,0	< 18,0	< 18,0	561 ± 50	< 18,0	< 0,37	*	14,1 ± 1,3	538 ± 24	10,5 ± 0,7
Yb	< 8,71	< 8,71	< 8,71	37,0 ± 3,1	< 8,71	0,713 ± 0,178	< 0,05	0,974 ± 0,063	35,4 ± 0,8	< 0,05

* Interferência durante a etapa de determinação

Após a digestão usando o método da MAWD-SRC, não foi possível a determinação de REE no petróleo “B” ($^{\circ}\text{API} = 10,8$), uma vez que interferências foram observadas durante a etapa de determinação. Uma possível explicação para essa interferência, é que 1000 mg da amostra de petróleo “B” foi facilmente digerida usando 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , o que resultou numa acidez residual de 25%. Assim, para a determinação de REE, a amostra teria que ser diluída pelo menos 2 vezes para a determinação e, com isso, todos os elementos ficariam abaixo do LOQ. Uma possível solução para esse problema poderia ser a diminuição do volume de HNO_3 para 6 mL ou então aumentar a massa de petróleo para massas superiores a 1000 mg. Esses resultados evidenciam, ainda mais que, a acidez residual é o fator limitante na determinação de REE por USN-ICP-MS, uma vez que o teor de C na amostra “B” após a digestão usando 8 mL de HNO_3 foi inferior a 1 mg de C/100 mg de amostra ($< 50 \text{ mg L}^{-1}$).

Assim, as características das amostras a serem digeridas estão diretamente relacionadas com a eficiência da digestão. Essa conclusão está concordante com um estudo feito por Pereira¹² em que comenta que os teores de C em solução e a acidez residual não estão diretamente relacionados ao API do petróleo, onde o petróleo “A” ($^{\circ}\text{API} = 11,1$) possui características de digestão diferentes do petróleo “B” que possui $^{\circ}\text{API}$ de 10,8. Isso pode ser explicado pela diferença na composição química dos dois petróleos (“A” e “B”). Entretanto, o petróleo “C” ($^{\circ}\text{API}=21,8$) possui acidez residual ($13,0 \pm 0,5\%$), semelhante ao petróleo “A” ($14,6 \pm 1,1\%$) após a digestão com 8 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} .

Mesmo utilizando 1000 mg de petróleo “A”, RAT ou de RV todos os resultados para os REE ficaram abaixo do LOQ para o petróleo “A”, “B”, “C” e para RV utilizando a técnica de USN-ICP OES (exceto Y no petróleo “B” e no RV). No entanto, usando a técnica de USN-ICP-MS a maioria dos analitos apresentavam concentração acima do LOQ para RV (exceto Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm e Yb) e para o petróleo “C” (exceto Lu). Para o petróleo “A” a concentração dos analitos variou de $0,603 \pm 0,052 \text{ ng g}^{-1}$ (Er) a $0,888 \pm 0,081 \text{ ng g}^{-1}$ (Gd).

Os desvios padrão relativo (RSDs) para as concentrações dos analitos que ficaram acima do LOQ obtidas após digestão por MAWD-SRC, foram relativamente baixos, podendo ser considerado adequado, uma vez que os analitos estão na faixa de ng L^{-1} em solução.

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

4.8 Limites de quantificação para elementos terras raras

Com a utilização das técnicas de USN-ICP OES e USN-ICP-MS, foram obtidos LOQs relativamente baixos (na faixa de ng g^{-1}) para os métodos de preparo de amostra avaliados (MIC, MAWD e MAWD-SRC). Os LOQs obtidos para essas técnicas podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12. Limites de quantificação, em ng g^{-1} , obtidos por USN-ICP OES e USN-ICP-MS após a avaliação dos métodos de preparo de amostra de MIC, MAWD e MAWD-SRC.

REE	USN-ICP OES			USN-ICP-MS		
	MIC	MAWD	MAWD-SRC	MIC	MAWD	MAWD-SRC
Ce	66,2	40,9	100	6,80	5,08	6,42
Dy	7,56	4,42	10,4	0,21	0,14	0,11
Er	9,35	9,04	19,8	0,11	0,07	0,05
Eu	3,12	3,90	6,55	0,11	0,11	0,06
Gd	15,5	12,1	20,3	0,22	0,20	0,15
Ho	5,40	4,05	16,1	0,07	0,06	0,05
La	5,68	30,0	24,0	3,30	4,80	3,53
Lu	7,12	5,23	14,5	0,03	0,04	0,05
Nd	16,5	15,0	23,2	2,60	2,94	1,78
Pr	21,5	14,9	58,3	0,85	0,43	0,65
Sm	38,7	36,4	54,5	0,34	0,44	0,18
Tb	11,9	9,65	21,5	0,04	0,13	0,05
Tm	7,08	7,63	20,2	0,04	0,03	0,04
Y	4,03	3,58	18,0	1,05	1,06	0,37
Yb	5,04	1,52	8,71	0,19	0,06	0,05

Como podem ser observados na Tabela 12, os LOQs obtidos para os REE utilizando a técnica de USN-ICP OES foram, relativamente, maiores quando

comparados com o uso de USN-ICP-MS para todos os métodos de preparo de amostras avaliados.

O método da MAWD apresentou, de maneira geral, os menores LOQs quando comparado ao método da MAWD-SRC em ambas as técnicas de determinação (USN-ICP OES e USN-ICP-MS). Isso pode ser explicado, pelo fato que a MAWD utiliza menor volume de ácido na digestão das amostras (6 mL) quando comparado com 10 mL no método da MAWD-SRC.

Os valores dos brancos para os métodos da MIC e da MAWD foram próximos (exceto para Ce, Dy Gd, La, Nd, Pr e Y). No entanto, a concentração de ácido final após digestão por MIC é de $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, o que evita diluições no momento das determinações. No método da MAWD-SRC, a acidez residual final é de aproximadamente 13%, o que, também, evita diluições durante a etapa de determinação. Assim, o método da MAWD apresenta a desvantagem de necessitar sucessivas diluições, um fator de 3 a 4 vezes, durante a etapa de determinação, mesmo possuindo menores valores de brancos, relativamente.

Dessa maneira, o uso da técnica de USN-ICP-MS, possibilita LOQs na faixa de $0,03 \text{ ng g}^{-1}$ (Lu) a $6,80 \text{ ng g}^{-1}$ (Ce) ambos no método da MIC. Entretanto, para a técnica de USN-ICP OES, os LOQs variaram de 1,52 (Yb na MAWD) a 100 ng g^{-1} (Ce na MAWD-SRC).

4.9 Determinação de REE em petróleo, RAT e RV por USN-ICP OES e USN-ICP-MS após diferentes métodos de preparo de amostras

Neste trabalho, três métodos de preparo de amostras foram investigados para petróleo, RAT e RV e posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Cabe ressaltar que, a MIC foi utilizada como método de referência para os demais métodos avaliados (MAWD e MAWD-SRC). Além disso, previamente à etapa de determinação dos analitos por USN-ICP OES as condições operacionais do espectrômetro (vazão do gás de nebulização, potência do plasma, vazão da bomba) além das temperaturas de aquecimento e resfriamento foram avaliadas. Estudos de interferências (presença de C e Na) na técnica de USN-ICP OES também foram avaliadas.

Além disso, foi feita uma avaliação do efeito da concentração de HNO_3 , previamente a determinação por ICP-MS, com o objetivo de estabelecer um limite máximo de acidez permitida para a determinação dos analitos. Cabe destacar que, a determinação de REE (tanto por ICP OES quanto por ICP-MS) foram feitas utilizando o USN.

Para cada método de preparo foram feitos estudos das condições, em relação à massa de amostra (MIC, MAWD e MAWD-SRC), tipo de solução digestora (MAWD e MAWD-SRC), solução de preenchimento do copo reacional, temperatura, tempo de aquecimento e volume de solução digestora (MAWD-SRC).

Conforme mencionado anteriormente, durante o desenvolvimento desses métodos buscou-se simplicidade, rapidez, alta frequência analítica e, principalmente, soluções compatíveis às técnicas analíticas disponíveis para a determinação de REE. Durante o decorrer da avaliação, foi observado que todos os métodos de preparo de amostra foram relativamente apropriados para a determinação de REE. Entretanto a acidez residual obtida no método da MAWD foi superior (aproximadamente 60%) à acidez residual do método da MAWD-SRC (faixa aproximada de 10 a 15%). Nesse caso, foi necessário empregar uma diluição das amostras, em um fator de 3 a 4 vezes, para evitar supressão de sinal. Assim, alguns elementos podem ficar abaixo do LOQ no método da MAWD.

Nas Tabelas 13 a 15 é possível observar a comparação entre os métodos de preparo de amostras investigados para a posterior determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e de RV.

Tabela 13. Resultados, em ng g^{-1} , obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para petróleo "A" após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).

Analitos	Petróleo "A"					
	USN-ICP OES			USN-ICP-MS		
	MIC	MAWD	MAWD-SRC	MIC	MAWD	MAWD-SRC
Ce	< 66,2	< 40,9	< 100	< 6,80	< 5,08	< 6,42
Dy	< 7,56	< 4,42	< 10,4	< 0,21	< 0,14	0,880 ± 0,068
Er	< 9,35	< 9,04	< 19,8	< 0,11	< 0,07	0,603 ± 0,052
Eu	< 3,12	< 3,90	< 6,55	< 0,11	< 0,11	< 0,06
Gd	< 15,5	< 12,1	< 20,3	< 0,22	< 0,20	0,888 ± 0,081
Ho	< 5,40	< 4,05	< 16,1	< 0,07	< 0,06	< 0,05
La	< 5,68	< 30,0	< 24,0	< 3,30	< 4,80	< 3,53
Lu	< 7,12	< 5,23	< 14,5	< 0,03	< 0,04	< 0,05
Nd	< 16,5	< 15,0	< 23,2	< 2,60	< 2,94	< 1,78
Pr	< 21,5	< 14,9	< 58,3	< 0,85	< 0,43	< 0,65
Sm	< 38,7	< 36,4	< 54,5	< 0,34	< 0,44	< 0,18
Tb	< 11,9	< 9,65	< 21,5	< 0,04	< 0,13	< 0,05
Tm	< 7,08	< 7,63	< 20,2	< 0,04	< 0,03	< 0,04
Y	< 4,03	< 3,58	< 18,0	< 1,05	< 1,06	< 0,37
Yb	< 5,04	< 1,52	< 8,71	< 0,19	< 0,06	0,713 ± 0,178

Tabela 14. Resultados, em ng g^{-1} , obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para RAT após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).

Analitos	RAT					
	USN-ICP OES			USN-ICP-MS		
	MIC	MAWD	MAWD-SRC	MIC	MAWD	MAWD-SRC
Ce	1002 ± 35	971 ± 50	1094 ± 100	995 ± 17	960 ± 38	972 ± 89
Dy	110 ± 5	109 ± 6	121 ± 8	116 ± 8	118 ± 6	120 ± 3
Er	54,2 ± 2,7	55,4 ± 3,5	54,4 ± 2,0	57,2 ± 2,4	57,7 ± 2,0	56,3 ± 1,5
Eu	32,6 ± 2,1	28,3 ± 2,7	32,5 ± 2,9	31,1 ± 1,5	31,5 ± 2,9	32,0 ± 1,5
Gd	135 ± 8	150 ± 14	137 ± 3	142 ± 6	138 ± 5	140 ± 4
Ho	20,4 ± 1,8	25,4 ± 3,4	24,2 ± 2,8	23,3 ± 1,5	24,0 ± 2,1	23,6 ± 0,4
La	505 ± 35	450 ± 32	501 ± 31	509 ± 50	513 ± 30	486 ± 30
Lu	< 7,12	< 5,23	< 14,5	5,38 ± 0,15	5,49 ± 0,38	5,30 ± 0,21
Nd	489 ± 40	517 ± 28	540 ± 35	555 ± 34	533 ± 12	548 ± 12
Pr	120 ± 9	133 ± 9	133 ± 11	126 ± 8	124 ± 7	120 ± 5
Sm	116 ± 11	109 ± 8	127 ± 4	123 ± 4	125 ± 6	128 ± 8
Tb	18,0 ± 2,0	22,4 ± 1,4	< 21,5	20,5 ± 1,8	21,1 ± 2,3	19,5 ± 1,1
Tm	< 7,08	< 7,63	< 20,2	6,40 ± 0,25	7,01 ± 0,54	6,82 ± 0,43
Y	495 ± 21	501 ± 30	561 ± 50	486 ± 67	565 ± 40	538 ± 24
Yb	34,0 ± 2,1	38,7 ± 3,8	37,0 ± 3,1	34,7 ± 0,9	35,4 ± 2,2	35,4 ± 0,8

Tabela 15. Resultados, em ng g⁻¹, obtidos para REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS para RV após diferentes métodos de preparo de amostras (n =5).

Analitos	RV					
	ICP-OES			ICP-MS		
	MIC	MAWD	MAWD-SRC	MIC	MAWD	MAWD-SRC
Ce	< 66,2	< 40,9	< 100	18,5 ± 2,5	19,3 ± 3,0	21,5 ± 2,0
Dy	< 7,56	< 4,42	< 10,4	< 0,21	2,7 ± 0,5	2,35 ± 0,27
Er	< 9,35	< 9,04	< 19,8	< 0,11	< 0,07	< 0,05
Eu	< 3,12	< 3,90	< 6,55	< 0,11	< 0,11	< 0,06
Gd	< 15,5	< 12,1	< 20,3	2,09 ± 0,12	2,25 ± 0,16	2,34 ± 0,25
Ho	< 5,40	< 4,05	< 16,1	< 0,07	< 0,06	< 0,05
La	19,8 ± 2,0	< 30,0	< 24,0	22,7 ± 1,7	25,4 ± 2,7	23,5 ± 3,5
Lu	< 7,12	< 5,23	< 14,5	< 0,03	< 0,04	< 0,05
Nd	< 16,5	< 15,0	< 23,2	11,3 ± 1,3	10,5 ± 0,9	10,0 ± 0,51
Pr	< 21,5	< 14,9	< 58,3	2,34 ± 0,10	2,60 ± 0,40	2,40 ± 0,32
Sm	< 38,7	< 36,4	< 54,5	2,25 ± 0,16	2,10 ± 0,20	2,02 ± 0,10
Tb	< 11,9	< 9,65	< 21,5	< 0,04	< 0,13	< 0,05
Tm	< 7,08	< 7,63	< 20,2	< 0,04	< 0,03	< 0,04
Y	13,6 ± 0,8	9,5 ± 1,6	< 18,0	13 ± 1	12,6 ± 2,0	10,5 ± 0,7
Yb	< 5,04	< 1,52	< 8,71	< 0,19	< 0,06	< 0,05

De acordo com os valores mostrados nas Tabelas 13 a 15, não foram encontradas diferenças estatísticas significativas nos resultados obtidos por USN-ICP OES e USN-ICP-MS nos métodos de preparo de amostra avaliados (ANOVA, nível de confiança de 95%) para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb. A amostra de RAT apresentou maiores concentrações dos REE, enquanto que, o Petróleo “A” praticamente, não possui REE, assim como o RV, em que (Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm e Yb) ficaram abaixo do LOQ em ambas as técnicas avaliadas.

Devido à completa combustão da amostra no método da MIC, as soluções resultantes apresentaram baixo teor de C ($< 1,5$ mg de C/100 mg de amostra), favorecendo a compatibilidade com as técnicas analíticas disponíveis para a determinação desses analitos.

Para os métodos da MIC e da MAWD-SRC, a concentração de HNO_3 residual foi de 0,7 e 3,3 mol L^{-1} , respectivamente, o que pode evita a etapa de diluição durante a determinação. Entretanto, quando foi utilizado o método da MAWD foi necessário efetuar diluições, em fatores de 3 a 4 vezes previamente à etapa de determinação, uma vez que as soluções obtidas após a digestão apresentaram acidez residual de aproximadamente 60% causando interferências na etapa de determinação.

Pode ser observado que a massa de amostra é um importante parâmetro quando se visa à determinação de REE em baixa concentração, garantindo LOQs relativamente baixos. Na amostra de petróleo “A”, foi possível a determinação de Dy ($0,880 \pm 0,068$ ng g^{-1}), Er ($0,603 \pm 0,052$ ng g^{-1}), Gd ($0,888 \pm 0,081$ ng g^{-1}) e Yb ($0,713 \pm 0,178$ ng g^{-1}) após a digestão pelo método da MAWD-SRC, o que não foi possível usando os outros métodos de preparo de amostra avaliados (MIC e MAWD). A determinação de Dy, Er, Gd e Yb pode ser feita na concentração da ordem de 10 ng L^{-1} e sem interferências perceptíveis durante a etapa de determinação.

A grande vantagem do método desenvolvido é que o sistema UltraWave® possibilita a digestão de maiores massas de amostra. Isso pode ser explicado pelas características do equipamento de micro-ondas. O sistema UltraWave® possui a vantagem das condições de digestão serem limitadas pela temperatura, com isso temperaturas na faixa de 250 a 270 °C são facilmente alcançadas. Considerando que, o sistema UltraWave® permite o uso de maiores temperaturas é possível esperar que massas maiores de amostras sejam possíveis de serem digeridas.

Entretanto, o sistema Multiwave[®], limita as condições de digestão pela pressão (80 bar).⁶⁸ Assim, quando essa pressão é alcançada a potência do forno de micro-ondas é interrompida e, como consequência, a temperatura também se torna limitada. No caso da digestão de petróleo, RAT e RV a temperatura máxima de digestão alcançada pelo sistema MultiWave[®] é em torno de 220 °C.

Tendo como base, as vantagens do sistema UltraWave[®] frente ao sistema MultiWave[®], foi possível a digestão de 1000 mg de petróleo, RAT e de RV, com teores de C em solução menores do que 10 mg de C/100 mg de amostra (< 2550 mg L⁻¹) e teores de acidez residual na faixa de 10 a 15%, o que não causa interferências durante a etapa de determinação. Assim, soluções concentradas podem ser determinadas sem a necessidade de diluições, o que acarreta vantagens mesmo usando um volume maior de HNO₃ (10 mL) para digestão das amostras.

Portanto, os métodos de MIC, MAWD e MAWD-SRC foram adequados para a digestão de petróleo, RAT e RV (mesmo apresentando diferentes características) para a posterior determinação de REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS.

⁶⁸ Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, 2003.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, objetivou-se desenvolver metodologias analíticas para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV. Para isso, foram avaliados três métodos de preparo de amostra: *i)* MIC, *ii)* MAWD e *iii)* MAWD-SRC. Também, foram avaliadas duas técnicas de determinação para REE: *i)* ICP OES e *ii)* ICP-MS. As condições operacionais da técnica de ICP-MS haviam sido previamente otimizadas por Pereira¹² e, adicionalmente, para a técnica de ICP OES, foram avaliados três nebulizadores (concêntrico, GemCone® e USN). Assim, a seguir, serão descritas as conclusões obtidas após o desenvolvimento desse trabalho:

1. Sistemas de nebulização empregados para a determinação de REE por ICP OES:

Foi observado que, o sistema USN apresentou sensibilidade superior aos demais sistemas de nebulização avaliados (concêntrico e GemCone®) para todos os comprimentos de onda estudados (na vista axial e radial). Os comprimentos de onda (em nm) que não apresentaram interferências durante as determinações foram: Ce (418,660), Dy (353,170), Er (349,910), Eu (412,970), Gd (342,247), Ho (345,600), La (408,672), Lu (261,542), Nd (406,109), Pr (390,844), Sm (359,260), Tb (350,917), Tm (346,220), Y (371,029) e Yb (369,419). Além disso, as intensidades para todos os comprimentos de onda na vista axial foram superiores quando comparadas com as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial.

2. As melhores condições para a determinação de REE por USN-ICP OES foram: vazão do gás de nebulização ($0,7 \text{ L min}^{-1}$), potência do plasma (1300 W), vazão da bomba ($2,3 \text{ mL min}^{-1}$), temperatura de aquecimento do USN ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) e temperatura de resfriamento ($10 \text{ }^\circ\text{C}$). Ademais, foi feito um estudo da interferência de C e Na, em solução. Foi observado que, Ce, Eu e Y apresentaram supressão de sinal (na faixa de 250 a 1000 mg L^{-1} de C em solução). Além disso, foram observadas interferências do efeito da concentração de Na para Eu e Nd (a partir de 40 mg L^{-1}), Dy e Ho (200 mg L^{-1}) e La (a partir 1000 mg L^{-1}).

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

3. Avaliação do efeito do ácido para determinação de REE por USN-ICP-MS:

Esse estudo foi feito tanto para uma solução de referência ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo todos os analitos) quanto para soluções obtidas após a digestão de 1000 mg de RV. Em ambos os casos, foi observada a presença de interferências de supressão de sinal na faixa de 10 a 15% de HNO_3 em solução.

4. Métodos de preparo de amostras: Os métodos foram desenvolvidos visando a digestão de maiores massas de petróleo "A", RAT e RV, levando em consideração a eficiência de digestão (teores de C em solução e acidez residual).

5. O método da MIC permitiu a determinação dos REE por USN-ICP-MS e USN-ICP OES). A MIC também apresentou teores de C inferiores à 1 mg de C/100 mg de amostra, minimizando interferências na etapa de determinação dos REE.

6. No método da MAWD, foram digeridos 500 mg de petróleo "A", RAT ou RV utilizando ambas as soluções digestoras avaliadas (6 mL HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ + 1 mL de H_2O_2 50%). No entanto, a acidez residual utilizando 5 mL HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ + 1 mL de H_2O_2 50% foi, aproximadamente, 60%, quando comparada com a solução digestora formada por 6 mL HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ (aproximadamente 55%) para petróleo "A", RAT e RV, enquanto que os teores de C ficaram na faixa de 10 a 20 mg de C/100 mg de amostra). Dessa forma, a solução digestora constituída por 6 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada a melhor condição para a determinação de REE em ambas as técnicas de determinação (USN-ICP OES e USN-ICP-MS).

7. O método da MAWD-SRC foi adequado para a digestão de 1000 mg de petróleo "A", RAT e de RV em um tempo de aquecimento de 40 min e em temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando 8 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, o teor de C foi inferior a 10 mg de C/100 mg de amostra ($< 2500 \text{ mg L}^{-1}$) e acidez residual inferior a 15% para todas as amostras.

8. Quando comparados os métodos da MAWD e da MAWD-SRC, foi possível perceber que o método da MAWD-SRC é mais adequado para a digestão de petróleo "A", RAT e RV. Além disso, esse método permitiu a digestão de até 1000 mg de petróleo e posterior determinação dos REE por USN-ICP OES e USN-ICP-MS, sem necessidade a necessidade da etapa de diluição.

9. Dessa forma, o método de MAWD-SRC utilizando 8 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi considerado adequado para a digestão de petróleo "A", RAT e de RV e posterior determinação de REE. Além disso, os resultados obtidos após a digestão

foram concordantes com os resultados obtidos a partir do método de referência (MIC).

10. Os LOQs para a técnica de USN-ICP-MS foram bem menores (0,04 ng g⁻¹ para Tm a 6,42 ng g⁻¹ para Ce) em relação aos LOQs obtidos pela técnica de USN-ICP OES (6,55 ng g⁻¹ para Eu a 100 ng g⁻¹ para Ce) utilizando o método proposto para digestão das amostras.

De forma geral, os métodos da MIC, MAWD e MAWD-SRC foram considerados adequados para digestão de petróleo, RAT e RV para posterior determinação de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb por USN-ICP OES e USN-ICP-MS. Os resultados obtidos pelos métodos da MAWD e da MAWD-SRC foram concordantes com os resultados obtidos pelo método de referência (MIC). Além disso, no método da MAWD-SRC foi possível a digestão de 1000 mg de petróleo "A", RAT e RV com teor de C em solução menor do que 10 mg de C/100 mg de amostra e acidez residual menor do que 15%. Assim, os digeridos podem ser determinados diretamente por USN-ICP-MS sem efetuar uma etapa de diluição, pois nessas condições, não foram observadas a presença de interferências durante a determinação. Cabe destacar que, concentração de HNO₃ superior a 15% causa interferência na técnica de USN-ICP-MS para determinação de REE.

No que se refere à técnica de ICP OES, esta se mostrou adequada para a determinação de REE utilizando USN, podendo ser uma alternativa para a determinação de REE, embora os LOQs sejam, relativamente maiores. Além disso, a probabilidade da presença de interferências durante a etapa de determinação pode ser maior dependendo da amostra.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Farah, M. A., *Petróleo e seus derivados*, Rio de Janeiro, Brasil, 2012, 282 p.
2. Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.
3. Zhang, L. P., Zhao, Y. Q., Jin, Z. J., Bai, G. P., Yang, L., Geochemical characteristics of rare earth elements in petroleum and their responses to mantle-derived fluid: an example from the dongying depression, East China, *Energy Exploration & Exploitation* 27 (2009) 47-68.
4. Nakada, R., Takahashi, Y., Zheng, G. D., Yamamoto, Y., Shimizu, H., Abundances of rare earth elements in crude oils and their partitions in water, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.
5. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
6. Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., Pereira, L. S. F., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Flores, E. M. M., High-Efficiency Microwave-Assisted Digestion Combined to in Situ Ultraviolet Radiation for the Determination of Rare Earth Elements by Ultrasonic Nebulization ICPMS in Crude Oils, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.
7. Bentlin, F. R. S., Pozebon, D., Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 627-634.
8. Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R., Grotti, M., Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples, *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 18-25.
9. Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras*, 2010, 340 p.
10. Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, 2007, 292 p.
11. Flores, E. M. M., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 2014, 400 p.

12. Pereira, J. S. F., Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS, Tese de doutorado, departamento de Química, Santa Maria-RS, 2011.
13. Takeda, K., Arikawa, Y., Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.
14. Milestone, Srl UltraWAVE, Operator Manual, 2013.
15. Speight, J. G., Handbook of petroleum analysis, 2001, 519 p.
16. Matar, S., Hatch, L. F., Chemistry of petrochemical processes, S. Matar, L. F. Hatch, 2000, 392 p.
17. Vinokurov, S. F., Gottikh, R. P., Pisotsky, B. I., REE distribution in the resin-asphaltene fractions as a geochemical criterion for identification of sources of trace elements in oil, *Geochemistry International* 48 (2010) 355-365.
18. Petróleo, E. B., Curso de formação de operadores de refinaria processos de refino, Brasil. 76 p.
19. Gary H. J, G. E. H., Petroleum refining technology and economics 4^a ed., 2001, 455 p.
20. Quelhas, A.D., Lage, D. F. S., Abadie E., Sousa, E. C. M., Cordeiro, F. G., Krahl, I. M., Farah, M. A., Araújo, M. A. S., Brasil, N. I. Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente, 1^a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012, 76 p.
21. Zhao, S., Xu, Z., Xu, C., Chung, K. H., Feedstock characteristic index and critical properties of heavy crudes and petroleum residua, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 41 (2004) 233-242.
22. Slavcheva, E., Shone, B., Turnbull, A., Review of naphthenic acid corrosion in oil refining, *British Corrosion Journal* 34 (1999) 125-131.
23. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G., Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.
24. Ebdon, L., Evans, E. H., Pretorius, W. G., Rowland, S. J., Analysis of geoporphyryns by high-temperature gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography

- inductively coupled plasma mass spectrometry. Plenary lecture, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 939-943.
25. Vassileva, C. D., Preliminary results on chemical and phase-mineral composition of syrian petroleum coke and ash, *Comptes Rendus De L Academie Bulgare Des Sciences* 63, 2010, pp. 129-163.
 26. Gottikh, R. P., Vinokurov, S. F., Pisotskii, B. I., Rare-earth elements as geochemical criteria of endogenous sources of microelements contained in oil, *Doklady Earth Sciences* 425 (2009) 325-329.
 27. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil - A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
 28. Yasnygina, T. A., Malykh, Y. M., Rasskazov, S. V., Primina, S. P., Zemskaya, T. I., Khlystov, O. M., The ICP-MS determination of rare earths and other metals in baikal crude oil: comparison with crude oils in Siberia and the Russian far east, *Doklady Earth Sciences* 411 (2006) 1237-1240.
 29. Mitra, S., Sample preparation techniques in analytical chemistry, 2003, 162 p.
 30. Duyck, C., Miekeley, N., Porto da Silveira, C. L., Szatmari, P., Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1979-1990.
 31. Knapp, G., mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochimica Acta* 2 (1991) 445-455.
 32. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, Dissertação de Mestrado, Program de Pós graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
 33. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
 34. Oliveira, A. P., Villa, R. D., Antunes, K. C. P., Magalhães, A., Silva, E. C., Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation, *Fuel* 88 (2009) 764-766.

35. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.
36. Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.
37. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. d. F. P., Guimarães, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
38. Silva, S. V., Picoloto, R. S., Flores, E. M. M., Wagner, R., Richards, N. S. P. S., Barin, J. S., Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination, *Food Chemistry* 190 (2016) 364-367.
39. Oliveira, J. S. S., Picoloto, R. S., Bizzi, C. A., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.
40. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.
41. Barclay, D., Microwave digestion. Moves to 21st century, Today's Chemist at work, 2004.
42. Muller, C. C., Muller, A. L. H., Pirola, C., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES, *Microchemical Journal* 116 (2014) 255-260.
43. Muller, A. L. H., Oliveira, J. S. S., Mello, P. A., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active

- pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements, *Talanta* 136 (2015) 161-169.
44. Nóbrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., Jordão, C. E., Pollo, F., Microwave-assisted digestion of organic samples: how simple can it become, *Talanta* 98 (2012) 272-276.
 45. Fernandez, A., Murillo, M., Carrion, N., Mermet, J. M., Influence of operating conditions on the effects of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 217-221.
 46. Todolí, J. L., Mermet, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 895-929.
 47. Canals, A., Gras, L., Contreras, H., Elimination of nitric acid interference in ICP-AES by using a cyclonic spray chamber/Nafion membrane-based desolvation system, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 219-226.
 48. Stewart, I., W. Olesik, J., Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 843-854.
 49. Todoli, J. L., Mermet, J. M., Canals, A., Hernandis, V., Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 55-62.
 50. Leclercq, A., Nonell, A., Torro, J. L. T., Bresson, C., Vio, L., Vercoouter, T., Chartier, F., Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part I. Theoretical considerations, *Analytica Chimica Acta* 885 (2015) 33-56.
 51. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., Loos-Vollebregt, M. T. C., Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
 52. Agatemor, C., Beauchemin, D., Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 66-83.
 53. Grindlay, G., Mora, J., Vollebregt, M., Vanhaecke, F., A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively

- coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.
54. Mesko, M. F., Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., de Moraes Flores, E. M. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.
55. Pereira, J. S. F., Antes, F. G., Diehl, L. O., Knorr, C. L., Mortari, S. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1268-1274.
56. Kulkarni, P., Chellam, S., Mittlefehldt, D. W., Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 581 (2007) 247-259.
57. Dressler, V. L., Pozebon, D., Matusch, A., Becker, J. S., Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry* 266 (2007) 25-33.
58. Orvini, E., Speziali, M., Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: state of the art in the year 2000, *Microchemical Journal* 59 (1998) 160-172.
59. Herbert, C. G., Johnstone, R. A. W., *Mass Spectrometry Basics*, London, 2002, 474 p.
60. Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry*, Germany, 2007, 496 p.
61. Allain, P., Jaunault, L., Mauras, Y., Mermet, J. M., Delaporte, T., Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1497-1498.
62. Soin, A., Maryutina, T., Musina, N., Soin, A., New Possibility for REE Determination in Oil, *International Journal of Spectroscopy* 2012 (2012) 5.
63. Evans, E. H., Giglio, J. J., Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. a review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 1-18.
64. Thomas W., May, R. H. W., A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 150-155.65.
65. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, 1998, 964 p.

66. Hernández, G. C., Cabezas, A. J. Q., Díaz, M. F., Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS), *Talanta* 68 (2005) 47-53.
67. Nolte, J., ICP Emission Spectrometry, Alemanha, 2002, 267 p.
68. Anton Paar GmbH, Multiwave 300 Microwave Sample Preparation System, Software version v1.27-Synt, 2003.
69. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
70. Ali, M. F., Abbas, S., A review of methods for the demetallization of residual fuel oils, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 573-584.
71. Fraser, M. M., Beauchemin, D., Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental ions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1705-1731.
72. Dubuisson, C., Poussel, E., Todoli, J. L., Mermet, J. M., Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 593-600.
73. Araújo, G. C. L., Gonzalez, M. H., Ferreira, A. G., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2121-2132.
74. Bizzi, C. A., Flores, E. L. M., Nobrega, J. A., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mortari, S. R., Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 332-338.
75. Bancroft, W. D., Murphy, N.F., Oxidation and reduction with Hydrogen Peroxide, *The Journal of Physical Chemistry* 39 (1934) 377-398.

-
76. Brenner, I. B., Mermet, J. M., Segal, I., Long, G. L., Effect of nitric and hydrochloric acids on rare earth element (REE) intensities in inductively coupled plasma emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 323-331.
 77. Mester, Z., Sturgeon, R. E., Sample preparation for trace element analysis, 1^a ed., 2003, 1286 p.
 78. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Müller, E. I., Schmidt, L., Nóbrega, J. A., Flores, E. M. M., Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

A.1 Pressões máximas atingidas durante a combustão

Foram feitos estudos no procedimento da MIC para avaliar a massa máxima de amostra que seria possível digerir com segurança. É sabido que, a pressão máxima atingida durante o processo de combustão está diretamente relacionada com a massa de amostra utilizada e com a pressão inicial de oxigênio utilizada (20 bar).

O procedimento do método da MIC para o estudo da massa de amostra está descrito no *item 3.3.2 (Materiais e Métodos)*. Foram utilizadas as amostras de petróleo “A” e “C” (°API = 11,1 e 21,8 respectivamente), além do RAT e do RV. Inicialmente, a pressão de oxigênio foi fixada em torno de 20 bar e a massa de amostra foi avaliada de 100 a 450 mg. Desse modo, a pressão máxima atingida durante a combustão e a variação de pressão foram monitoradas de acordo com a massa utilizada.

Utilizando massas de 400 mg, para ambas as amostras, a pressão máxima atingida pelo sistema é bem menor do que a pressão máxima permitida pelo fabricante do sistema (80 bar).⁶⁸ O perfil das digestões para as amostras avaliadas pode ser observada na Figura A 1.

⁶⁸ Anton Paar GmbH, Software version v1.27-Synt, 2003.

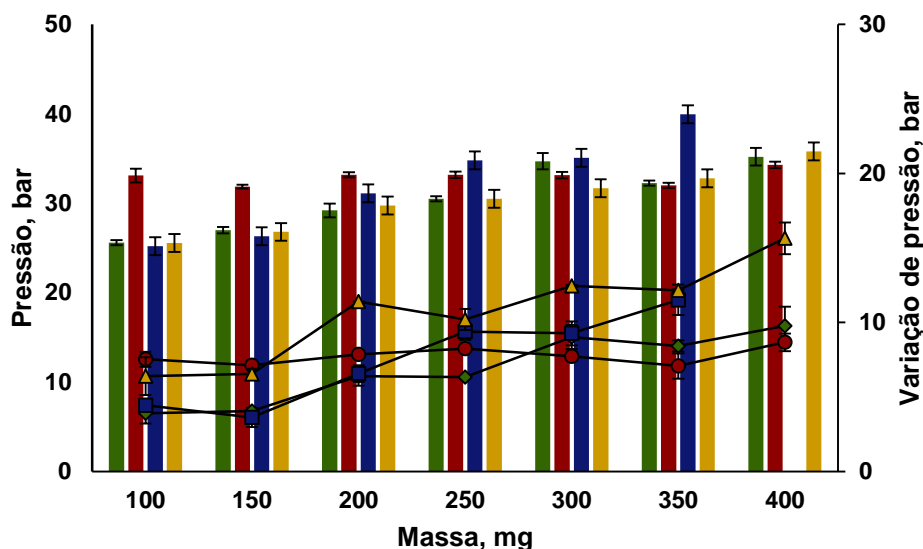


Figura A 1. Pressão máxima atingida durante o processo de combustão por MIC para o petróleo "A" (■), petróleo "C" (■), RAT (■) e RV (■) e variação de pressão para o petróleo "A" (—▲—), petróleo "C" (—■—), RAT (—◆—) e RV (—●—). Para o petróleo "C" utilizou-se 350 mg e para as demais amostras 400 mg.

Dessa maneira (Figura A 1), a massa máxima de 400 mg de petróleo "A", RAT e RV foi possível digerir utilizando a MIC. Essa massa (400 mg) pode ser considerada uma massa relativamente elevada, considerando a digestão em sistema fechado. Isso contribui para a obtenção de LOQs relativamente baixos, o que é importante para a determinação de elementos em nível de ng g^{-1} .

Para o petróleo "C", foi possível fazer a digestão de até 350 mg, sem que haja um aumento significativo de pressão do sistema. Uma possível explicação para esse comportamento é que, por se tratar de um petróleo mais leve ($\text{API} = 21,8$), quando comparado com os petróleos "A" e "B", poderá conter maiores concentrações de frações voláteis como a nafta.¹⁵ Como consequência, pode ocorrer um aumento da pressão no interior dos frascos durante o processo de combustão. A principal alternativa para o controle desse aumento de pressão é a redução da massa de petróleo a ser digerido.

¹⁵ Speight, J. G., *Handbook of petroleum Analysis*, 2ª ed., 2001, 519 p.

A.2 Otimização das condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para a determinação de REE

Para a determinação de REE, geralmente, são usadas as técnicas de ICP-MS^{5,28} e NAA.⁸ Entretanto, considerando possíveis interferências de formação de óxidos e hidróxidos na técnica de ICP-MS, bem como a necessidade de um reator nuclear na técnica de NAA,⁸ existe a necessidade do estudo de técnicas alternativas para a determinação desses analitos. Embora alguns estudos demonstrem possíveis interferências na etapa da determinação de REE por ICP OES em amostras geológicas e ambientais,^{7,8} neste trabalho, foi proposto um estudo, cujo objetivo é verificar a adequabilidade da técnica de ICP OES para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV. Assim, foram avaliados três tipos de nebulizadores: concêntrico, GemCone® e USN. É importante destacar que o nebulizador USN é uma importante ferramenta, quando o objetivo é determinar os REE, pois possui um sistema de dessolvatação e, nesse caso, auxilia na remoção do solvente. A remoção do solvente pode possibilitar o aumento da detectabilidade dos analitos.^{7,8,65}

Primeiramente, foram selecionados alguns comprimentos de onda para o estudo da técnica de ICP OES. Considerando a possibilidade do uso da vista axial e radial do espectrômetro óptico, todos os comprimentos de onda tiveram suas intensidades monitoradas em ambas as vistas (axial e radial).

Alguns parâmetros instrumentais da técnica de ICP OES foram avaliados: *i*) vazão do gás de nebulização, *ii*) potência do plasma, *iii*) vazão da bomba, *iv*) temperatura de aquecimento do USN e *v*) temperatura de resfriamento do USN. Os parâmetros foram avaliados para os três nebulizadores utilizados (concêntrico, GemCone® e USN). Assim, foi verificado que as intensidades do sinal para os comprimentos de onda monitorados utilizando os nebulizadores concêntrico e GemCone® foram inferiores quando comparados com o USN, e por isso, não foram apresentadas (nas Figuras A 2 a A 17).

⁵ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 844 (2014) 8-14.

⁷ Bentlin, F. R. S. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 627-634.

⁸ Ardini, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18-25.

²⁸ Yasnygina, T. A. *et al.*, *Dokl. Earth Sci.* 411 (2006) 1237-1240.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

A.2.1 Avaliação da vazão do gás de nebulização

O gás de nebulização possui a função de carrear a amostra, na forma de aerossol até o plasma e, também, está diretamente relacionado com a intensidade do sinal dos analitos a serem determinados. Geralmente, na maioria dos trabalhos é utilizada uma vazão de 0,6 a 1,0 L min⁻¹.⁶⁷ Quanto maior o tempo de permanência do aerossol formado a partir da amostra, no plasma, maior a energia que os analitos poderão absorver. Dessa forma, é preferível que, uma vazão menor seja utilizada, pois o resfriamento do plasma com a introdução da amostra é menos acentuado e, portanto, maior sua temperatura. Entretanto, quando é utilizada uma vazão muito pequena do gás de nebulização, a quantidade de amostra que chega ao plasma é reduzida e, conseqüentemente, menor é a intensidade do sinal.⁶⁷

A otimização da vazão do gás de nebulização foi feita com uma solução de referência (1 µg L⁻¹) contendo Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb. A vazão do gás de nebulização aplicada foi de 0,70 a 1,20 L min⁻¹ (em intervalos de 0,05 L min⁻¹) para cada comprimento de onda monitorado. As intensidades para os REE podem ser observadas nas Figuras A 2 a A 5, respectivamente, para o sistema USN.

⁶⁷ Joachim, N., ICP Emission Spectrometry, Alemanha, 2002, 267 p.

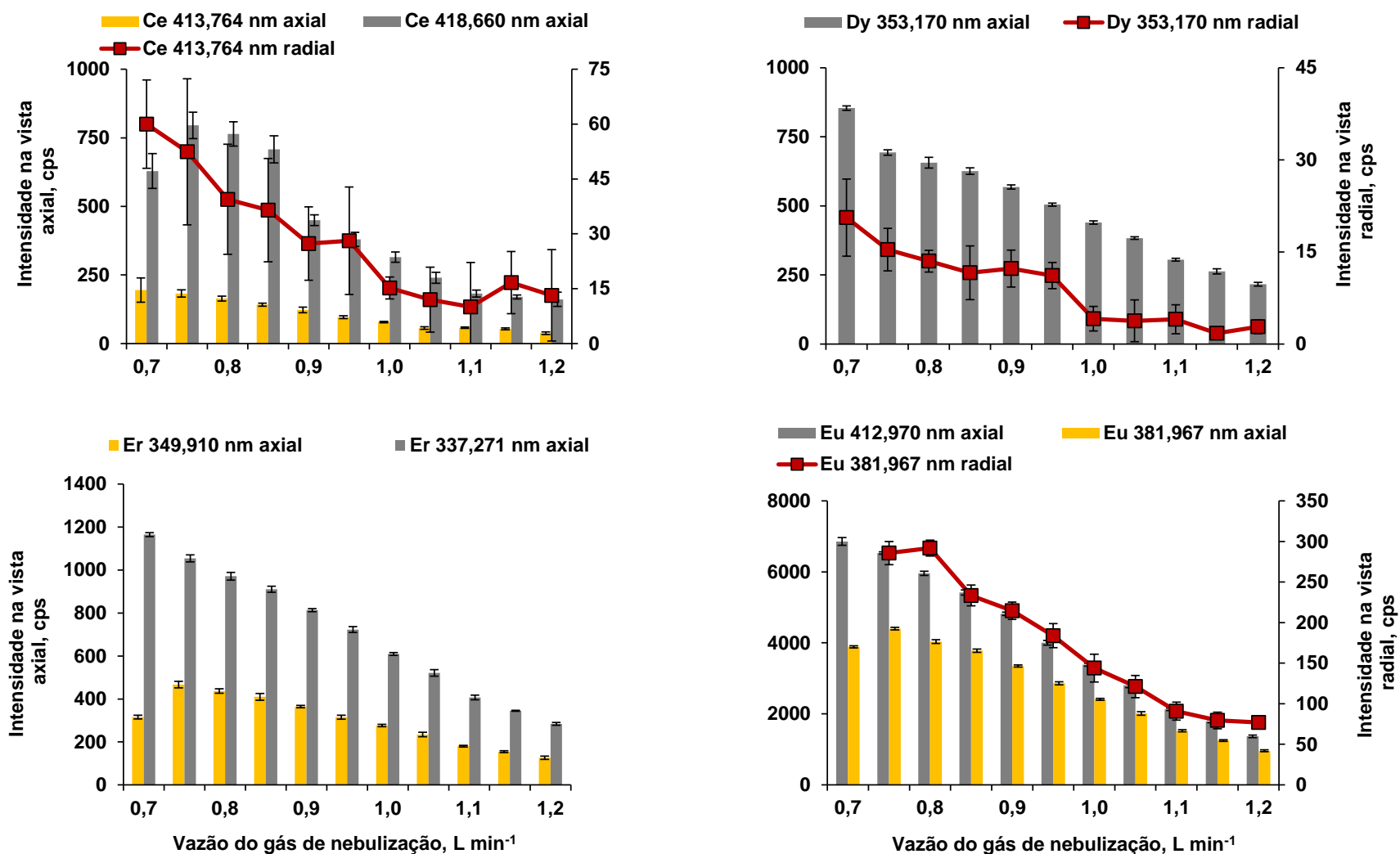


Figura A 2. Efeito da vazão do gás de nebulização para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).

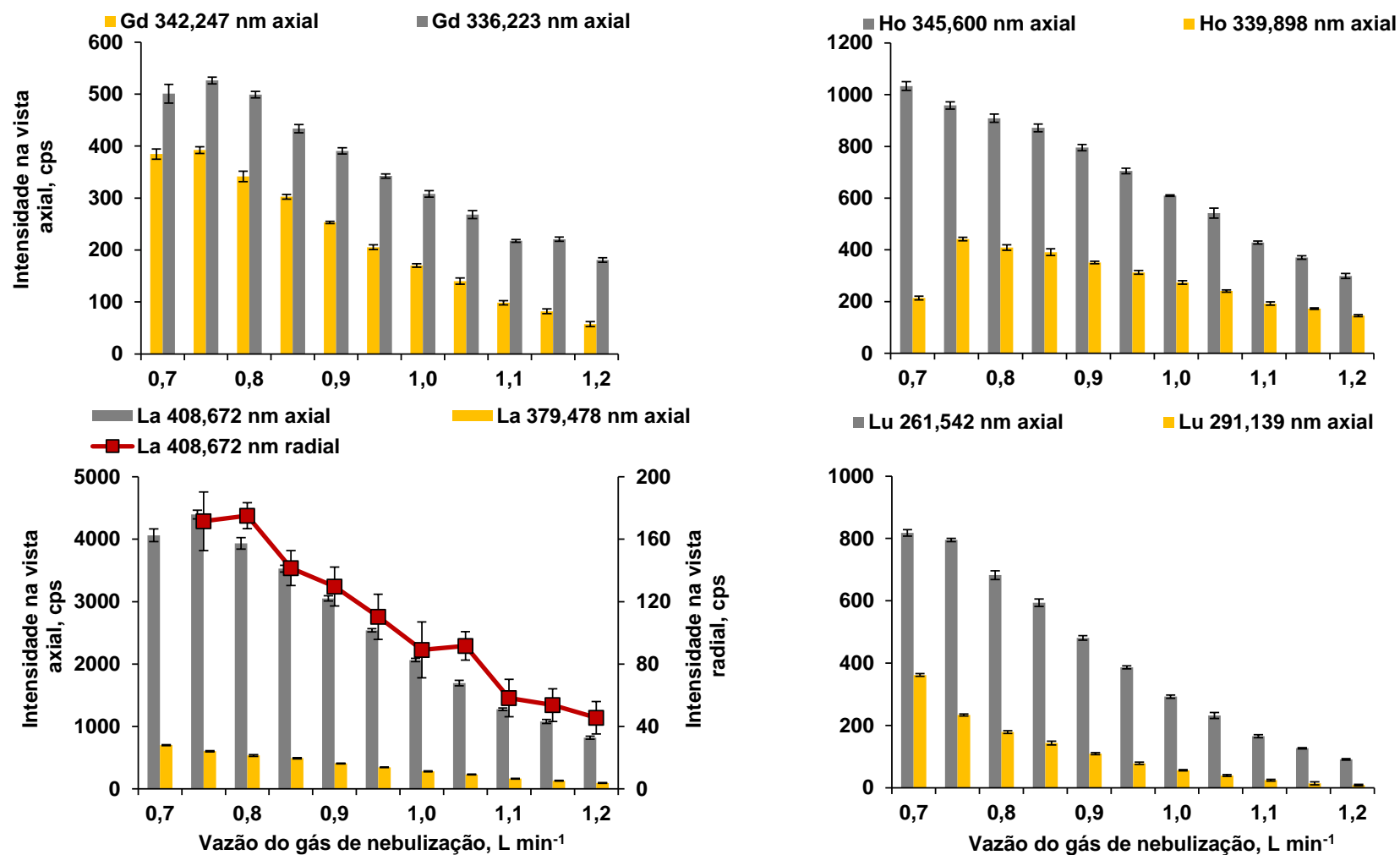


Figura A 3. Efeito de vazão do gás de nebulização para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).

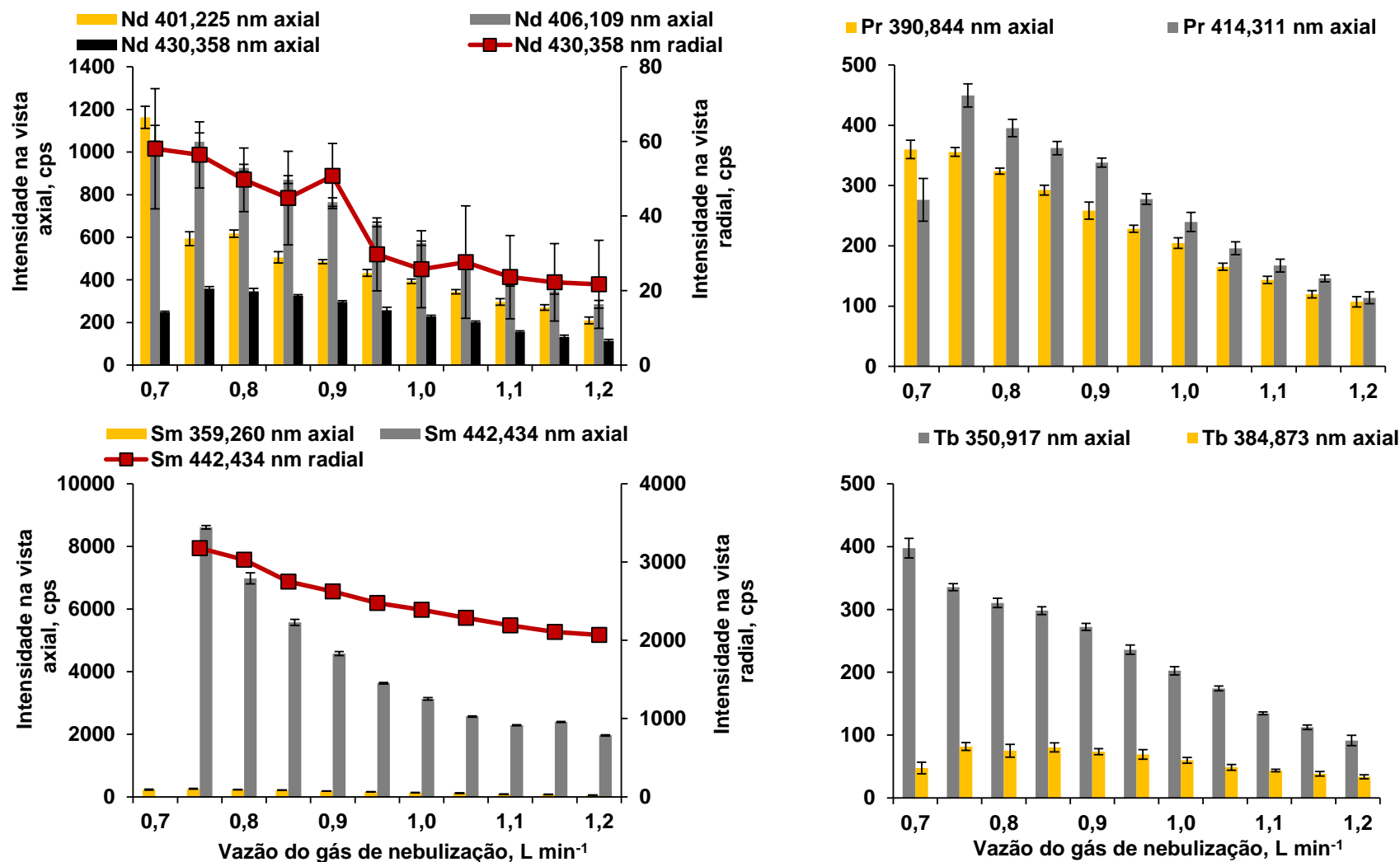


Figura A 4. Efeito de vazão do gás de nebulização para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).

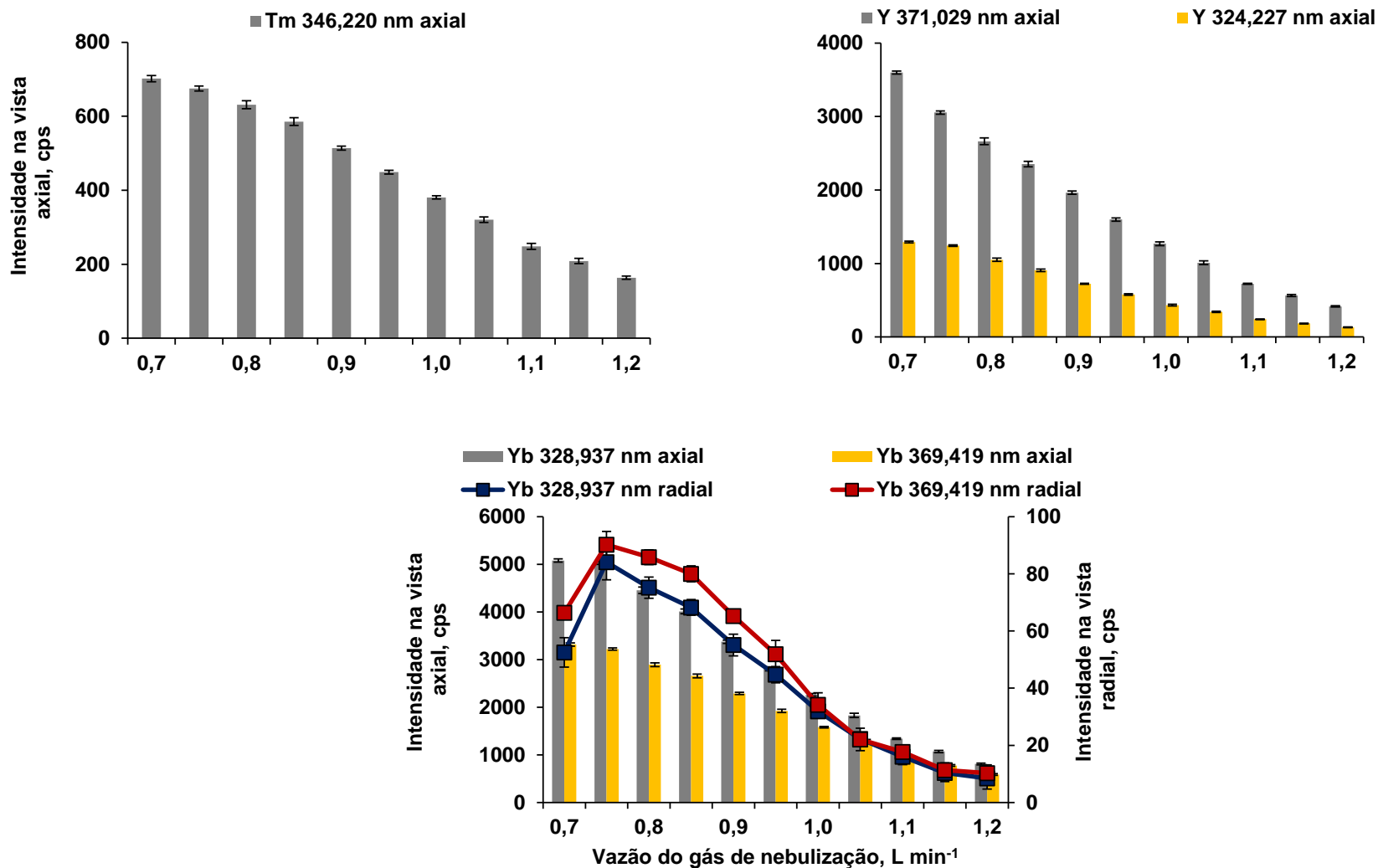


Figura A 5. Efeito de vazão do gás de nebulização para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador ultrassônico. As barras representam os comprimentos de onda da vista axial e as linhas representam os comprimentos de onda na vista radial (n=5).

Conforme esperado, as intensidades do sinal na vista radial foram menores quando comparadas com aquelas na vista axial para todos os comprimentos de onda avaliados. É importante considerar que esse comportamento não foi alterado independente da vazão do gás de nebulização avaliada.

Entretanto, quando as intensidades dos comprimentos de onda da vista radial são comparadas entre si, foi possível observar que, Sm (442,434 nm) teve a maior intensidade na vista radial (aproximadamente 3000 cps na vazão de 0,7 L min⁻¹). Contrariamente, as intensidades na mesma vista (radial) para, Ce (418,660), Er (337,271 e 349,910), Eu (412,970), Gd (336,223 e 342,247), Ho (339,898 e 345,600), Lu (261,542 e 291,139), Nd (430,358 e 406,109), Pr (414,311 e 390,844), Sm (359,260) e Tb (350,917 e 384,873 nm) não foram detectadas e, assim, não estão representadas nas Figuras A 2 a A 5. Isso pode ser explicado pelo princípio teórico da vista radial, uma vez que a intensidade da radiação que atinge o detector nessa condição é menor,⁶⁷ enquanto que na vista axial a região da zona analítica é diretamente direcionada ao detector.

Apesar das intensidades dos comprimentos de onda na vista axial terem sido superiores às obtidas na vista radial, foi possível observar (Figuras A 2 a A 5) que, as intensidades foram diminuindo com o aumento da vazão do gás de nebulização. Uma possível explicação para isso pode ser, pelo resfriamento do plasma e pelo deslocamento da zona analítica quando a amostra atinge o plasma, em ambas as vistas.

Conforme mencionado anteriormente, as intensidades do sinal na vista axial foram maiores para todos os analitos. Nesse sentido, os comprimentos de onda para Eu (412,970 e 381,967), La (408,672), Sm (442,434), Y (371,029) e Yb (369,419 nm) apresentaram as maiores intensidades (superiores a 2000 cps na vazão de 0,7 L min⁻¹).

No entanto, durante a etapa de determinação foi observada a presença de interferências nos comprimentos de onda do Pr (414,311 nm) e do Sm (442,434). Com isso, optou-se por escolher os comprimentos de onda de 390,844 e 359,260 nm para Pr e Sm, respectivamente.

⁶⁷ Joachim, N., ICP Emission Spectrometry, Alemanha, 2002, 267 p.

Os nebulizadores concêntrico e GemCone® apresentaram intensidades menores quando comparados com o USN em ambas as vistas (radial e axial) para os REE. Entretanto, comparando estes dois nebulizadores entre si (concêntrico e GemCone®), as maiores intensidades foram obtidas utilizando o nebulizador concêntrico. Isso pode ser explicado pelo princípio de funcionamento dos dois nebulizadores, uma vez que o nebulizador concêntrico forma um aerossol mais fino e por isso maiores quantidades de amostra são introduzidas para o plasma.⁶⁷

Os resultados obtidos após a otimização da vazão do gás de nebulização para os nebulizadores avaliados (concêntrico, GemCone® e USN) estão concordantes com o estudo feito por Pereira.¹² Nesse estudo, foi avaliado o uso de nebulizadores com sistema de dessolvatação (USN e APEX) acoplados à técnica de ICP-MS. Além disso, foi possível concluir que, houve um aumento da intensidade de sinal para todos os isótopos dos REE monitorados utilizando os nebulizadores APEX e USN quando comparados com as intensidades do sinal para os mesmos isótopos utilizando o nebulizador concêntrico. Ademais, foi possível concluir que a taxa de formação de óxidos foi superior quando não utilizado nebulizadores com sistema de dessolvatação, onde o solvente não é eliminado. As maiores intensidades do sinal dos isótopos monitorados na técnica de ICP-MS foram obtidos em vazões maiores do gás de nebulização (0,95 a 1,05 L min⁻¹), onde a taxa de formação de óxidos manteve-se aproximadamente constante.¹²

A.2.2 Otimização da potência do plasma

A otimização da potência do plasma também foi estudada para os três sistemas de nebulização avaliados (concêntrico, GemCone® e USN). Potência na faixa de 900 a 1400 W (em intervalos de 50 W) foram aplicadas no gerador de radiofrequência para a formação do plasma. As intensidades para cada comprimento de onda monitorado foram comparadas a fim de estabelecer a melhor condição. Nesse estudo, também foi utilizada uma solução contendo 1 µg L⁻¹ dos REE. Cabe destacar que, a vazão do gás de nebulização utilizada para a determinação de REE foi de 0,7 L min⁻¹ (previamente otimizada).

¹² Pereira, J. S. F., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2011.

⁶⁷ Joachim, N., ICP Emission Spectrometry, Alemanha, 2002, 267 p.

Conforme esperado, os comprimentos de onda apresentaram menores intensidades quando foi utilizado os nebulizadores concêntrico e GemCone[®]. Assim, os valores de intensidade não foram apresentados na forma de gráficos. As intensidades do sinal obtidas para a avaliação da potência do plasma utilizando o USN para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb, podem ser observados na Figuras A 6 a A 9.

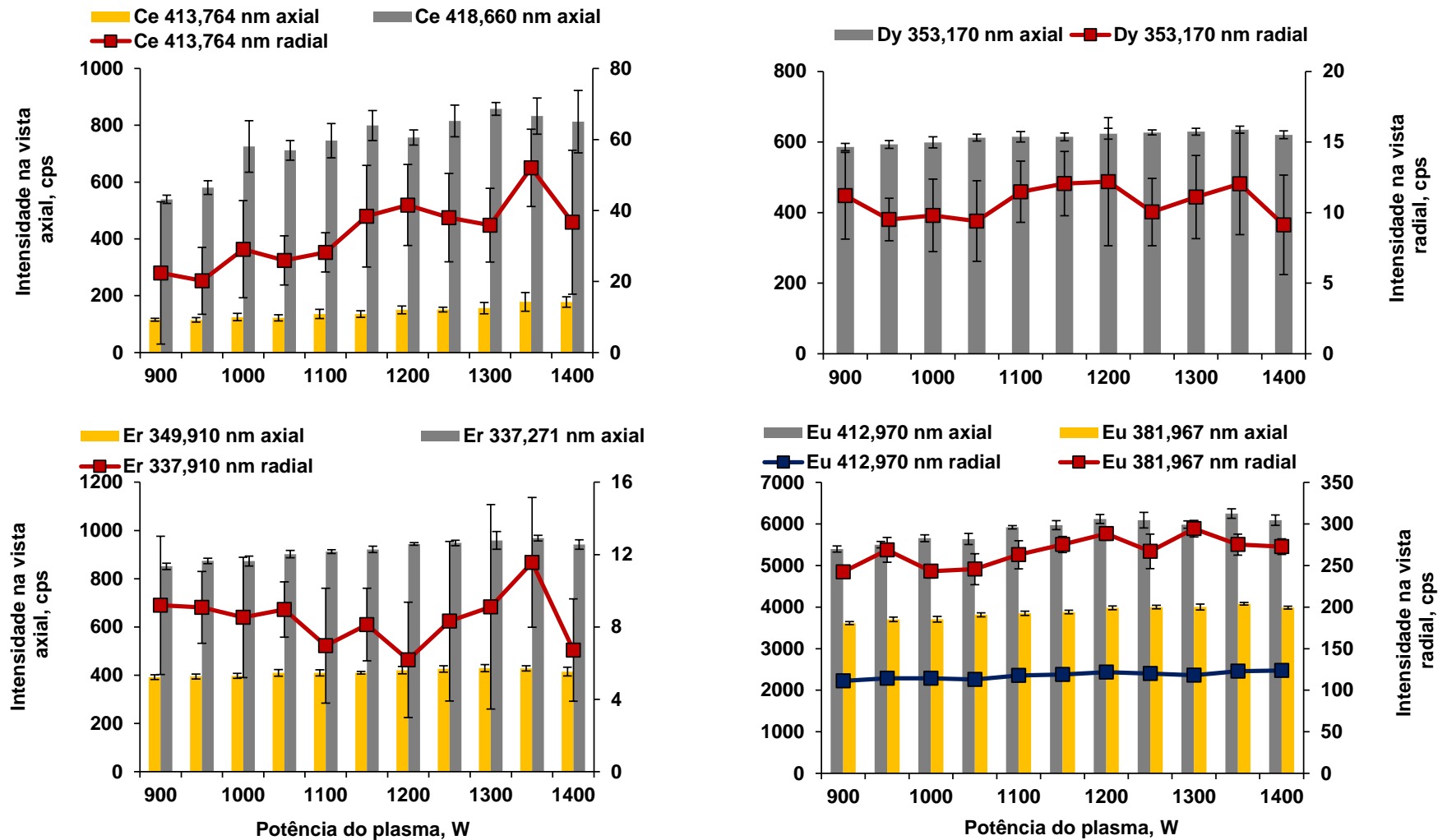


Figura A 6. Efeito da potência do plasma para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

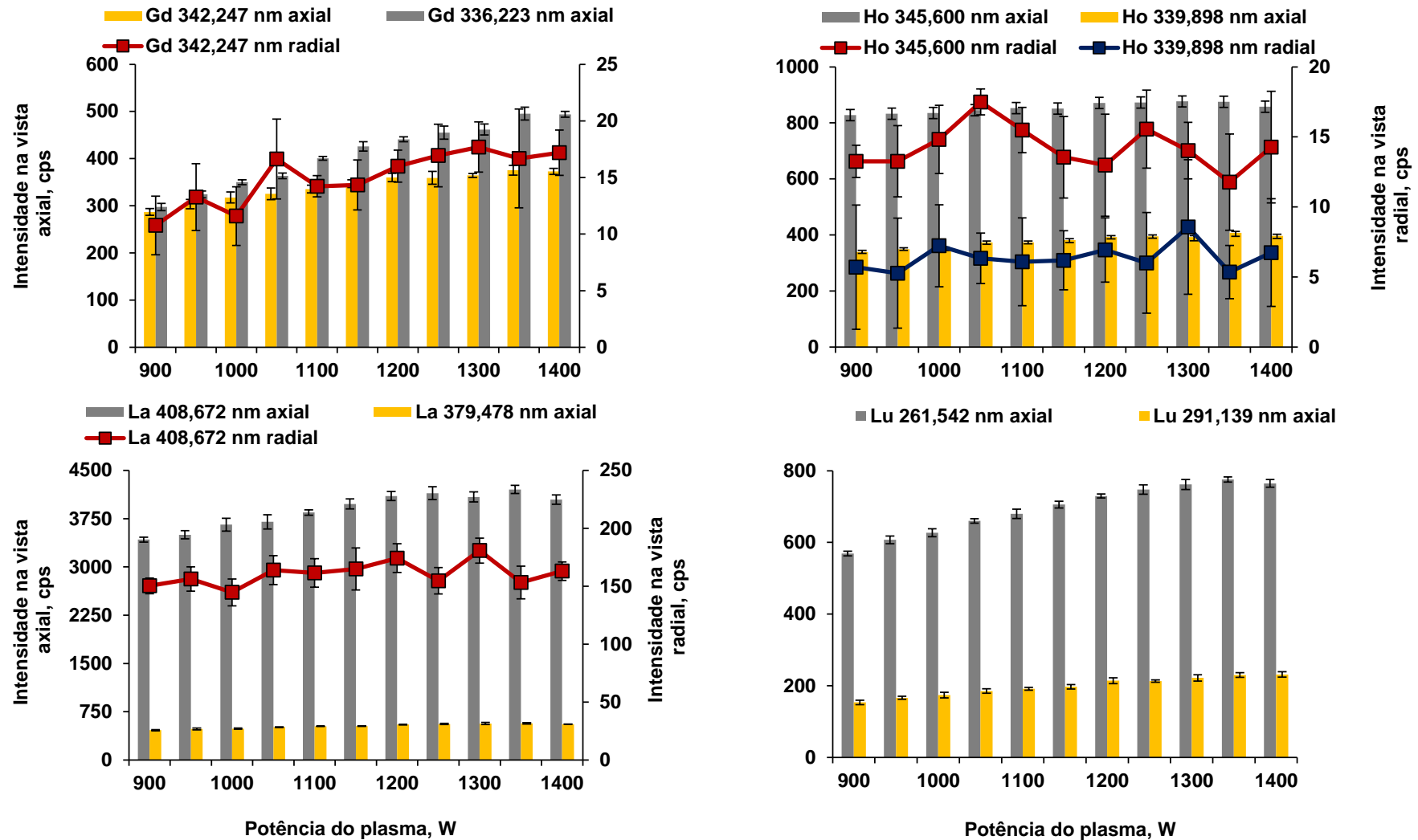


Figura A 7. Efeito da potência do plasma para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

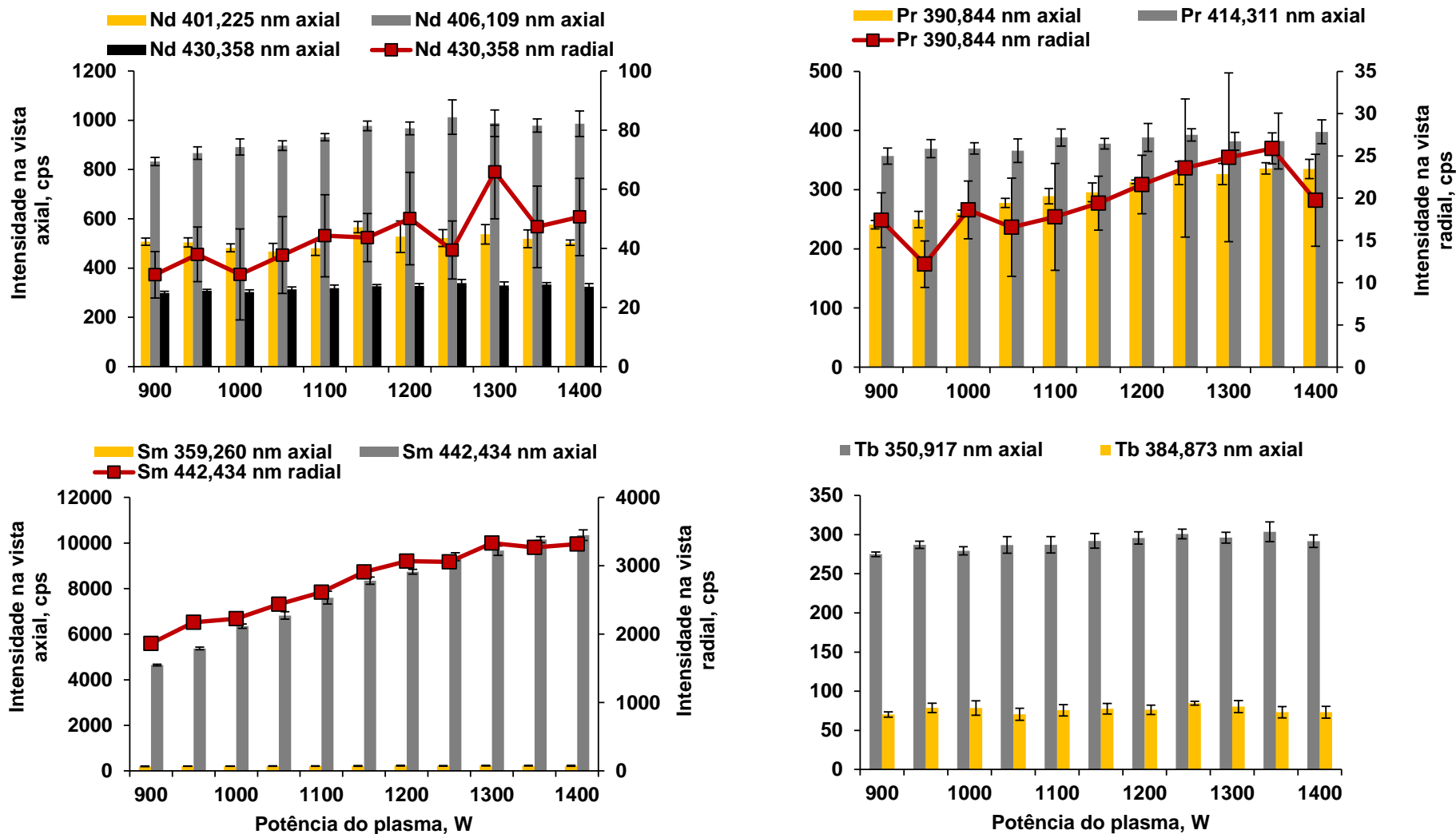


Figura A 8. Efeito da potência do plasma para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

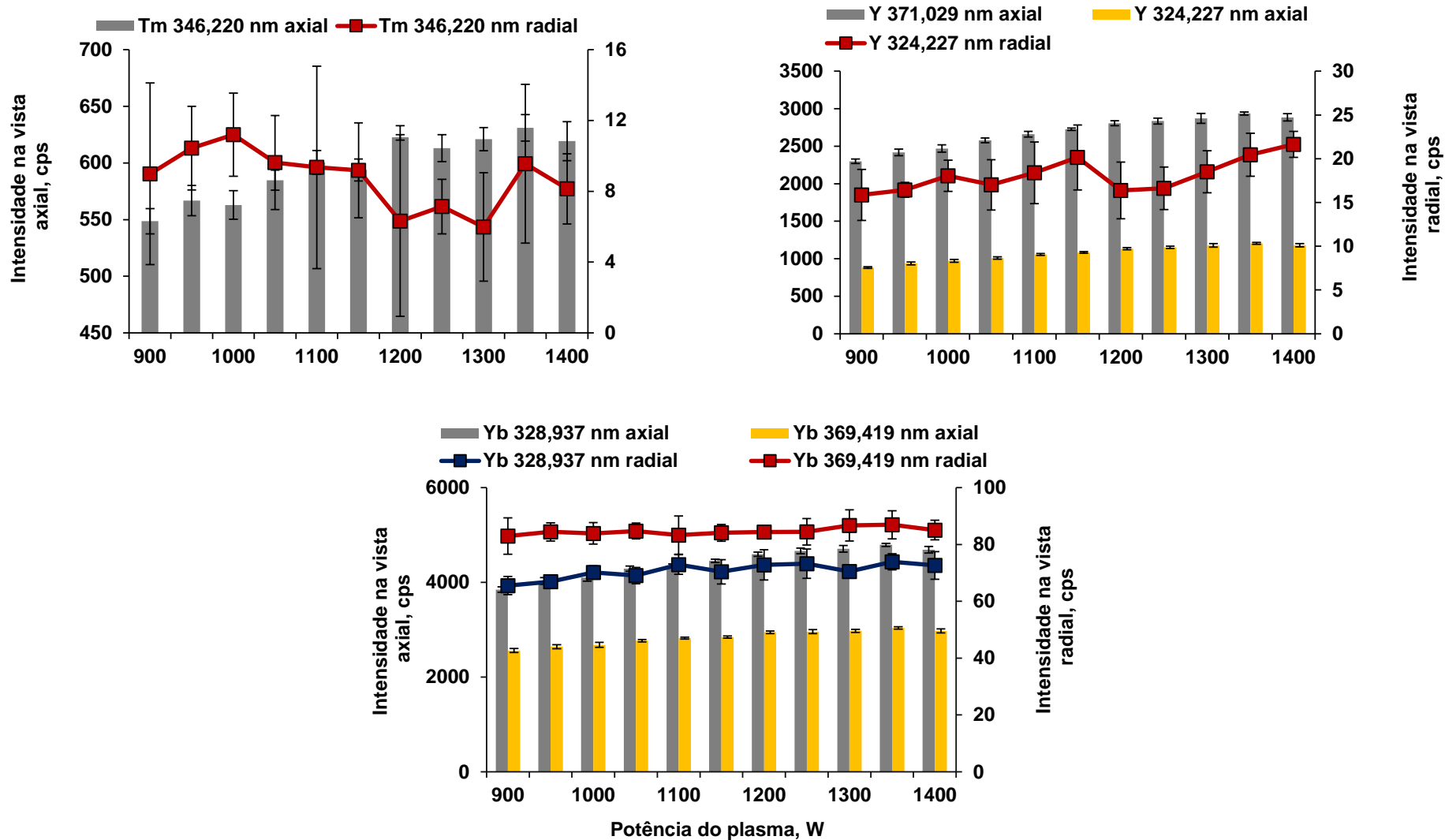


Figura A 9. Efeito da potência do plasma para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

Após a otimização da potência do plasma (900 a 1400 W), foi possível observar que, de maneira geral, as intensidades do sinal para os comprimentos de onda avaliados utilizando o nebulizador USN não variaram de forma significativa para potências entre 1300 e 1400 W. As intensidades do sinal foram aumentando à medida que a potência aplicada no gerador de radiofrequência foi aumentando. Isso pode ser explicado pela maior energia que o plasma terá, dificultando a excitação dos REE. Entretanto, a partir de 1300 W as intensidades são mantidas, aproximadamente, constantes. Assim a potência de 1300 W foi escolhida para a determinação desses elementos.

Assim como no estudo anterior, as intensidades dos comprimentos de onda obtidas quando foi utilizado os nebulizadores concêntrico e GemCone[®] foram menores, quando comparadas com o USN. Dessa maneira, as intensidades para esses nebulizadores não serão apresentados na forma de gráficos.

A.2.3 Otimização da vazão da bomba

A otimização da vazão da bomba foi avaliada para todos os sistemas de nebulização estudados (concêntrico, GemCone[®] e USN). A vazão da bomba foi avaliada de 1,0 a 3,0 mL min⁻¹ (em intervalos de 0,1 mL min⁻¹) para cada elemento estudado. Para isso, foi utilizada uma solução contendo 1 µg L⁻¹ dos REE. As condições previamente otimizadas da vazão do gás de nebulização e da potência do plasma foram utilizadas para a avaliação da vazão da bomba (0,7 L min⁻¹ e 1300 W).

Assim, como nas otimizações anteriores, os nebulizadores concêntrico e GemCone[®] apresentaram as menores intensidades para os comprimentos de onda avaliados para todos os REE e por isso não serão apresentados. Os resultados para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb estão mostrados nas Figuras A 10 a A 13 para o sistema de nebulização USN.

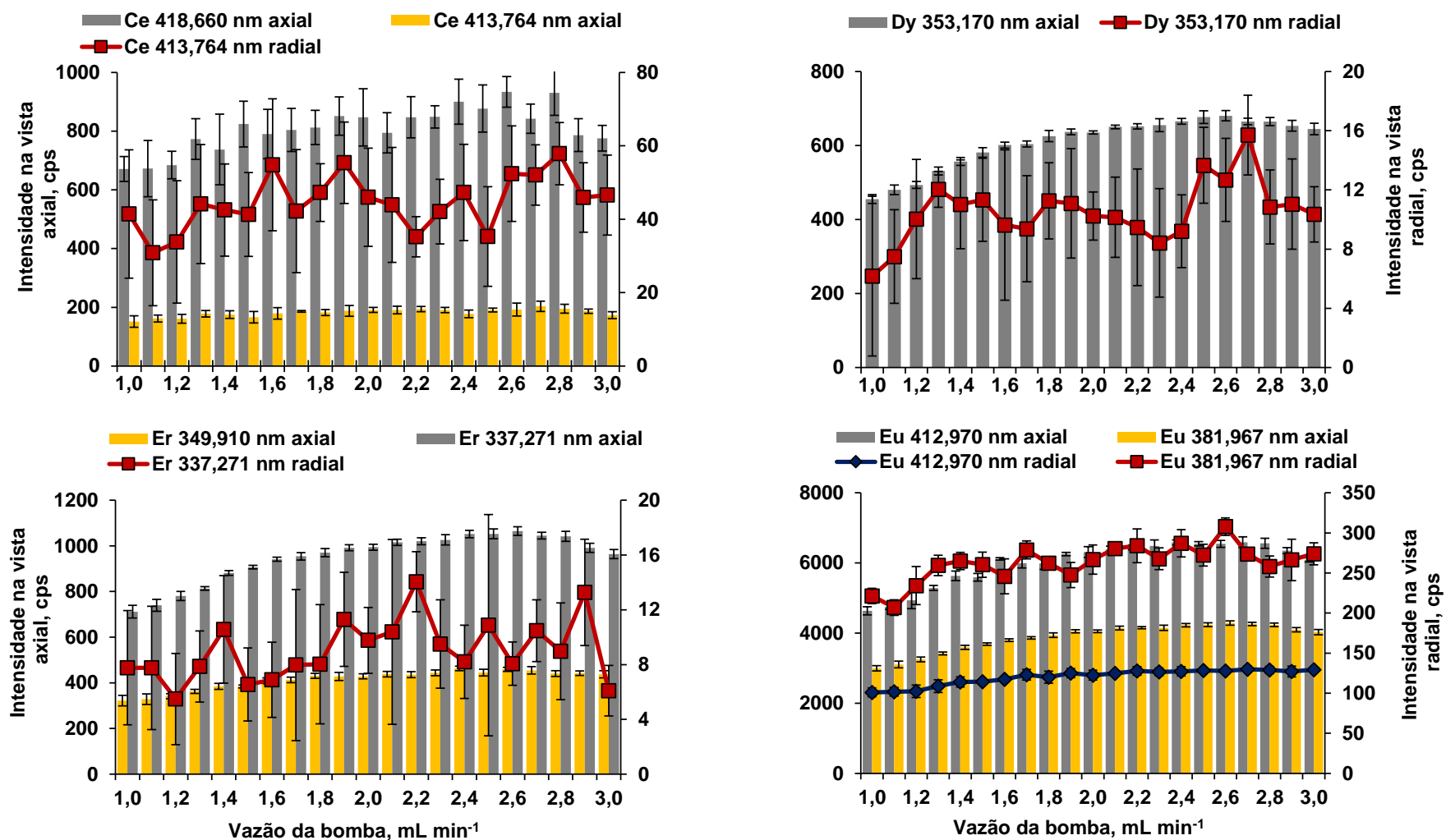


Figura A 10. Efeito da vazão da bomba para Ce, Dy, Er e Eu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

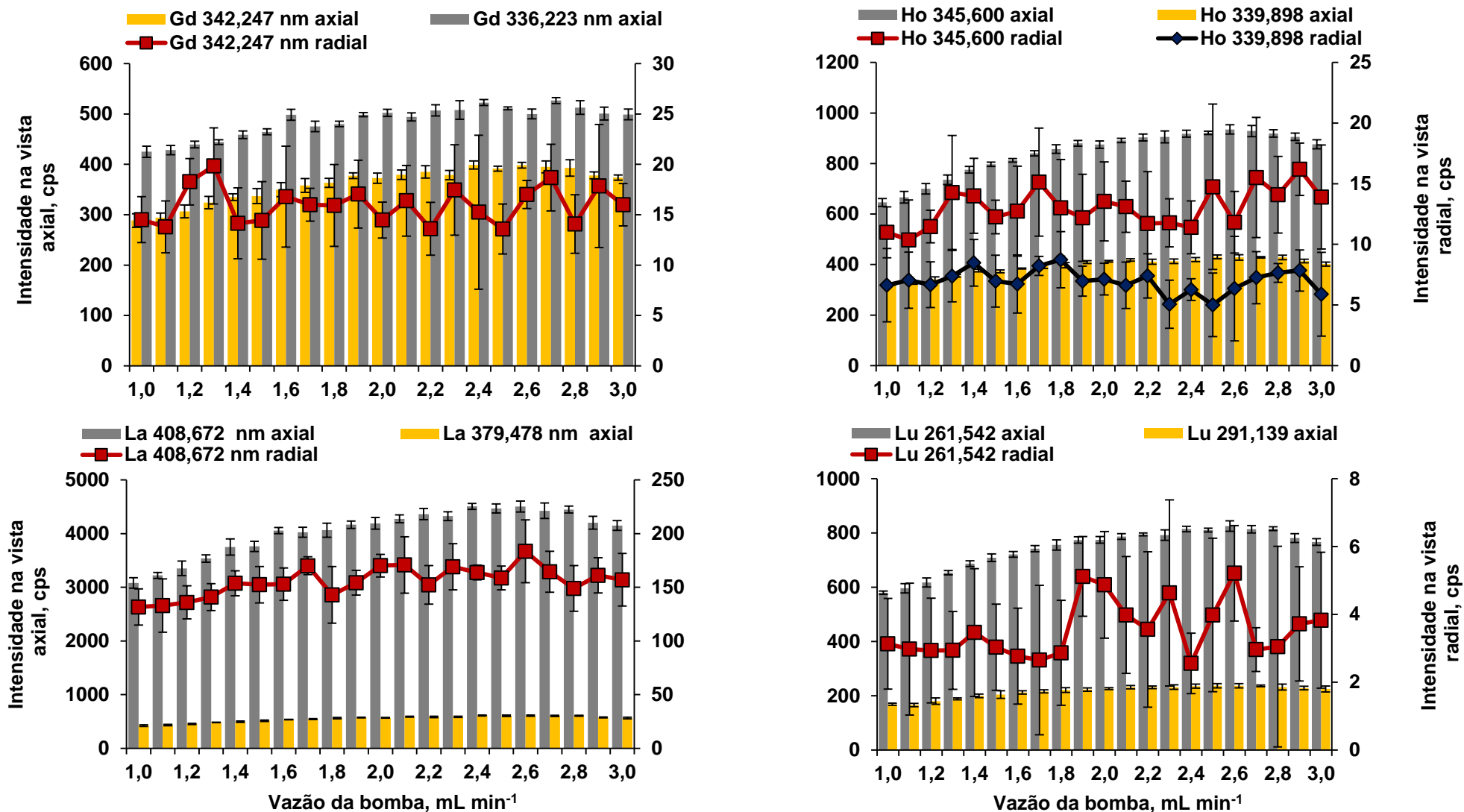


Figura A 11. Efeito da vazão da bomba para Gd, Ho, La e Lu utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

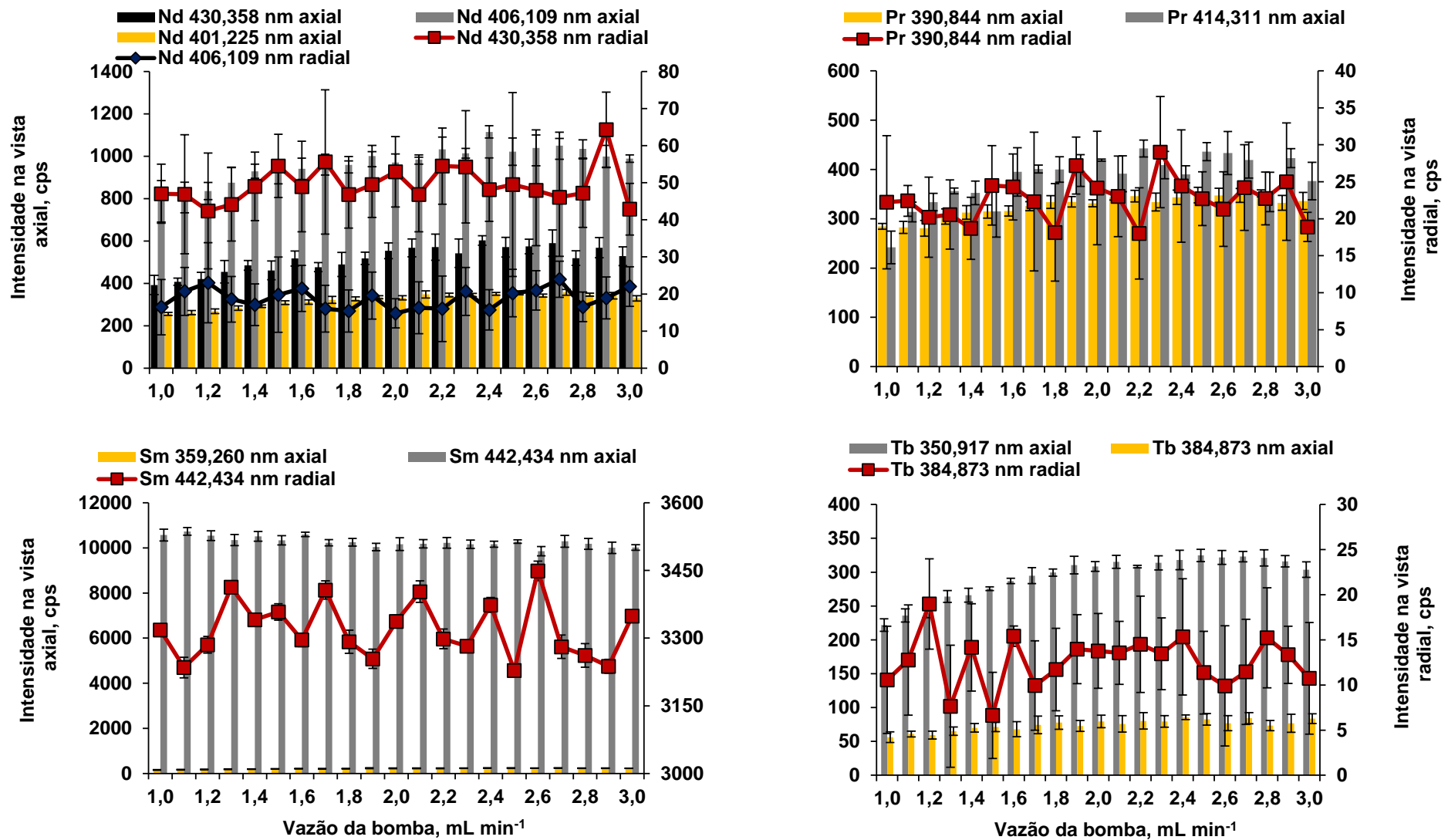


Figura A 12. Efeito da vazão da bomba para Nd, Pr, Sm e Tb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

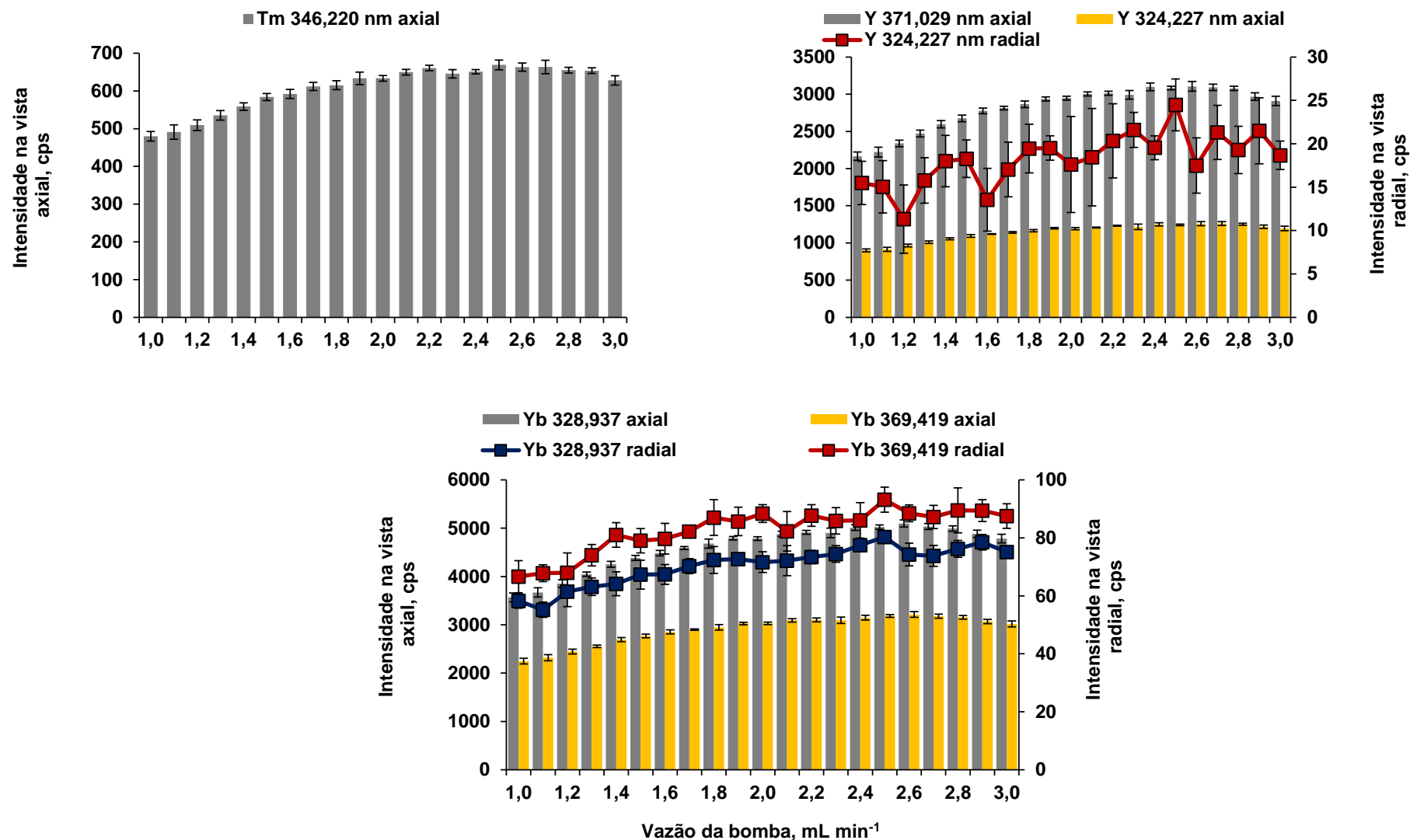


Figura A 13. Efeito da vazão da bomba para Tm, Y e Yb utilizando nebulizador USN. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

Após a otimização da vazão da bomba (1 a 3 mL min⁻¹), foi possível observar que, de maneira geral, as intensidades dos comprimentos de onda avaliados, utilizando o USN aumentaram com a vazão da bomba. O aumento de intensidade pode ser explicado pelo aumento da quantidade dos analitos que são conduzidos até o plasma à medida que a vazão da bomba aumenta. No entanto, um aumento progressivo na vazão da bomba pode ocasionar numa quantidade de transferência relativamente grande de solução introduzida ao sistema de nebulização. Assim, problemas durante o processo de formação do aerossol, podem ocasionar na diminuição da intensidade. Dentre os problemas, pode ser citada, a coesão de gotículas após o processo de nebulização e, como consequência, a diminuição da quantidade de aerossol direcionado ao plasma.

Conforme pode ser observado nas Figuras A 10 a A 13 as maiores intensidades dos comprimentos de onda monitorados foram observadas em vazões da bomba superiores a 2,3 mL min⁻¹. Para Ce (418,660 nm), por exemplo, vazão superior a 2,8 mL min⁻¹ ocasiona na diminuição da intensidade do sinal. Assim, a vazão de 2,3 mL min⁻¹ foi escolhida como a melhor vazão da bomba para a determinação de REE por USN-ICP OES.

Conforme observado no decorrer dos experimentos não foi verificada vantagens do nebulizador concêntrico e GemCone[®] frente ao nebulizador USN. Isso foi possível concluir através das otimizações instrumentais da técnica de ICP OES (vazão do gás de nebulização, potência do plasma e vazão da bomba), pois em todos os experimentos as intensidades desses nebulizadores foram relativamente menores. Portanto, esses nebulizadores (concêntrico e GemCone[®]) não foram mais utilizados para futuros experimentos.

Conforme mencionado anteriormente, o USN foi mais adequado para a quantificação de REE por ICP OES. Nesse sentido, foram investigadas as temperaturas de aquecimento e de resfriamento desse sistema para a determinação de REE.

A.2.4 Otimização da temperatura de aquecimento do nebulizador ultrassônico

Conforme sabido, o USN possui a capacidade de remoção de solventes, podendo evitar problemas de desestabilização do plasma, bem como possíveis interferências.^{30,65,67}

A otimização da temperatura de aquecimento foi feita, mantendo constante as demais condições otimizadas. A vazão do gás de nebulização, potência do plasma e vazão da bomba foram mantidos em 0,7 L min⁻¹, 1300 W e 2,3 mL min⁻¹, respectivamente. A temperatura de aquecimento foi avaliada de 120 a 160 °C (em intervalos de 10 °C) para cada analito usando uma solução contendo 1 µg L⁻¹ de cada um dos REE. É importante considerar que, esse intervalo de temperatura corresponde à faixa de trabalho do USN.

Após os experimentos, foi possível perceber que em nenhuma temperatura estudada houve diferenças entre as intensidades dos comprimentos de onda monitorados. Uma explicação para essa conclusão pode ser que em qualquer temperatura avaliada, provavelmente haverá evaporação do solvente e, com isso, não influenciará na determinação desses analitos. Entretanto, para evitar, possível efeito de memória no decorrer da determinação, a temperatura do USN foi mantida em 140 °C.

³⁰ Duyck, C. *et al.*, *Spectrochim.Acta B.* 57 (2002) 1979-1990.

⁶⁵ Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1998, 698 p.

⁶⁷ Joachim, N., *ICP Emission Spectrometry*, Alemanha, 2002, 267 p.

A.2.5 Otimização da temperatura de resfriamento do nebulizador ultrassônico

A otimização da temperatura de resfriamento, também, foi avaliada. Este estudo foi feito mantendo constante as demais condições otimizadas. A vazão do gás de nebulização, potência do plasma, vazão da bomba e temperatura de aquecimento do USN foram mantidos em $0,7 \text{ L min}^{-1}$, 1300 W , $2,3 \text{ mL min}^{-1}$ e $140 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

A temperatura de resfriamento foi avaliada de -15 a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (em intervalos de $5 \text{ }^\circ\text{C}$) para cada elemento estudado usando uma solução contendo $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os REE. Cabe destacar que esse intervalo de temperatura corresponde à faixa de trabalho do nebulizador USN.

Os resultados para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb estão mostrados nas Figuras A 14 a A 17.

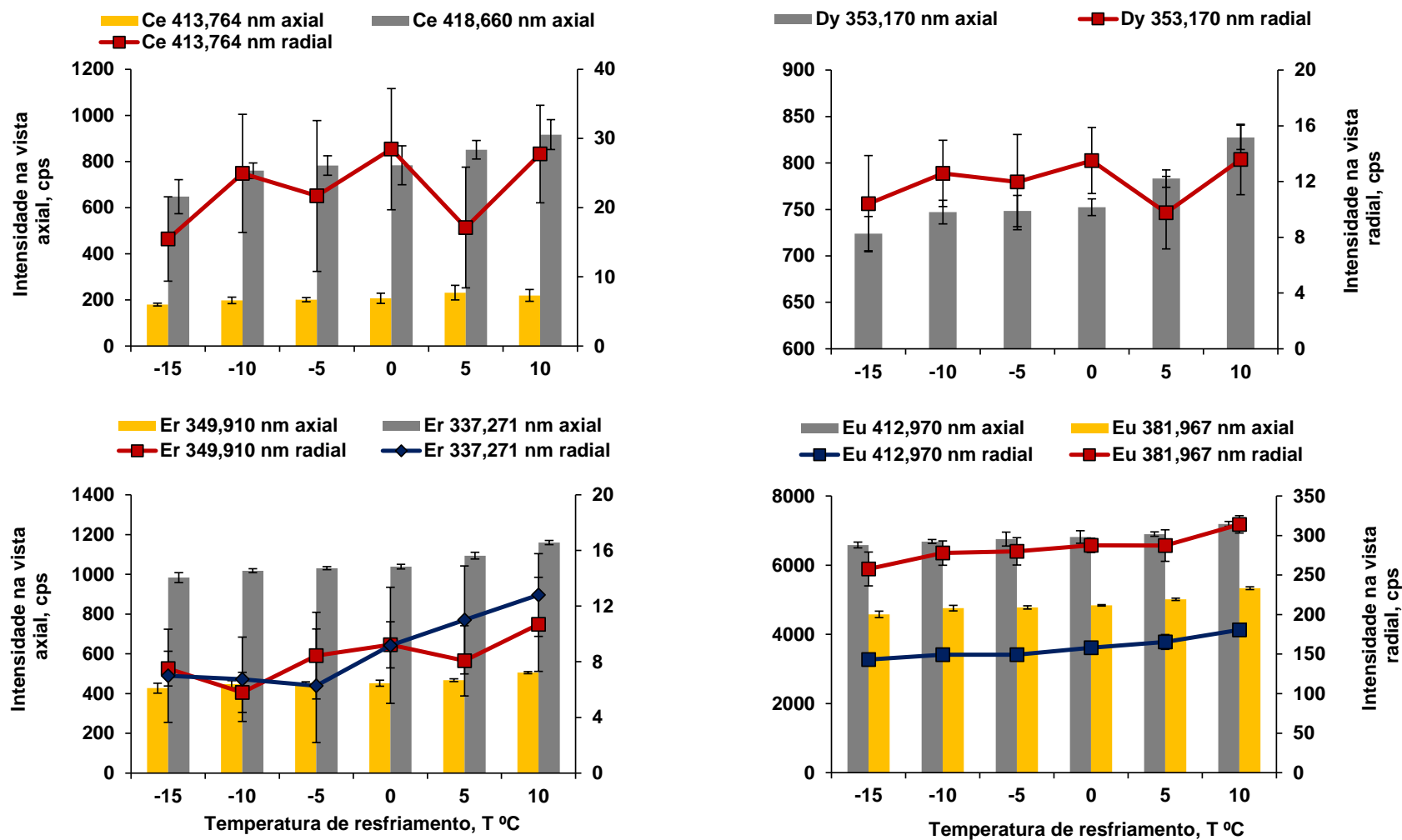


Figura A 14. Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Ce, Dy, Er e Eu. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

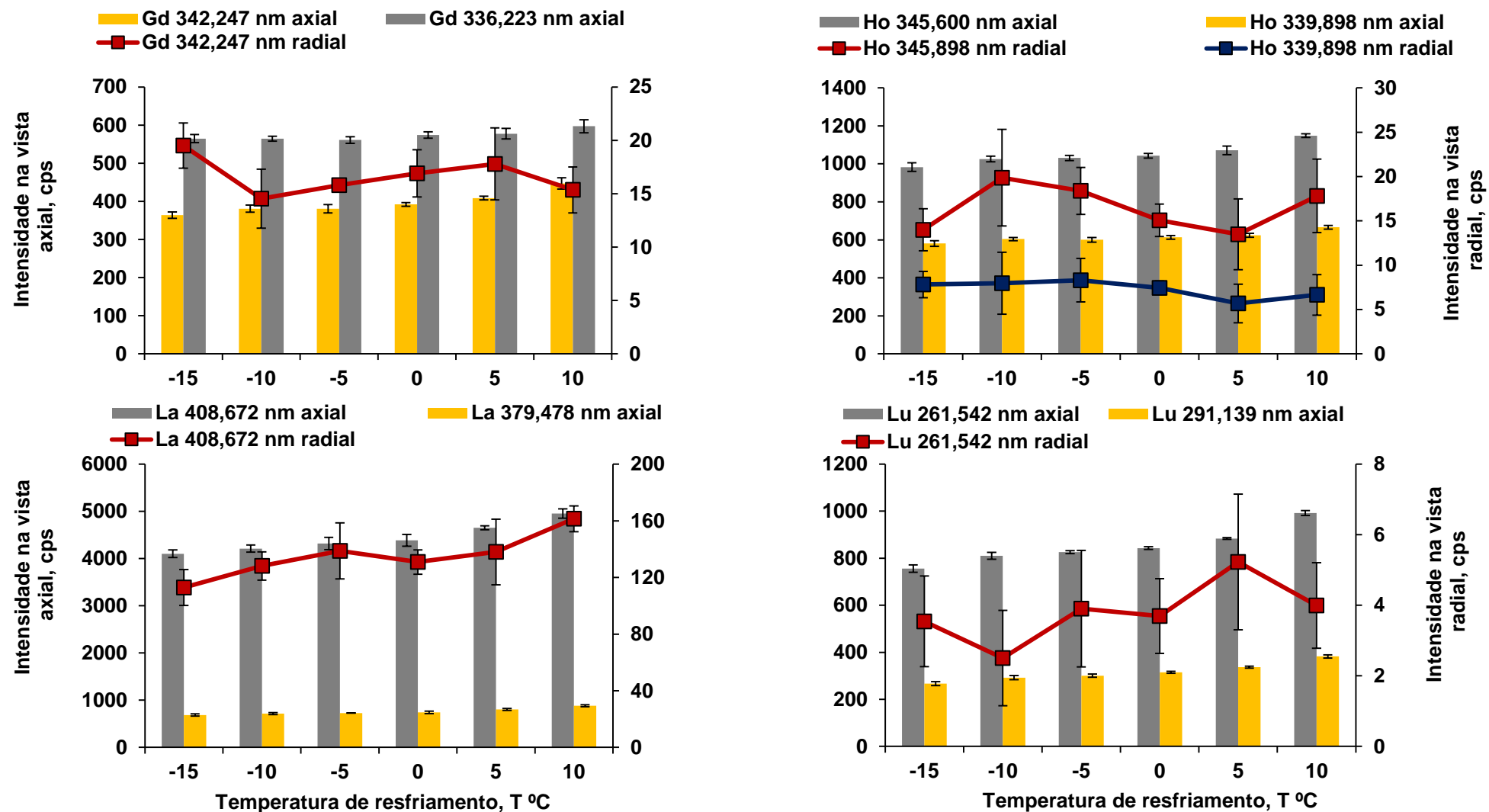


Figura A 15. Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Gd, Ho, La e Lu. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

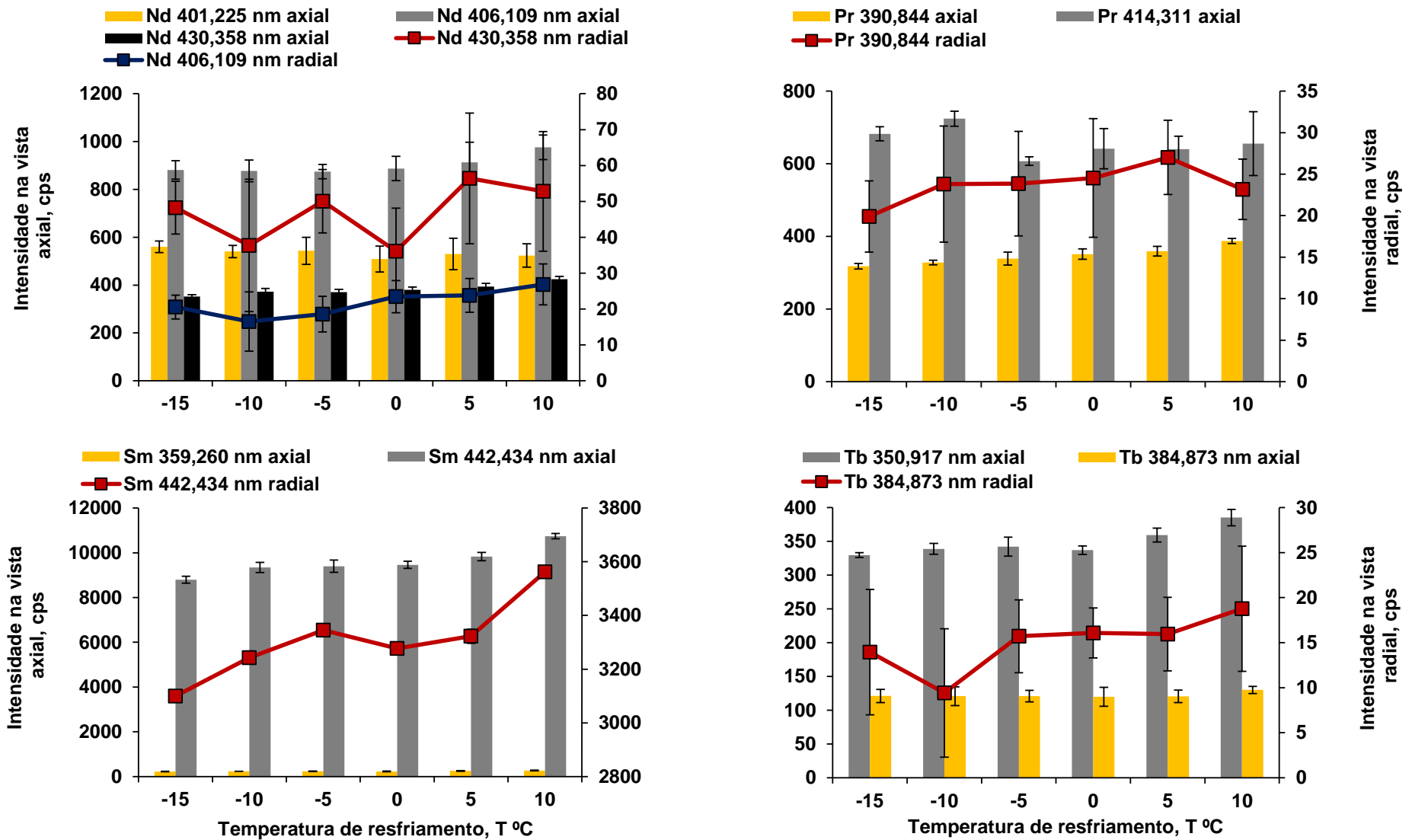


Figura A 16. Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Nd, Pr, Sm e Tb. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

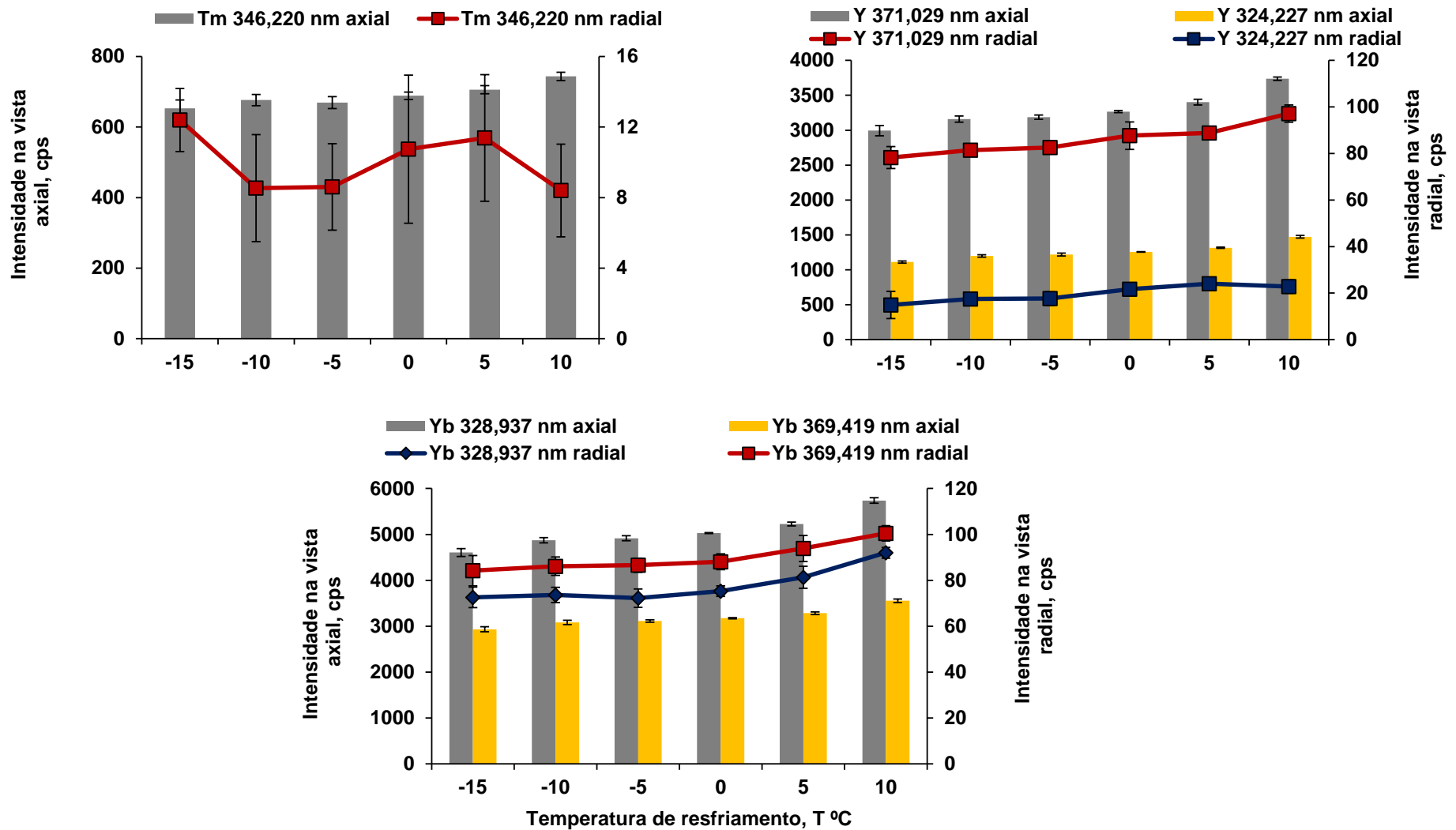


Figura A 17. Efeito da temperatura de resfriamento do nebulizador USN para Tm, Y e Yb. As barras representam a intensidade dos comprimentos de onda na vista axial e as linhas representam as intensidades dos comprimentos de onda na vista radial (n=5).

Posteriormente, a avaliação da temperatura de resfriamento, foi possível, observar que, as intensidades dos comprimentos de onda estudados, de maneira geral, mantiveram-se aproximadamente constante com o aumento da temperatura de resfriamento até 5 °C. No entanto, quando a temperatura de 10 °C foi avaliada, observou-se que as intensidades dos comprimentos de onda aumentaram. Esse comportamento pode ser observado com maior intensidade para os comprimentos de onda estudados na vista axial. No entanto, para os comprimentos de onda da vista radial houveram maiores oscilações das intensidades monitoradas.