

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

Jussiane Souza da Silva

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PETRÓLEO  
E RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR AMOSTRAGEM DIRETA E  
ICP-MS COM VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Santa Maria, RS

2017

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PETRÓLEO  
E RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR AMOSTRAGEM DIRETA E  
ICP-MS COM VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

---

**por**

**Jussiane Souza da Silva**

Tese 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  
**Doutor em Ciências.**

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Santa Maria, RS, Brasil

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Jussiane Souza  
Determinação de elementos terras raras em petróleo e  
resíduos de destilação por amostragem direta e ICP-MS com  
vaporização eletrotérmica / Jussiane Souza Silva.- 2017.  
132 p. ; 30 cm

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores  
Coorientadora: Paola de Azevedo Mello  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. elementos terras raras 2. petróleo 3. resíduos de  
destilação 4. vaporização eletrotérmica 5. espectrometria  
de massa com plasma indutivamente acoplado I. Flores,  
Érico Marlon de Moraes II. Mello, Paola de Azevedo III.  
Título.

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 Tese de Doutorado

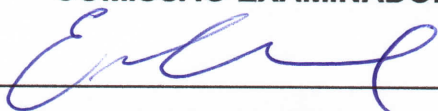
**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PETRÓLEO  
E RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO POR AMOSTRAGEM DIRETA E  
ICP-MS COM VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**


Elaborada por


**Jussiane Souza da Silva**


Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Doutor em Ciências**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi (UFSM-RS)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes (UFRGS-RS)

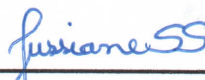
  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Juliana Severo Fagundes Pereira (UFRGS-RS)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (UFSM-RS)

Santa Maria, 29 de julho de 2017.

## Declaração

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



---

Jussiane Souza da Silva

***Dedico este trabalho aos meus pais, Neuza e Jair,  
as minhas irmãs Sara e Semara e ao meu irmão  
Rodrigo, pelo amor, incentivo e apoio  
incondicional em todos os momentos, e aos  
amigos que fiz durante este percurso, que  
acreditaram em mim e estiveram presentes.  
Minha gratidão.***

## AGRADECIMENTOS

---

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)**, ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** e ao **Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO)** pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo incentivo à pesquisa e pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pela amizade, pelo exemplo profissional e pelas oportunidades que permitiram o meu crescimento profissional e pessoal.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. **Paola de Azevedo Mello**, pela coorientação, pelo incentivo, pela atenção, pelas sugestões e contribuições valiosas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. **Márcia Foster Mesko**, pela participação no comitê de orientação, pelo incentivo e pelo exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela colaboração constante e auxílio indispensável para a realização deste trabalho, pela amizade e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. **Cezar Augusto Bizzi**, a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. **Juliana Severo Fagundes Pereira**, ao Prof. Dr. **Diogo Pompéu de Moraes** e ao Prof. Dr. **Rodrigo Cordeiro Bolzan**, pela participação da comissão examinadora e pelas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos professores do LAQIA e CEPETRO, Dr. **Cezar Augusto Bizzi**, Dr. **Edson Irineu Müller**, Dr. **Fábio Andrei Duarte**, Dr. **José Neri G. Paniz**, Dr<sup>a</sup>. **Rochele Sogari Picoloto** e Dr. **Rodrigo Cordeiro Bolzan** pelas oportunidades de aprendizado, pelo incentivo, pela amizade e pelo apoio durante todo este tempo de pós-graduação.

Aos colegas e amigos do LAQIA e CEPETRO, pelo convívio, amizade e colaboração durante todo este tempo de pós-graduação. Em especial aos colegas que contribuíram diretamente para desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Ademir** e a **Valéria** da secretaria do PPGQ, pela disponibilidade e atenção.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>x</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>xx</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<i>xxi</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xxii</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xxiii</i>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Elementos terras raras em petróleo e resíduos de destilação.....	6
2.2 Determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação .....	7
2.3 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) .....	14
2.3.1 Sistema de vaporização eletrotérmica .....	15
2.3.2 Modificadores utilizados na ETV-ICP-MS .....	19
2.3.3 Metodologias de calibração utilizadas na ETV-ICP-MS.....	23
2.3.4 Determinação de REE por ETV-ICP-MS .....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
3.1 Instrumentação.....	34
3.2 Reagentes e soluções.....	37
3.3 Amostras .....	38
3.4 Caracterização das amostras de petróleo .....	39
3.5 Procedimento para a decomposição de petróleo, RAT e RV por MAWD e posterior determinação de REE por USN-ICP-MS.....	40
3.6 Procedimento para a análise de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.....	41
3.6.1 Avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV .....	43
3.6.2 Avaliação do efeito do Freon R-12 como modificador halogenado sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV- ICP-MS .....	43
3.6.3 Avaliação do efeito de modificadores contendo carbono sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS.....	44



3.6.4	Avaliação do programa de aquecimento: curva de pirólise e vaporização.....	44
3.6.5	Avaliação da vazão dos gases: <i>bypass</i> e carreador.....	45
3.6.6	Avaliação da vazão do gás modificador halogenado - Freon R-12.....	46
3.6.7	Preparo de emulsões sintéticas de petróleo e estudo da influência do teor de água e da concentração de NaCl da emulsão sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS.....	46
3.6.8	Avaliação dos parâmetros de mérito para a análise de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS: faixa linear de calibração, massa de amostra e limites de quantificação.....	47
3.6.9	Determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.....	48
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>
4.1	Caracterização das amostras de petróleo.....	50
4.2	Avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV.....	50
4.3	Avaliação do efeito do Freon R-12 como modificador halogenado sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS.....	53
4.4	Avaliação do efeito de modificadores contendo carbono sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS.....	58
4.5	Avaliação do programa de aquecimento: curva de pirólise e vaporização.....	62
4.6	Avaliação da vazão dos gases: <i>bypass</i> e carreador.....	72
4.7	Avaliação da vazão do gás modificador halogenado - Freon R-12.....	88
4.8	Influência do teor de água da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS.....	96
4.9	Influência da concentração de NaCl da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS.....	99
4.10	Avaliação da faixa linear de calibração para os REE.....	103
4.11	Avaliação da influência da massa de amostra de petróleo, RAT e RV para a determinação de REE por ETV-ICP-MS.....	104
4.12	Determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.....	114

<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>125</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1.** Esquema do sistema de ETV 4000c da *Spectral Systems*. Adaptado do manual do sistema..... 17
- Figura 2.** Plataforma e tubo de grafite pirolítico..... 34
- Figura 3.** Sistema de ETV acoplado ao equipamento de ICP-MS: A) controlador eletrônico, B) forno de grafite, C) válvula de três vias e D) conexão do tubo de PTFE com a tocha do equipamento ICP-MS..... 35
- Figura 4.** Amostra de RAT ou RV espalhada na forma de fio em papel vegetal..... 39
- Figura 5.** Efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 3$ ). ..... 51
- Figura 6.** Efeito do Freon R-12 sobre os sinais dos REE por ETV-ICP-MS: (A) 25 pg dos REE a partir da solução de referência aquosa sem Freon R-12; (A') resíduo de (A) com Freon R-12; (B) 25 pg dos REE a partir da solução de referência aquosa com Freon R-12; (B') resíduo de (B) com Freon R-12; (C) 2,923 mg de Petróleo-A sem Freon R-12; (C') resíduo de (C) com Freon R-12; (D) 3,082 mg de Petróleo-A com Freon R-12; (D') resíduo de (D) com Freon R-12. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,30 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>..... 56
- Figura 7.** Efeito da massa de ácido cítrico sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS ( $n = 5$ ). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,30 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 60
- Figura 8.** Curvas de pirólise e vaporização para La: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para

1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 63

**Figura 9.** Curvas de pirólise e vaporização para Ce: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 63

**Figura 10.** Curvas de pirólise e vaporização para Pr: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 64

**Figura 11.** Curvas de pirólise e vaporização para Nd: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 64

**Figura 12.** Curvas de pirólise e vaporização para Sm: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 65

**Figura 13.** Curvas de pirólise e vaporização para Eu: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 65

**Figura 14.** Curvas de pirólise e vaporização para Gd: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de

referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 66

**Figura 15.** Curvas de pirólise e vaporização para Tb: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 66

**Figura 16.** Curvas de pirólise e vaporização para Dy: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 67

**Figura 17.** Curvas de pirólise e vaporização para Ho: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 67

**Figura 18.** Curvas de pirólise e vaporização para Er: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 68

**Figura 19.** Curvas de pirólise e vaporização para Tm: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 68

- Figura 20.** Curvas de pirólise e vaporização para Yb: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 69
- Figura 21.** Curvas de pirólise e vaporização para Lu: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3). ..... 69
- Figura 22.** Curvas de pirólise e vaporização para Y: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3)..... 70
- Figura 23.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>..... 74
- Figura 24.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>..... 75
- Figura 25.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>..... 76

- Figura 26.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 77
- Figura 27.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 79
- Figura 28.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 80
- Figura 29.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 81
- Figura 30.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 82
- Figura 31.** Perfil dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* e de gás carreador de 0,35;0,35 L min<sup>-1</sup> (A), 0,40;0,40 L min<sup>-1</sup> (B) e 0,45;0,45 L min<sup>-1</sup> (C), respectivamente. No lado direito, os sinais para os REE estão ampliados vinte vezes. Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 84
- Figura 32.** Perfil dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* e de gás carreador de 0,50;0,50 L min<sup>-1</sup> (D), 0,55;0,55 L min<sup>-1</sup> (E) e

- 0,60;0,60 L min<sup>-1</sup> (F), respectivamente. No lado direito, os sinais para os REE estão ampliados vinte vezes. Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 85
- Figura 33.** Perfil dos sinais dos REE para a amostra de (A) Petróleo-A (4,337 mg), (B) RAT-E (4,592 mg) e (C) RV-G (4,789 mg) por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup> e de gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. No lado direito, os sinais dos REE estão ampliados vinte vezes. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 87
- Figura 34.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. ..... 89
- Figura 35.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. ..... 90
- Figura 36.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. ..... 91
- Figura 37.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. ..... 92
- Figura 38.** Influência da vazão de Freon R-12 no perfil dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS para a amostra de RAT-E, empregando (A) 4,337 mg e 2,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12 e (B) 4,592 mg e 3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12. No lado direito, os sinais dos REE estão ampliados



- vinte vezes. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão de gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup> e vazão de gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. ..... 95
- Figura 39.** Avaliação da influência do teor de água (5, 10, 15, 20 e 30% m/m) da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS (n = 3). A linha tracejada representa o valor de referência obtido a partir do petróleo original (Petróleo-A) com 2% (m/m) de água. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 98
- Figura 40.** Avaliação da influência da concentração de NaCl (10, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 e 2000 µg g<sup>-1</sup>) da emulsão sintética de petróleo, contendo 5% de água, sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS (n = 3). A linha tracejada representa o valor de referência obtido a partir da emulsão sintética de petróleo com 5% (m/m) de água e sem a adição de NaCl. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 101
- Figura 41.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 105
- Figura 42.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da

concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 106

**Figura 43.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 107

**Figura 44.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 108

**Figura 45.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de

- 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 109
- Figura 46.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 110
- Figura 47.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 111
- Figura 48.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 112
- Figura 49.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS.

( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. ..... 113

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b>	Aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes. ....	28
<b>Tabela 2.</b>	Condições operacionais para a determinação de REE por ETV-ICP-MS e por USN-ICP-MS. ....	36
<b>Tabela 3.</b>	Programa de aquecimento utilizado para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.....	45
<b>Tabela 4.</b>	Características das amostras de petróleo. ....	50
<b>Tabela 5.</b>	Temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de ebulição ( $T_e$ ) para os REE e seus respectivos óxidos, carbetos, fluoretos e cloretos (em °C). <sup>86-88</sup> .....	54
<b>Tabela 6.</b>	Programa de aquecimento para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS. ....	72
<b>Tabela 7.</b>	Resultados (média e desvio padrão em $\text{ng g}^{-1}$ , $n = 3$ ) obtidos para os REE em amostras de petróleo por ETV-ICP-MS <sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD <sup>b</sup> . Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.....	116
<b>Tabela 8.</b>	Resultados (média e desvio padrão em $\text{ng g}^{-1}$ , $n = 3$ ) obtidos para os REE em amostras de RAT por ETV-ICP-MS <sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD <sup>b</sup> . Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.....	117
<b>Tabela 9.</b>	Resultados (média e desvio padrão em $\text{ng g}^{-1}$ , $n = 3$ ) obtidos para os REE em amostras de RV por ETV-ICP-MS <sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD <sup>b</sup> . Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.....	118
<b>Tabela 10.</b>	Comparação dos limites de quantificação ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para REE obtidos por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS. ....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

°API, Instituto Americano de Petróleo, do inglês *American Petroleum Institute*

**ASTM**, do inglês *American Society for Testing and Materials*

**CRM**, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

**DTG**, distribuição do tamanho de gota

**ETV**, vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization*

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

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

**IUPAC**, União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**LA**, ablação com laser, do inglês *laser ablation*

**LOD**, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

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

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

**MAWD-UV**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês *microwave assisted ultraviolet wet digestion*

***m/z***, razão massa/carga

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

**PTFE**, politetrafluoretileno

**RAT**, resíduo da destilação atmosférica

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

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

**RV**, resíduo da destilação a vácuo

**T<sub>e</sub>**, temperatura de ebulição

**T<sub>f</sub>**, temperatura de fusão

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

## RESUMO

---

Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de elementos terras raras (REE) presentes em baixas concentrações em petróleo, resíduo da destilação atmosférica (RAT) e resíduo da destilação a vácuo (RV) utilizando amostragem direta e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com vaporização eletrotérmica (ETV). Devido à facilidade dos REE em formarem compostos refratários no forno de grafite durante o aquecimento, foi necessário o uso de Freon R-12 para promover a vaporização e transporte desses elementos para o equipamento de ICP-MS. Com o uso de 6 mg de ácido cítrico foi possível efetuar a calibração externa com solução de referência aquosa. A avaliação do programa de aquecimento foi feita com base nas curvas de pirólise e vaporização da solução e amostras. Foram estabelecidas as temperaturas de pirólise e vaporização de 700 e 2200 °C, respectivamente. Tendo em vista que a eficiência de transporte dos analitos para o plasma está relacionada com os gases *bypass*, carreador e Freon R-12, foram avaliadas as vazões desses gases para a solução de referência aquosa e amostras. Foram estabelecidas as vazões de 0,40 L min<sup>-1</sup>, 0,40 L min<sup>-1</sup> e 2,0 mL min<sup>-1</sup> para os gases *bypass*, carreador e Freon R-12, respectivamente. Após estabelecer as condições operacionais do sistema de ETV-ICP-MS, foi investigada a aplicabilidade do método para a determinação de REE em emulsões sintéticas de petróleo com diferentes teores de água e concentrações de NaCl. Foi verificado que as emulsões sintéticas de petróleo com no máximo 10% de água e até 2000 µg g<sup>-1</sup> de NaCl podem ser analisadas por ETV-ICP-MS. A influência da massa de amostra foi avaliada e massas relativamente elevadas (até 18 mg de petróleo, 5 mg de RAT e 6 mg de RV) podem ser empregadas no método proposto. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos por ETV-ICP-MS com aqueles obtidos por ICP-MS com nebulizador ultrassônico (USN) após a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos para os REE em petróleo (teor de água de 0,12 a 2%), RAT e RV por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS após MAWD não apresentaram diferença estatística (*t-Student*, com nível de confiança de 95%). Os limites de quantificação dos REE por ETV-ICP-MS foram menores (entre 0,02 e 2,7 ng g<sup>-1</sup>) em relação ao método de USN-ICP-MS após MAWD (entre 0,6 e 3,7 ng g<sup>-1</sup>). O método de ETV-ICP-MS foi proposto pela primeira vez para a determinação de REE em baixas concentrações em petróleo e resíduos de destilação e mostrou ser uma alternativa promissora para a análise de rotina.

## ABSTRACT

---

In this work, a method for the determination of rare earth elements (REE) present in low concentrations in crude oil, atmospheric distillation residue (RAT) and vacuum distillation residue (VR) using direct sampling and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with electrothermal vaporization (ETV) was developed. Due to the facility of REE in forming refractory compounds inside the graphite furnace during the heating step, the use of a modifier gas (Freon R-12) was necessary to promote the vaporization and transport of these elements to the ICP-MS equipment. The use of 6 mg of citric acid was suitable for external calibration with aqueous reference solution. The heating program was evaluated based on the pyrolysis and vaporization curves for reference solution and samples. Pyrolysis and vaporization temperatures of 700 and 2200 °C were established, respectively. Considering that the transport efficiency of analytes to the plasma is related to the bypass, carrier and modifier (Freon R-12) gases, the flow rates of these gases for the aqueous reference solution and the samples were evaluated. The flow rates of 0.40 L min<sup>-1</sup>, 0.40 L min<sup>-1</sup> e 2.0 mL min<sup>-1</sup> were selected for the bypass, carrier and Freon R-12 gases, respectively. Using the operational conditions optimized for the ETV-ICP-MS system, the applicability of the method for the determination of REE in synthetic crude oil emulsions with different water contents and NaCl concentrations was investigated. It was observed that synthetic crude oil emulsions with water content and NaCl concentration up to 10% and 2000 µg g<sup>-1</sup>, respectively, can be analyzed by ETV-ICP-MS. The influence of sample mass was evaluated and relatively high masses (up to 18 mg of crude oil, 5 mg of RAT and 6 mg of RV) can be employed in the proposed method. The accuracy was evaluated by the comparison of results obtained by ETV-ICP-MS with those obtained by ICP-MS with ultrasonic nebulizer (USN) after microwave assisted wet digestion (MAWD) using a mixture of concentrated HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No statistical difference (*t-Student*, 95% of confidence level) was observed between the results obtained for REE in crude oil (water content from 0.12 to 2%), RAT and RV by ETV-ICP-MS and USN-ICP-MS after MAWD. The limits of quantification for REE by ETV-ICP-MS were lower (between 0.02 and 2.7 ng g<sup>-1</sup>) than the values obtained by USN-ICP-MS after MAWD (between 0.6 and 3.7 ng g<sup>-1</sup>). The ETV-ICP-MS method was proposed for the first time for the determination of REE in low concentrations in crude oil and distillation residues showing to be a promising alternative for routine analysis.





# 1 INTRODUÇÃO

---

Informações acerca da concentração dos elementos terras raras (REE) no petróleo são relevantes tanto para a compreensão do processo de formação quanto para a etapa de exploração. Esses elementos têm sido utilizados como traçadores de fluidos geológicos para entender a interação da rocha com a água, a diagênese das rochas sedimentares, bem como os processos de mineralização.<sup>1,2</sup> Adicionalmente, os REE podem indicar a origem, o grau de maturidade, o tipo ou grupo de petróleo e, ainda, permitem correlacionar o petróleo com a rocha geradora, fornecendo dados importantes para a indústria do petróleo. O conhecimento da concentração dos REE nas frações de petróleo, tais como resíduo da destilação atmosférica (RAT) e resíduo da destilação a vácuo (RV), possibilita identificar a distribuição desses elementos no processo de refino e as frações a que estão associados.<sup>3-5</sup>

Nesse contexto, existe a necessidade de desenvolver métodos analíticos para a determinação de REE em petróleo e frações. Porém, esses elementos (lantanídeos, Y e Sc) estão, geralmente, em baixas concentrações nas amostras de petróleo e frações, exigindo técnicas analíticas com capacidade multielementar e elevada sensibilidade.<sup>6-8</sup> Assim, entre as técnicas analíticas geralmente utilizadas para determinação de REE, está a análise por ativação neutrônica (NAA), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).<sup>9</sup> A técnica de ICP-MS tem sido mais utilizada para a determinação de REE do que a técnica de ICP OES em vista da maior sensibilidade e possibilidade de atingir menores limites de quantificação (LOQs).<sup>3,4,9,10</sup> Entretanto, para a introdução das amostras nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS utilizando um sistema de nebulização, é necessário que os analitos estejam em solução. Para isso, uma etapa

---

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>2</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>4</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>6</sup> Szatmari, P., Fonseca, T. C. O., Miekeley, N. F., in: D. Closson (Ed.) *Tectonics*, InTech (2011) 331-358.

<sup>7</sup> Gottikh, R. P., Vinokurov, S. F., Pisotskii, B. I., *Doklady Earth Sciences* 425 (2009) 325-329.

<sup>8</sup> Vinokurov, S. F., Gottikh, R. P., Pisotsky, B. I., *Geochemistry International* 48 (2010) 355-365.

<sup>9</sup> Gorbatenko, A. A., Revina, E. I., *Inorganic Materials* 51 (2015) 1375-1388.

<sup>10</sup> Druzian, G. T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.

de pré-tratamento (decomposição) conveniente é requerida para obter os analitos em solução a partir da amostra.<sup>3-5,9</sup> Contudo, a etapa de pré-tratamento deve apresentar, preferencialmente, elevada eficiência de decomposição (soluções com baixo teor de carbono e acidez residual), uso de pequenos volumes de reagentes, simplicidade, alta frequência analítica, minimização de resíduos, entre outros fatores que contribuem para obter resultados precisos e exatos. No caso de petróleo, RAT e RV, essas premissas nem sempre são alcançadas devido à presença de compostos aromáticos (tais como resinas e asfaltenos), que pode aumentar a estabilidade dessas amostras e, conseqüentemente, dificultar a decomposição. Dessa forma, para a decomposição de petróleo e resíduos de destilação é necessária a utilização de sistemas pressurizados e dispositivos que permitem trabalhar com elevadas temperaturas (até 270 °C) e pressões (até 160 bar). No entanto, esses sistemas possuem custo relativamente elevado e estão disponíveis em poucos laboratórios de análise de rotina.<sup>3-5</sup>

Como alternativa às metodologias que requerem uma etapa prévia de decomposição para a determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação, destaca-se a NAA. Porém, essa técnica possui LOQs maiores que aqueles obtidos por ICP-MS, tem custo relativamente elevado e requer longo tempo de análise. Além disso, é necessário um reator nuclear e existe a geração de resíduos radioativos, inviabilizando o uso dessa técnica para a análise de rotina.<sup>11,12</sup> Nesse sentido, os sistemas de vaporização eletrotérmica (ETV) acoplados aos equipamentos de ICP-MS têm sido utilizados para a determinação de REE em diversas matrizes, visto que permitem a introdução da amostra com o mínimo pré-tratamento, reduzindo o consumo de reagentes (principalmente, evita-se o uso de ácidos concentrados) e a geração de resíduos. Quando a análise por ETV-ICP-MS é feita pela introdução direta de sólidos, a etapa de pré-tratamento é simplificada, evitando assim a contaminação por reagentes e por manuseio da amostra. Outra vantagem da análise por ETV-ICP-MS está relacionada com a obtenção de baixos LOQs (da ordem de ng g<sup>-1</sup>), uma vez que combina a sensibilidade da técnica de ICP-MS com a introdução direta de sólidos por ETV, que possui alta eficiência de transporte do aerossol (20 a

---

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>4</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>9</sup> Gorbatenko, A. A., Revina, E. I., *Inorganic Materials* 51 (2015) 1375-1388.

<sup>11</sup> Orvini, E., Speziali, M., *Microchemical Journal* 59 (1998) 160-172.

<sup>12</sup> Kulkarni, P., Chellam, S., Mittlefehldt, D. W., *Analytica Chimica Acta* 581 (2007) 247-259.

80%) em relação aos nebulizadores pneumáticos (1 a 5%). Cabe ressaltar, ainda, que o aerossol formado no vaporizador eletrotérmico é um vapor seco, evitando interferências espectrais provenientes da formação de óxidos e hidróxidos na determinação de REE por ICP-MS.<sup>13-17</sup>

As principais limitações do sistema de ETV estão relacionadas com a etapa de calibração e a representatividade da amostra, pois massas pequenas de amostra (geralmente inferiores a 10 mg) são utilizadas e os efeitos de matriz dificultam a calibração com soluções aquosas. Essas limitações podem ser contornadas por meio da otimização das condições operacionais do sistema de vaporização, como o programa de aquecimento, vazão dos gases, uso de modificadores e massa de amostra, entre outros parâmetros. Assim, o potencial da análise direta de sólidos por ETV pode ser explorado para a introdução de diversas matrizes no equipamento de ICP-MS, as quais são submetidas a um programa de aquecimento previamente otimizado, que possibilita separar os analitos da matriz. Dependendo da configuração do sistema, o programa de aquecimento pode conter várias etapas, tais como secagem, pirólise, vaporização (momento da leitura) e limpeza do vaporizador. Ademais, os sistemas de ETV tornam-se ainda mais atrativos para a introdução direta de amostras quando se trata da facilidade da utilização de modificadores, que alteram a volatilidade do analito e da matriz, permitindo a separação térmica dos mesmos. Isso resulta na redução do transporte dos constituintes da matriz para o plasma, o que evita interferências espectrais e depósitos de carbono na interface do equipamento (ICP-MS). Dessa forma, na etapa de vaporização os analitos, com mínima quantidade de concomitantes da matriz, são conduzidos com auxílio de um gás (geralmente argônio) até o sistema de ICP-MS.<sup>14-16,18</sup>

Considerando as características das técnicas de ETV e ICP-MS, bem como a importância de conhecer a concentração dos REE em petróleo e suas frações para auxiliar nas atividades de exploração e refino, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método baseado na ETV-ICP-MS para a determinação de La, Ce,

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

<sup>17</sup> Beauchemin, D., *Analytical Chemistry* 82 (2010) 4786-4810.

<sup>18</sup> Aramendía, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y em baixas concentrações em amostras de petróleo, RAT e RV. Assim, um sistema de ETV com a adição de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (Freon R-12) foi estudado para promover a vaporização de REE para o equipamento de ICP-MS. Para tanto, parâmetros como a necessidade do uso Freon R-12 e ácido cítrico como modificadores, bem como o programa de aquecimento, vazão dos gases (*bypass*, carreador e Freon R-12) foram avaliados para a solução de referência aquosa e amostras. Ademais, foi estudada a influência do teor de água e a concentração de NaCl da emulsão sintética do petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS. Por último, foram avaliados os parâmetros de mérito, como faixa linear, massa de amostra, precisão e exatidão do método proposto. A exatidão foi verificada pela comparação dos resultados obtidos por ETV-ICP-MS com aqueles obtidos por ICP-MS com nebulizador ultrassônico, após a decomposição das amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas utilizando uma mistura  $\text{HNO}_3$  concentrado e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*Neste capítulo consta uma breve revisão sobre a presença dos REE em petróleo e resíduos de destilação (RAT e RV) e sobre os métodos analíticos desenvolvidos para a determinação desses elementos. Destaca-se nesta revisão as principais características das metodologias empregadas para a determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação, bem como a necessidade de uma etapa de pré-tratamento da amostra e as interferências envolvidas na determinação de REE por ICP OES e ICP-MS. Em seguida, é descrita a técnica de ICP-MS com vaporização eletrotérmica como alternativa para a determinação de REE em baixas concentrações em petróleo e resíduos de destilação. Nesse contexto, é abordado o desenvolvimento dos sistemas de ETV, princípio, vantagens e limitações, bem como a importância da avaliação das condições operacionais para o melhor aproveitamento do potencial desse sistema para a introdução direta da amostra no equipamento de ICP-MS. Por fim, são apresentadas as aplicações envolvendo a determinação de REE em diversas matrizes por ETV-ICP-MS, abordando as principais informações de cada trabalho.*

## 2.1 Elementos terras raras em petróleo e resíduos de destilação

O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, constituído majoritariamente de hidrocarbonetos e em menor quantidade de compostos orgânicos contendo S, N e O, além de metais e outros elementos.<sup>19</sup> A composição do petróleo, bem como dos contaminantes (tais como S, N, O e metais) é variável e depende do tipo de formação geológica, localização, profundidade e idade da reserva de petróleo.<sup>19</sup> A presença de metais e outros elementos no petróleo pode ser proveniente da matéria orgânica acumulada na rocha geradora, bem como da água de formação e das rochas durante o processo de formação geológica.<sup>7,20,21</sup> Os metais no petróleo podem ocorrer na forma inorgânica, como sais dissolvidos na água emulsionada ao petróleo (como cloretos e sulfatos de Na, K, Mg e Ca) e na forma de compostos organometálicos, tais como as porfirinas, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (como exemplo Ni e V).<sup>6,19</sup> Em relação à ocorrência dos REE no petróleo, existem poucos estudos que mostram a forma como esses elementos são encontrados e distribuídos nas frações do petróleo, possivelmente, devido à dificuldade de determinar os REE nessas amostras.<sup>1,8,20</sup> Dentre os estudos, alguns indicam que os REE podem estar complexados com a matéria orgânica ou associados às resinas e asfaltenos (compostos de estrutura policíclica aromática ou nafteno-aromática, contendo elevada relação atômica C/H - cerca de 0,60 a 0,79 - e elevada porcentagem em massa de S, N, O e metais - 6,9 a 7,3%).<sup>1,8,19</sup>

Informações da concentração de metais e REE em petróleo são importantes tanto para a exploração do petróleo quanto para a compreensão da gênese dos hidrocarbonetos. Os REE têm sido utilizados como traçadores em fluidos geológicos, possibilitando o estudo da influência dos fluidos derivados do manto na geração e acumulação dos hidrocarbonetos. Além disso, os REE foram utilizados em vários estudos sobre a interação da rocha com a água, a origem das águas subterrâneas e marinhas, a diagênese das rochas sedimentares e em outros trabalhos envolvendo

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>6</sup> Szatmari, P., Fonseca, T. C. O., Miekeley, N. F., in: D. Closson (Ed.) *Tectonics*, InTech (2011) 331-358.

<sup>7</sup> Gottikh, R. P., Vinokurov, S. F., Pisotskii, B. I., *Doklady Earth Sciences* 425 (2009) 325-329.

<sup>8</sup> Vinokurov, S. F., Gottikh, R. P., Pisotsky, B. I., *Geochemistry International* 48 (2010) 355-365.

<sup>19</sup> Speight, J. G., in: J. G. Speight (Ed.) *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. (2001) 25-29.

<sup>20</sup> Zhang, L. *et al.*, *Energy Exploration & Exploitation* 27 (2009) 47-68.

<sup>21</sup> Ivanov, K. *et al.*, *Doklady Earth Sciences* 432 (2010) 626-630.

processos de mineralização.<sup>1,20</sup> Ademais, a concentração dos REE pode indicar a origem e o grau de maturidade, o tipo ou grupo de petróleo, bem como pode ser utilizada para a classificação do petróleo. Adicionalmente, informações acerca dos REE podem ser relevantes para correlacionar a origem de dois petróleos ou destes com a rocha geradora.<sup>1,2</sup>

No presente estudo, além das amostras de petróleo, foram utilizadas frações provenientes do processamento do petróleo, tais como os resíduos da destilação atmosférica e a vácuo. O RAT é constituído de hidrocarbonetos de altas massas molares (86 a 88% de C; 10 a 13% de H; 0,05 a 7% de S; 0,05 a 1,2 de N e 0,2 a 2,5% de O). A partir do RAT podem ser obtidas frações de elevado potencial econômico (tais como os gasóleos) por meio da destilação a vácuo. O produto residual da destilação a vácuo é constituído de hidrocarbonetos de elevadas massas molares (83 a 86% de C; 9 a 13% de H; 0,1 a 12% de S; 0,1 a 1,5 de N e 0,5 a 3% de O) e de impurezas (tais como Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si e Zn na faixa de 1 a 10 mg kg<sup>-1</sup> e; Ni e V na faixa de 1 a 1000 mg kg<sup>-1</sup>), dependendo de suas especificações, pode ser comercializado como óleo combustível ou asfalto.<sup>19,22-24</sup> No caso dos resíduos de destilação (RAT e RV), o conhecimento da concentração dos REE permite compreender a distribuição desses elementos durante o processo de refino e relacionar as frações que os REE estão associados.<sup>5</sup>

## 2.2 Determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação

Como já mencionado, informações sobre a concentração dos REE no petróleo e resíduos de destilação são importantes para a compreensão do processo de formação e para os diversos setores da indústria de petróleo.<sup>1,20</sup> Porém, existem poucos trabalhos que abordam a quantificação de REE em petróleo e resíduos de

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>2</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>19</sup> Speight, J. G., in: J. G. Speight (Ed.) *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. (2001) 25-29.

<sup>20</sup> Zhang, L. *et al.*, *Energy Exploration & Exploitation* 27 (2009) 47-68.

<sup>22</sup> Farah, M. A., in: N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) *Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e Seus Derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente*, LTC (2012) 6-22.

<sup>23</sup> Berna, A. C. S. *et al.*, *Petroleum Science and Technology* 24 (2006) 1055-1066.

<sup>24</sup> Khan, Z. H. *et al.*, *Fuel Science & Technology International* 12 (1994) 1413-1424.



destilação, devido à presença de interferências na etapa de determinação aliada à dificuldade de decomposição e à baixa concentração desses elementos no petróleo, RAT e RV.<sup>1,2,4,7,20,25-30</sup> Em geral, a determinação de REE em petróleo é feita por técnicas espectrométricas (ICP OES e ICP-MS), visto a elevada sensibilidade e capacidade multielementar.<sup>31</sup> A técnica de ICP-MS é mais empregada na determinação de REE em comparação à técnica de ICP OES, pois possibilita menores limites de detecção (LODs), uma vez que esses elementos estão em baixas concentrações.<sup>4,9</sup> Entretanto, para a introdução das amostras nessas técnicas utilizando sistema de nebulização é necessário que os analitos estejam em solução. Para isso, uma etapa de pré-tratamento adequada é requerida.<sup>3,4,9</sup>

Nesse contexto, diversos métodos utilizados para o pré-tratamento das amostras de petróleo e resíduos de destilação para a posterior determinação de REE por ICP-MS têm sido propostas. Os métodos envolvendo a decomposição por via seca<sup>20,28,30,32</sup> e por via úmida<sup>1,2,10</sup>, bomba de combustão<sup>29</sup> e combustão iniciada por radiação micro-ondas<sup>4</sup> têm sido empregados para essas amostras. Antes de mencionar as características de cada método de pré-tratamento, aponta-se que essa etapa pode ser considerada a mais crítica da sequência analítica. Essa etapa, é muito susceptível a erros sistemáticos, como contaminação por reagentes e perdas de analitos. As amostras de petróleo, RAT e RV contribuem para tornar a etapa de pré-tratamento ainda mais crítica, uma vez que essas amostras são difíceis de serem manipuladas em temperatura ambiente, além de apresentarem característica de inflamabilidade e presença de compostos aromáticos (resinas e asfaltenos).<sup>5,32</sup>

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>2</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>4</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>7</sup> Gottikh, R. P., Vinokurov, S. F., Pisotskii, B. I., *Doklady Earth Sciences* 425 (2009) 325-329.

<sup>9</sup> Gorbatenko, A. A., Revina, E. I., *Inorganic Materials* 51 (2015) 1375-1388.

<sup>10</sup> Druzian, G. T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.

<sup>20</sup> Zhang, L. *et al.*, *Energy Exploration & Exploitation* 27 (2009) 47-68.

<sup>25</sup> Duyck, C. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 939-951.

<sup>26</sup> Luo, C., Dai, S. J., Ye, J. M., *Advances in Energy Science and Equipment Engineering* (2015) 211-214.

<sup>27</sup> Maryutina, T. A., Savonina, E. Y., Katasonova, O. N., *Journal of Analytical Chemistry* 71 (2016) 1126-1130.

<sup>28</sup> Yasnygina, T. A. *et al.*, *Doklady Earth Sciences* 411 (2006) 1237-1240.

<sup>29</sup> Takeda, K., Arikawa, Y., *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

<sup>30</sup> Fonseca, T. C. O., Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-RJ (2000).

<sup>31</sup> Montaser, A. *et al.*, in: A. Montaser (Ed.) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc. (1998) 83 - 264.

<sup>32</sup> Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

O método de decomposição de petróleo por via seca baseia-se no aquecimento da amostra em um forno do tipo mufla, em sistema aberto.<sup>20,30,32</sup> Embora esse método seja considerado simples, é executado empregando ácidos e envolvendo várias etapas para converter a amostra em solução.<sup>20,28</sup> Ademais, o longo tempo de pré-tratamento da amostra (até 10 h) é um dos principais inconvenientes do método por via seca. Esse tempo de pré-tratamento pode ser maior quando se tem a necessidade de utilizar uma taxa de aquecimento lenta para evitar a projeção da amostra durante a decomposição em forno mufla, perfazendo um tempo entre 9 e 17 h.<sup>32</sup> Outra desvantagem do método por via seca está relacionada à possibilidade de perdas de REE por volatilização, pois os analitos podem ser convertidos em espécies voláteis (cloretos) durante o aquecimento, em temperaturas acima de 800 °C.<sup>32</sup>

A decomposição por via úmida empregando reagentes oxidantes (HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) tem sido aplicada para amostras de petróleo, RAT e RV, para determinação de REE por ICP OES e ICP-MS. Esse método consiste no aquecimento da amostra em sistema aberto ou fechado, utilizando aquecimento convencional ou por irradiação com micro-ondas.<sup>1-3,10</sup>

A decomposição por via úmida em sistema aberto possibilita o emprego de massas de amostras relativamente elevadas, e equipamentos e materiais mais simples em relação ao sistema fechado. Entretanto, a temperatura máxima de decomposição atingida em sistemas abertos é limitada pela temperatura de ebulição do ácido utilizado, geralmente HNO<sub>3</sub>, tornando necessária a utilização de outro ácido com maior temperatura de ebulição (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para possibilitar a decomposição em temperaturas mais altas.<sup>33</sup> Trabalhos que abrangem a determinação de REE após a decomposição de petróleo com o uso de aquecimento convencional, trazem procedimentos que utilizam ácidos concentrados (HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e longo tempo de aquecimento (de até uma semana) para massas pequenas de amostra (cerca de

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>2</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>10</sup> Druzian, G. T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.

<sup>20</sup> Zhang, L. *et al.*, *Energy Exploration & Exploitation* 27 (2009) 47-68.

<sup>28</sup> Yasnygina, T. A. *et al.*, *Doklady Earth Sciences* 411 (2006) 1237-1240.

<sup>30</sup> Fonseca, T. C. O., Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-RJ (2000).

<sup>32</sup> Pereira, J. S. F., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2011).

<sup>33</sup> Barnes, R. M., Junior, D. S., Krug, F. J., in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2014) 1-58.

100 mg).<sup>1,2</sup> A utilização de elevados volumes de ácido concentrado na decomposição por via úmida, pode causar risco de contaminação e resultar em soluções com alto teor de acidez residual. A determinação de REE em soluções com alto teor de acidez residual por técnicas espectrométricas pode acarretar em efeitos de supressão da intensidade do sinal e interferências espectrais (íons poliatômicos).<sup>34,35</sup>

Em relação ao método de decomposição por via úmida em sistema fechado, esse possibilita a decomposição de amostras orgânicas em temperaturas elevadas.<sup>36</sup> Assim, os sistemas fechados possibilitam o uso de menores quantidades de reagentes, minimizam o risco de contaminação e a perda de analitos por volatilização.<sup>37</sup> Entretanto, mesmo empregando condições drásticas de temperatura e pressão (temperatura e pressão máximas atingidas durante a decomposição, 220 °C e 80 bar, respectivamente), e misturas de HNO<sub>3</sub> concentrado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a decomposição de petróleo, RAT e RV, foram obtidas soluções com carbono residual de 13 a 26 mg C/100 mg e acidez residual de, aproximadamente, 63%.<sup>5</sup> Assim, as soluções obtidas após a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), não foram adequadas para a introdução no equipamento de ICP-MS sem uma etapa prévia de diluição. Cabe ressaltar que, nesse mesmo estudo, o equipamento de ICP-MS foi equipado com nebulizador ultrassônico (USN) com sistema de dessolvatação, possibilitando a introdução de maior quantidade de amostra no plasma e a minimização de interferências.<sup>5</sup>

Para melhorar a eficiência de decomposição de amostras de petróleo por via úmida em sistema fechado, Pereira *et al.*<sup>3</sup> propuseram a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV).<sup>3</sup> Nesse método, foi possível decompor até 500 mg de petróleo (°API, *American Petroleum Institute*, entre 11 e 19) utilizando soluções diluídas de HNO<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mol L<sup>-1</sup>). As soluções obtidas após a decomposição apresentaram

<sup>1</sup> Nakada, R. *et al.*, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.

<sup>2</sup> Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T. R., *Fuel* 87 (2008) 1469-1477.

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>34</sup> Dressler, V. L. *et al.*, *International Journal of Mass Spectrometry* 266 (2007) 25-33.

<sup>35</sup> Dulski, P., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.

<sup>36</sup> Müller, E. I. *et al.*, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2014) 99-142.

<sup>37</sup> Bizzi, C. A., Nóbrega, J. A., Barin, J. S., in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2014) 179-204.

baixos valores de carbono e acidez residuais, não sendo necessária uma etapa prévia de diluição para a determinação de REE por USN-ICP-MS. Assim, baixos valores de LOQs (entre 0,3 e 2 ng g<sup>-1</sup>) foram obtidos por USN-ICP-MS após a MAWD-UV.<sup>3</sup>

O método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas usando câmara única de reação também foi aplicado para melhorar a eficiência de decomposição das amostras de petróleo, RAT e RV, em relação ao método de MAWD. Esse método consiste no aquecimento da amostra com HNO<sub>3</sub> concentrado em um sistema de micro-ondas que atinge elevada temperatura (270 °C) e pressão (160 bar) durante o aquecimento. No trabalho foram avaliados vários parâmetros como a massa de amostra (250 até 1000 mg) e temperatura (200 até 270 °C). Como esperado, foi obtida maior eficiência de decomposição quando empregadas temperaturas mais elevadas (270 °C), tornando possível a decomposição de até 1000 mg de petróleo. As soluções obtidas após a decomposição foram adequadas para a introdução no equipamento de USN-ICP-MS e interferências não foram observadas em relação aos teores de carbono e acidez residuais. Como não foi necessária uma etapa prévia de diluição da solução e elevada massa de amostra foi decomposta, foram obtidos baixos LOQs para os REE, na faixa de 0,1 a 2,0 ng g<sup>-1</sup>.<sup>10</sup>

Outro método de preparo de amostra que tem sido aplicado para matrizes com alta quantidade de carbono e de difícil decomposição, é o método de combustão em sistema fechado. Esse método está baseado na combustão da amostra e absorção dos analitos em uma solução diluída.<sup>38</sup> Takeda e Arikawa<sup>29</sup> propuseram a decomposição de petróleo com o uso da bomba de combustão para a determinação de REE por ICP-MS. Os analitos foram absorvidos em uma solução constituída de uma mistura de ácido diluído (HNO<sub>3</sub> 5%) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Entretanto, esse método possui baixa frequência analítica e, antes da determinação por ICP-MS, foi necessária uma etapa de pré-concentração dos analitos. A determinação de REE por ICP-MS foi feita utilizando um nebulizador concêntrico para a introdução das soluções. Cabe destacar que esse nebulizador tem eficiência de transporte

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>10</sup> Druzian, G. T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.

<sup>29</sup> Takeda, K., Arikawa, Y., *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

<sup>38</sup> Barin, J. S. *et al.*, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier (2014) 143-177.

relativamente baixa (1 a 5%), piorando os valores de LOQ.<sup>29,39</sup> Pereira *et al.*<sup>4</sup> também propuseram um método de combustão para amostras de petróleo (°API entre 10 e 23). Nesse estudo foi avaliado o método de combustão iniciada por micro-ondas para a decomposição de 250 mg de petróleo empregando soluções diluídas de HNO<sub>3</sub> para a absorção dos REE. Após a otimização das condições do método proposto foi possível obter soluções com baixo teor de carbono (menor que 1%) e recuperações quantitativas utilizando HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora e 20 bar de O<sub>2</sub>. Devido aos baixos valores de carbono residual e o uso de ácido diluído, não houve a necessidade de diluição da solução da amostra antes da determinação de REE por USN-ICP-MS. Os valores de LOQs foram entre 0,7 e 5,1 ng g<sup>-1</sup>.<sup>4</sup>

De forma geral, os métodos de pré-tratamento devem atender alguns requisitos para determinação de REE por técnicas espectrométricas. Entre os requisitos indispensáveis dos métodos estão a elevada eficiência de decomposição, o uso de pequenos volumes de ácidos e a minimização do risco de contaminação. Como descrito na literatura, soluções com elevados teores de carbono e acidez residuais, bem como condições favoráveis para a formação de óxidos e hidróxidos, podem comprometer a determinação de REE por ICP OES e ICP-MS, devido às interferências espectrais e não espectrais.<sup>40,41</sup> Entre as interferências não espectrais, podem ser citadas as interferências de transporte provocadas por mudanças na tensão superficial e viscosidade das amostras em soluções. No caso das interferências espectrais, na técnica de ICP OES, essas são referentes às sobreposições de linhas de emissão por espécies moleculares ou atômicas, enquanto que na técnica de ICP-MS, essas interferências são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentam a mesma razão massa/carga ( $m/z$ ) do analito.<sup>39,42-44</sup> Na determinação de REE por ICP-MS, destacam-se as interferências

<sup>4</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>29</sup> Takeda, K., Arikawa, Y., *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.

<sup>34</sup> Dressler, V. L. *et al.*, *International Journal of Mass Spectrometry* 266 (2007) 25-33.

<sup>35</sup> Dulski, P., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.

<sup>39</sup> Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2007) 496.

<sup>40</sup> Brenner, I. B. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 323-331.

<sup>41</sup> Stewart, I. I., Olesik, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1249-1256.

<sup>42</sup> May, T. W., Wiedmeyer, R. H., *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 150-155.

<sup>43</sup> Bentlin, F. R. S., Pozebon, D., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 627-634.

<sup>44</sup> Ardini, F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 18-25.

poliatômicas, devido à formação de óxidos e hidróxidos dos elementos mais leves sobre os isótopos dos REE mais pesados.<sup>34,35,42</sup>

Considerando os LOQs mais elevados da técnica de ICP OES quando comparados aos de ICP-MS, essa técnica pode não ser adequada para a determinação de REE em amostras de petróleo, uma vez que esses elementos estão, geralmente, em baixas concentrações nas amostras de petróleo, RAT e RV. Nesse sentido, a técnica de ICP-MS é, geralmente, empregada para essa finalidade. Por conta disso, métodos de pré-tratamento de amostra que resultam em soluções com baixos teores de carbono (menor que 10 mg de C/100 mg de amostra) e acidez residual (menor que 15%) têm sido desenvolvidos. Adicionalmente, sistemas de USN com dessolvatação também podem ser utilizados para evitar interferências na determinação de REE em petróleo, RAT e RV.<sup>3-5</sup>

Uma alternativa às técnicas de ICP OES e ICP-MS, para a determinação de REE é a NAA. Entre as vantagens da NAA, pode-se destacar que essa é uma técnica absoluta e não requer a amostra em solução, evitando uma das etapas mais críticas da sequência analítica (a etapa de decomposição).<sup>11,12</sup> Porém, a NAA apresenta baixa frequência analítica, custo relativamente elevado, necessita de um reator nuclear e gera resíduos radioativos, o que torna inviável para a análise de rotina. Ademais, essa técnica possui LOQs superiores em relação à técnica de ICP-MS.<sup>3</sup>

A ablação com laser combinada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é outra técnica que pode ser utilizada para a determinação de REE e não requer uma etapa de decomposição prévia da amostra. Essa técnica está baseada na irradiação da superfície da amostra por meio de um feixe de laser, convertendo a amostra em um aerossol, com a mínima ou nenhuma manipulação da amostra. O aerossol é transportado com auxílio de um gás inerte (geralmente Ar) para o equipamento de ICP-MS. No equipamento de ICP-MS as partículas contidas no aerossol são vaporizadas, atomizadas e ionizadas antes de serem transportadas para a interface e subsequente separação em função da  $m/z$ . Nota-se que nessa técnica analítica não existe uma etapa de pirólise para evitar que

<sup>3</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.

<sup>4</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>5</sup> Druzian, G. T., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria-RS (2016).

<sup>11</sup> Orvini, E., Speziali, M., *Microchemical Journal* 59 (1998) 160-172.

<sup>12</sup> Kulkarni, P., Chellam, S., Mittlefehldt, D. W., *Analytica Chimica Acta* 581 (2007) 247-259.

a matriz alcance o plasma e, assim, a análise de amostras sólidas é dependente da matriz. Dessa forma, a metodologia de calibração escolhida deve representar a matriz analisada para minimizar os efeitos dessa no transporte do aerossol, bem como na vaporização, atomização e ionização dos elementos no plasma. Em virtude disso, a etapa de calibração torna-se morosa, dificultando a aplicação dessa técnica para análise de rotina.<sup>9,16,45-47</sup> A técnica de LA-ICP-MS apresenta baixos LODs para os REE (0,001 a 0,1 ng g<sup>-1</sup>).<sup>9,46</sup> Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação, o que pode estar relacionado com a dificuldade de calibração dessa técnica.

### 2.3 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS)

O sistema de vaporização eletrotérmica acoplado a ICP-MS é uma alternativa para a análise de amostras de difíceis decomposição, como o caso de amostras de petróleo, RAT e RV, e de analitos (REE) presentes em baixas concentrações nas amostras. Esse sistema de introdução de amostra acoplado ao equipamento de ICP-MS, tornou-se atrativo para a análise de rotina, visto que minimiza e simplifica a etapa de pré-tratamento de amostra, bem como evita o uso de ácidos concentrados ou soluções ácidas.<sup>13,48,49</sup> Além disso, o emprego do sistema de ETV promove a remoção da matriz, minimizando a formação de óxidos e hidróxidos no plasma evitando, assim, interferências críticas na determinação de REE por ICP-MS.<sup>16,17,48,50</sup> Outra vantagem da ETV está relacionada às situações em que uma pequena quantidade de amostra está disponível e requer a caracterização de diversos parâmetros (tal como o petróleo). Considerando a grande relevância desse sistema

<sup>9</sup> Gorbatenko, A. A., Revina, E. I., *Inorganic Materials* 51 (2015) 1375-1388.

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

<sup>17</sup> Beauchemin, D., *Analytical Chemistry* 82 (2010) 4786-4810.

<sup>45</sup> Pozebon, D., Scheffler, G. L., Dressler, V. L., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 890-919.

<sup>46</sup> Roy, P. et al., *Geostandards and Geoanalytical Research* 31 (2007) 261-273.

<sup>47</sup> Strnad, L., Mihaljevic, M., Sebek, O., *Geostandards and Geoanalytical Research* 29 (2005) 303-314.

<sup>48</sup> Grégoire, D. C., in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier (2000) 347-444.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>50</sup> Hu, B. et al., *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 203-234.

para a análise de petróleo e frações, é feita uma abordagem histórica do desenvolvimento da ETV, bem como a descrição do princípio de funcionamento, as características e as aplicações recentes para a determinação de REE.<sup>18,49</sup>

### 2.3.1 Sistema de vaporização eletrotérmica

Os sistemas de ETV têm sido desenvolvidos e estudados para a introdução de amostra (analito) no plasma (ICP OES e ICP-MS) desde da década de 80.<sup>49,51-53</sup> O primeiro sistema de ETV utilizado para a introdução de amostra no ICP-MS foi descrito por Gray e Date<sup>53</sup> em 1983 e por Gray<sup>52</sup> em 1986, o qual consistia em um dispositivo contendo uma haste de carbono dentro de uma câmara de vidro e com aquecimento resistivo.<sup>51-53</sup> Esse vaporizador eletrotérmico é similar ao sistema descrito por Gunn *et al.*<sup>54</sup> em 1978, que foi utilizado com a ICP OES para a determinação de elementos traço em amostra líquida.<sup>54</sup> Baseado nos trabalhos anteriores, Park *et al.*<sup>55</sup> (1987) desenvolveram um sistema de ETV específico para ser acoplado ao equipamento de ICP-MS.<sup>55</sup>

Ao longo do tempo, diversos tipos de vaporizadores eletrotérmicos foram desenvolvidos, incluindo modelos com folhas, haste, filamentos e fornos, construídos a partir de tungstênio, platina, tântalo e outros metais com altas temperaturas de fusão.<sup>49</sup> Os trabalhos desenvolvidos utilizando os vaporizadores eletrotérmicos construídos a partir de metais, evitam a formação de compostos refratários (como carbetos e óxidos dos analitos), bem como interferências isobáricas a partir de espécies de carbono (ex.  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$  sobre  $^{52}\text{Cr}$ ) em relação aos sistemas de ETV de grafite.<sup>48</sup> Entretanto, em altas temperaturas (2000 °C) ocorre a vaporização do metal que constitui o vaporizador eletrotérmico, causando depósitos na interface e provocando interferências espectrais e não espectrais.<sup>56</sup> Além disso, compostos não voláteis podem ser formados entre alguns analitos (V, Mo e Ni) e o metal (Ta)

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>48</sup> Grégoire, D. C., in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier (2000) 347-444.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>51</sup> Baumann, H., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 342 (1992) 907-916.

<sup>52</sup> Gray, A. L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 41 (1986) 151-167.

<sup>53</sup> Gray, A. L., Date, A. R., *Analyst* 108 (1983) 1033-1050.

<sup>54</sup> Gunn, A. M., Millard, D. L., Kirkbright, G. F., *Analyst* 103 (1978) 1066-1073.

<sup>55</sup> Park, C. J. *et al.*, *Canadian Journal of Spectroscopy* 32 (1987) 29-36.

<sup>56</sup> Majidi, V. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1787-1821.



durante a etapa de aquecimento.<sup>48</sup> No caso dos sistemas de ETV baseados em dispositivos de grafite, esses apresentam maior resistência ao ataque químico e possibilitam trabalhar em altas temperaturas (até 2900 °C). Outro aspecto importante dos fornos de grafite está relacionado à utilização de modificadores halogenados, que evitam o inconveniente da formação de carbetos refratários. Ademais, os fornos de grafite são mais versáteis, possibilitam a vaporização de amostras líquidas e sólidas com características variadas.<sup>13,48,49</sup>

Dessa forma, os sistemas de ETV baseados em dispositivos de grafite são os mais empregados para a introdução de amostras no equipamento de ICP OES e ICP-MS, uma vez que esses são, geralmente, modificações do forno de grafite utilizado na espectrometria de absorção atômica e já existe uma extensa literatura sobre a técnica. Um exemplo disso, é o sistema de ETV produzido pela PerkinElmer (HGA 600MS) que foi adaptado para ser acoplado ao equipamento de ICP-MS. Esse sistema de ETV foi utilizado em muitos trabalhos que estudaram o funcionamento desse sistema e o desenvolvimento de métodos analíticos para diversas amostras, porém não está mais disponível comercialmente.<sup>16,18,49</sup>

Atualmente, apenas um fabricante (*Spectral Systems*, Alemanha) comercializa o sistema de ETV que consiste, basicamente, em um forno de grafite recoberto internamente com grafite pirolítico, onde é inserida uma plataforma de grafite contendo a amostra, que é submetida a um programa controlado de aquecimento.<sup>49,57</sup> A amostra (sólida ou líquida) é convertida em um vapor seco, sendo o mesmo transportado para o plasma com auxílio do gás carreador (argônio) por meio de um tubo de transferência de politetrafluoretileno (PTFE). Nesse sistema de ETV, o gás carreador flui através do forno, com aquecimento longitudinal, levando os vapores em direção ao plasma. Além do gás carreador, injetado no início do forno, outra entrada de gás argônio foi incorporada no final do tubo - gás *bypass*, que favorece a formação de um aerossol estável, minimizando a condensação dos

---

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

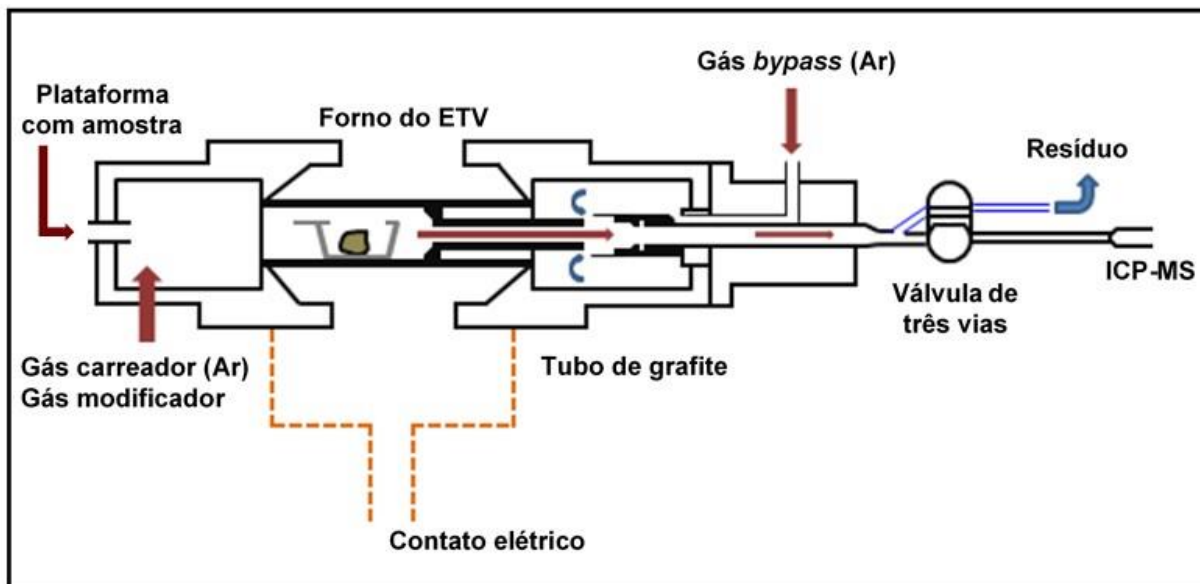
<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>48</sup> Grégoire, D. C., in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier (2000) 347-444.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>57</sup> Spectral Systems, Operation manual, Alemanha (2009).

vapores nas superfícies frias do sistema e a deposição na tubulação de transferência.<sup>18,50,57</sup> Um esquema do sistema de ETV indicando as entradas de gases, bem como a direção do fluxo do gás *bypass* (Ar), gás carreador (Ar) e gás modificador (por exemplo, gases halogenados), está mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Esquema do sistema de ETV 4000c da *Spectral Systems*. Adaptado do manual do sistema.

No sistema de ETV, uma pequena quantidade de amostra líquida ou sólida (cerca de 5 a 40  $\mu\text{L}$  ou 0,1 a 10 mg, respectivamente) é adicionada e/ou pesada diretamente na plataforma de grafite.<sup>16</sup> A plataforma contendo a amostra é inserida no tubo de grafite, podendo essa etapa ser feita com acessório manual ou de forma automatizada. Em seguida, dependendo da configuração do sistema de ETV, várias etapas com diferentes temperaturas, duração e taxa de aquecimento podem ser programadas. O programa de aquecimento no forno de grafite é, geralmente, feito em quatro etapas (secagem, pirólise, vaporização e limpeza). Assim, a avaliação dessas etapas é um requisito importante, principalmente quando se trabalha com amostragem direta de sólidos e ICP-MS, visto que se deve assumir uma condição

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>50</sup> Hu, B. *et al.*, *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 203-234.

<sup>57</sup> Spectral Systems, Operation manual, Alemanha (2009).

em que ocorra a máxima vaporização do analito (sem perda do mesmo) com a mínima quantidade dos componentes da matriz.<sup>15,16,18</sup>

Na etapa de secagem ocorre a vaporização da água ou solvente em temperatura um pouco acima do ponto de ebulição dos mesmos. Nessa etapa, o aquecimento não deve ser rápido para evitar projeção da solução ou amostra e, conseqüentemente, perda do analito.<sup>13,58,59</sup> Em seguida, é feita a pirólise com a maior temperatura possível para remover a matriz sem que ocorra perda dos analitos e, assim, minimizar interferências na etapa de determinação e evitar depósitos de matriz no equipamento. Uma das etapas mais importantes da ETV é a etapa de vaporização e transporte dos analitos para o equipamento e, conseqüentemente, aquisição do sinal. Em alguns casos, dependendo do material, apenas a etapa de vaporização é empregada.<sup>13</sup> Nessa etapa, altas temperaturas são requeridas para obter melhor definição do sinal analítico e garantir que todo analito seja removido da amostra sem a co-vaporização da mesma. Temperaturas entre 800 °C e, no máximo, 2900 °C são empregadas nessa etapa. A temperatura é limitada devido à estabilidade térmica da grafite, pois acima de 2900 °C ocorre a vaporização de carbono e desgaste do material (tubo e contatos do forno de grafite). Conseqüentemente, depósitos de carbono podem ocorrer na linha de transferência e na interface do equipamento.<sup>60</sup> Dessa forma, uma mínima temperatura com menor tempo de duração possível (geralmente, no intervalo de 0,5 e 6 s) deve ser utilizada na etapa de vaporização para evitar desgastes dos dispositivos de grafite.<sup>18</sup> Cabe destacar ainda que a ordem das etapas de pirólise e vaporização pode ocorrer de duas formas, no primeiro caso a matriz é seletivamente vaporizada (pirólise) antes da vaporização do analito. No outro caso, ocorre a vaporização seletiva do analito (geralmente em baixas temperaturas), seguida da remoção da matriz (quando necessário).<sup>14,18</sup> A última etapa do programa de aquecimento é caracterizada pela limpeza, na qual é aplicada alta temperatura para remoção dos resíduos da matriz.

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>14</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

<sup>18</sup> Aramendía, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

Porém, essa etapa não é sempre necessária, contribuindo para estender a vida útil dos dispositivos de grafite.<sup>58,59,61-63</sup>

Dependendo das características da amostra e do analito, essas etapas podem ser aplicadas na sequência (secagem, pirólise, vaporização e limpeza) ou independentes. Em muitos estudos, o programa de aquecimento não possui as quatro etapas ou empregam mais que uma vez a mesma e também incluem etapa de resfriamento.<sup>58,59,61,64</sup>

### 2.3.2 Modificadores utilizados na ETV-ICP-MS

Diversos estudos têm demonstrando que a otimização do programa de aquecimento não é suficiente para a vaporização seletiva do analito a partir da matriz em temperaturas empregadas no forno de grafite (até 2900 °C). Assim, modificadores são frequentemente utilizados para alterar a volatilidade do analito ou dos componentes da matriz e, conseqüentemente, promover a separação térmica eficiente dos mesmos. Os modificadores também melhoram a sensibilidade e são úteis para alcançar resultados quantitativos quando a calibração é feita com solução aquosa. Ademais, os modificadores utilizados na ETV-ICP-MS também contribuem para aumentar a eficiência de transporte do vapor para o plasma. Essa etapa de transporte dos analitos está entre as mais críticas, pois nela podem ocorrer perdas dos analitos por condensação do vapor nas paredes mais frias do sistema de ETV e no tubo de transferência. Dessa maneira, os modificadores podem ser classificados em relação aos efeitos físicos e químicos.<sup>13,15,49,50,65</sup>

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>50</sup> Hu, B. *et al.*, *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 203-234.

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>61</sup> Xiang, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.

<sup>62</sup> Buset, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>65</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.

A adição de modificadores químicos pode ser feita para estabilizar o analito e possibilitar a eliminação dos componentes mais voláteis da matriz, melhorando a separação do analito e da matriz e evitando perda do mesmo. Por outro lado, esses modificadores podem ser utilizados para aumentar a volatilidade dos analitos e promover a vaporização dos mesmos antes dos componentes da matriz. Outro propósito dos modificadores está relacionado com a prevenção ou redução da interação dos analitos com a grafite e, conseqüentemente, evitando a formação de compostos refratários.<sup>66</sup> Os modificadores também podem ser úteis na conversão do analito em uma única forma química, eliminando sinal duplo.<sup>14,18</sup>

Os modificadores químicos geralmente utilizados no sistema de ETV incluem os halogenados,<sup>59,61-64,67</sup> reagentes quelantes orgânicos,<sup>68-72</sup> elementos do grupo da platina e seus compostos,<sup>60</sup> e outras substâncias, como NaCl<sup>58,73,74</sup>, ácido ascórbico e ácido cítrico.<sup>18,50,58,75</sup> Modificadores halogenados têm sido empregados com sucesso para converter óxidos e carbeto em haletos voláteis.<sup>65</sup> Esses modificadores são encontrados na forma sólida (PTFE), líquida (CCl<sub>4</sub>) e gasosa (CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, etc).<sup>50,65</sup> O uso de modificadores halogenados na forma gasosa é mais eficiente e simples comparado ao uso de modificadores sólidos e líquidos. Isso permite controlar as espécies reativas, podendo ser definido o tempo de introdução do modificador no sistema de ETV. No caso dos reagentes sólidos, esses se decompõem, geralmente, em curto período de aquecimento. Ainda, para a geração de vapor a partir de substâncias halogenadas líquidas, tal como CCl<sub>4</sub>, são

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>50</sup> Hu, B. *et al.*, *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 203-234.

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

<sup>61</sup> Xiang, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.

<sup>62</sup> Buseth, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>65</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.

<sup>66</sup> Shibata, N., Fudagawa, N., Kubota, M., *Analytical Chemistry* 63 (1991) 636-640.

<sup>67</sup> He, M., Hu, B., Jiang, Z. C., *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 105-112.

<sup>68</sup> Guo, X. Q. *et al.*, *RSC Advances* 4 (2014) 19960-19969.

<sup>69</sup> Yin, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 594 (2007) 61-68.

<sup>70</sup> Chen, S. Z. *et al.*, *Microchimica Acta* 180 (2013) 1479-1486.

<sup>71</sup> Wu, S. W. *et al.*, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.

<sup>72</sup> Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.

<sup>73</sup> Dias, L. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>74</sup> Maia, S. M. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.

necessários procedimentos específicos para que ocorra a volatilização, tornando a introdução mais complexa do que dos modificadores gasosos.<sup>65,76</sup>

No trabalho desenvolvido por Buset, Wibetoe e Martinsen<sup>62</sup> sobre a determinação de REE em material biológico por ETV-ICP-MS, foi observado que o sinal não retornava à linha base. Isso era devido à retenção dos analitos no tubo de grafite (na ausência de modificadores) pela formação de carbetos em elevadas temperaturas. Esse efeito no sinal foi mais pronunciado para os REE que possuem temperaturas de ebulição superiores a 2800 °C (tais como Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Er e Lu). Dessa forma, foi utilizado Freon R-23 0,5% (CHF<sub>3</sub>) para favorecer a vaporização dos REE, havendo uma melhora significativa da sensibilidade e minimização do efeito de memória. Outro aspecto importante desse estudo está relacionado com a quantidade de modificador empregado, tendo em vista que quando elevadas quantidades de Freon R-23 (5% ou mais) foram adicionadas no sistema, foram observados problemas relacionados a depósitos de carbono no tubo e na interface.<sup>62</sup>

Bettinelli *et al.*<sup>63</sup> também relataram o efeito do Freon R-23 como gás carreador na formação e facilidade de transporte das espécies halogenadas para o equipamento de ICP-MS em relação às espécies atômicas dos REE. Além disso, os autores notaram um aumento significativo na sensibilidade do sinal dos REE obtido da amostra de urina com a utilização de 140 mL min<sup>-1</sup> de gás carreador e 5% de Freon R-23.<sup>63</sup>

Recentemente, Mello *et al.*<sup>64</sup> empregaram modificador halogenado (Freon R-12) para a determinação de REE em amostras de grafite por ETV-ICP-MS. Nesse trabalho, o Freon R-12 melhorou a vaporização de todos os REE avaliados ao mesmo tempo que ocorreu a redução da temperatura de vaporização. A intensidade máxima para os sinais dos REE foi obtida com 3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12 para a solução de referência e para a amostra na temperatura de vaporização de 1600 °C, obtendo baixos LOQs.<sup>64</sup>

Ademais, modificadores halogenados sólidos, como PTFE na forma de emulsão, têm sido muito empregados na determinação de REE com a mesma finalidade que os modificadores gasosos. Porém, a formação das espécies reativas

<sup>62</sup> Buset, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>65</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.

<sup>76</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 431-448.

ocorre com a decomposição do PTFE, que inicia em cerca de 415 °C, fornecendo espécies que poderão interagir tanto com os analitos quanto com a matriz, resultando na alteração da volatilidade de ambos e minimizando interferência da matriz. Outrossim, a abundância das partículas geradas na pirólise atuará como carreador físico, promovendo maior eficiência de transporte dos analitos para o equipamento.<sup>67</sup> Outra vantagem do uso de modificadores foi descrita por Zhang *et al.*<sup>59</sup>, quando PTFE foi empregado como modificador. Nesse caso, foi observado o mesmo comportamento de vaporização dos REE independente da matriz (solução ou suspensão da amostra) tornando possível a calibração com solução aquosa.<sup>59</sup> No trabalho desenvolvido por Xiang *et al.*<sup>61</sup>, destaca-se mais uma característica dos modificadores halogenados relacionada com a vaporização seletiva dos REE e da matriz, como no caso de porcelanas, que possuem entre 50 e 80% de Si. Assim, a partir da decomposição de PTFE foram gerados radicais fluorados e, possivelmente, esses radicais reagiram com Si, formando SiF<sub>4</sub> que é altamente volátil (temperatura de ebulição de 97,5 °C). Isso propiciou a remoção da matriz antes da vaporização dos analitos, evitando interferência na etapa de determinação de REE por ICP-MS.<sup>61</sup> O modificador PTFE também foi utilizado no trabalho de He *et al.*<sup>67</sup> com o mesmo propósito (remover o Si da amostra de solo) e posterior vaporização dos REE.<sup>67</sup>

Em relação aos modificadores quelantes orgânicos, esses são adicionados na etapa de pré-tratamento da amostra (extração) e, geralmente, continuam na solução (extrato), sendo introduzidos no forno de grafite com os analitos. Entre os compostos quelantes utilizados nos estudos envolvendo a determinação de REE por ETV-ICP-MS, estão o 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (PMBP), dimetilheptil-metil-fosfonato (DMHMP), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) e pivaloiltrifluoroacetona (PTA). Esses modificadores são essenciais no pré-tratamento e ao mesmo tempo, favorecem a vaporização e o transporte dos analitos em baixas temperaturas (ex. 1200 °C), devido à formação de complexos com os REE.<sup>68-70</sup>

Modificadores descritos na literatura com apenas efeito físico são utilizados com menor frequência nos trabalhos que abrangem a determinação de REE por

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>61</sup> Xiang, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.

<sup>67</sup> He, M., Hu, B., Jiang, Z. C., *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 105-112.

<sup>68</sup> Guo, X. Q. *et al.*, *RSC Advances* 4 (2014) 19960-19969.

<sup>69</sup> Yin, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 594 (2007) 61-68.

<sup>70</sup> Chen, S. Z. *et al.*, *Microchimica Acta* 180 (2013) 1479-1486.

ETV-ICP-MS. Grégoire *et al.*<sup>75</sup> citaram a utilização de Na, Cl, Ca, Mg e Sr contidos na solução salina como carreadores físicos para garantir o transporte eficiente dos analitos.<sup>75</sup> Outro exemplo inclui a utilização de NaCl como carreador físico dos REE a partir da solução para o equipamento de ICP-MS. Devido ao efeito carreador do NaCl, foi observado um comportamento semelhante da vaporização e do transporte dos REE obtidos a partir da solução e da matriz (amostras geológicas), facilitando a etapa de calibração com solução aquosa.<sup>58</sup> A adição de NaCl na solução aquosa também foi feita em outros trabalhos para reduzir a diferença de comportamento do transporte dos analitos contidos na solução aquosa e na amostra, possibilitando a calibração com solução aquosa.<sup>73,74</sup> Arslan e Paulson<sup>60</sup> reportaram o efeito carreador do Pd sobre o aumento da eficiência de transporte e, conseqüentemente, no aumento da intensidade dos sinais dos REE.<sup>60</sup> Isso foi atribuído à facilidade da condensação do vapor contendo os analitos nas partículas de Pd, formando núcleos estáveis e evitando a condensação dos mesmos nas superfícies frias do forno e tubo, que poderia ocasionar a perda dos analitos.<sup>14,15,18,49,60</sup>

### 2.3.3 Metodologias de calibração utilizadas na ETV-ICP-MS

A calibração das técnicas de amostragem direta de sólidos, tal como ETV-ICP-MS, pode não ser uma tarefa simples. Tendo em vista que uma das principais desvantagens da ETV-ICP-MS está relacionada à mudança da eficiência de transporte de analitos com volatilidade diferentes ou presentes em matrizes distintas. Isso causa sérios efeitos de matriz e, conseqüentemente, pode afetar os resultados obtidos. Porém, esses efeitos de matriz podem ser minimizados pela otimização do programa de aquecimento. Além disso, a adição de modificadores (mencionado no item 2.3.2 *Modificadores utilizados na ETV-ICP-MS*) também são indicados para

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

<sup>73</sup> Dias, L. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>74</sup> Maia, S. M. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.



melhorar, bem como normalizar, a eficiência de transporte para todos os constituintes independente da forma com que o analito é adicionado (solução de referência ou amostra).<sup>14,15,18,49</sup> Entretanto, mesmo com uma avaliação rigorosa do programa de aquecimento e dos modificadores, efeitos de matriz ainda podem impactar na análise quantitativa, principalmente, quando se trabalha com a introdução de amostras sólidas. Nesse contexto, metodologias para a calibração têm sido utilizadas para minimizar o efeito de matriz. Na técnica de ICP-MS com vaporização eletrotérmica é possível empregar diversas metodologias de calibração, incluindo calibração externa com soluções aquosas e com material de referência, adição de padrão interno e adição de padrão.<sup>15,16,18</sup>

Entre as metodologias de calibração mais atrativas da análise direta de sólidos está a calibração externa com soluções de referência aquosas. Esse protocolo de calibração pode ser utilizado quando se alcança a vaporização seletiva do analito e ausência de efeito de matriz. Assim, os analitos a partir da amostra terão o mesmo comportamento que aqueles provenientes da solução aquosa. A utilização de solução aquosa torna a calibração uma tarefa simples e isso têm sido demonstrado em vários trabalhos envolvendo a determinação de REE por ETV-ICP-MS.<sup>60,64,68,69,71,72</sup> Entretanto, nem sempre é possível minimizar os efeitos de matriz e outras metodologias de calibração devem ser empregadas para compensar tais efeitos.

Assim, a calibração externa com o uso de material de referência certificado (CRM) é outra maneira utilizada na amostragem direta. O CRM empregado deve possuir composição e concentração de analito semelhantes à amostra. Porém, a desvantagem dessa calibração está relacionada com a falta de CRM para abranger

---

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>16</sup> Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>68</sup> Guo, X. Q. *et al.*, *RSC Advances* 4 (2014) 19960-19969.

<sup>69</sup> Yin, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 594 (2007) 61-68.

<sup>71</sup> Wu, S. W. *et al.*, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.

<sup>72</sup> Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.

todos os tipos de amostras e faixa de concentração, além do custo relativamente elevado.<sup>15,18</sup>

Dessa maneira, a adição de padrão interno pode ser empregada para complementar a calibração externa com solução de referência aquosa. Isso é indicado quando os componentes da matriz podem alterar as condições do plasma e, assim, provocar o aumento ou diminuição do sinal analítico. A utilização de um padrão interno permite a correção de efeitos de matriz e, conseqüentemente, o uso de soluções de referência aquosas para a calibração. Contudo, a escolha de um padrão interno que envolva todos os critérios desejados não é facilmente alcançada. Os seguintes requisitos são necessários para um padrão interno: apresentar o mesmo comportamento que o analito, possuir  $m/z$  próxima daquela do analito e, ainda, a concentração do mesmo na amostra deve ser muita baixa ou negligenciada. Ademais, quando envolve a análise por ETV-ICP-MS outros aspectos devem ser considerados na escolha do padrão interno, como volatilidade, características de transporte e interação com modificador (ex. Freon R-12) devem ser similares entre o analito e o padrão interno. Esses fatores tornam difícil a escolha de um padrão interno adequado na análise por ETV-ICP-MS.<sup>15,18,62</sup> Nesse sentido, vários trabalhos têm descrito o uso de  $Ar_2^+$  como padrão interno para correção de efeito de matriz.<sup>77-79</sup> Ademais, o sinal de  $Ar_2^+$  pode ser sistematicamente monitorado como indicativo de modificações do plasma pela vaporização da matriz e interferências não-espectrais, sendo útil na avaliação das temperaturas de pirólise e de vaporização, bem como do estudo de massa de amostra e outros parâmetros (vazão dos gases e uso de modificador).<sup>10,60,71,72</sup> Assim, o  $Ar_2^+$  tem sido importante para diagnosticar problemas da introdução direta de sólidos por ETV-ICP-MS.<sup>18</sup>

<sup>10</sup> Druzian, G. T. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.

<sup>15</sup> Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

<sup>62</sup> Buset, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>71</sup> Wu, S. W. *et al.*, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.

<sup>72</sup> Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.

<sup>77</sup> Vanhaecke, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 1047-1052.

<sup>78</sup> Beauchemin, D., McLaren, J. W., Herman, S. S., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 42 (1987) 467-490.

<sup>79</sup> Chen, X., Houk, R. S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 837-841.

A adição de padrão é outra alternativa que tem sido aplicada em vários estudos com ETV-ICP-MS.<sup>18,59,61,63,75</sup> Entre esses, destaca-se o trabalho de Bettinelli *et al.*<sup>63</sup>, que compara a calibração externa com solução aquosa e adição de padrão para a determinação de REE em amostras de urina.<sup>63</sup> Os autores observaram maior sensibilidade quando a calibração com adição de padrão foi utilizada, uma vez que a matriz (sal) permanece no tubo após a etapa de pirólise e volatiliza simultaneamente com os analitos. Nesse caso, a matriz atua como carreador dos analitos, tornando o transporte dos mesmos mais eficiente. Assim, nesse trabalho a adição de padrão foi considerada a metodologia mais adequada para a calibração.<sup>63</sup>

Conforme o que foi exposto, várias metodologias de calibração podem ser empregadas para a determinação de elementos traço em diferentes tipos de amostras por ETV-ICP-MS. Cabe em cada situação, que depende do analito e matriz da amostra, avaliar a forma mais apropriada, levando em consideração a exatidão, precisão e simplicidade do método proposto.<sup>13,14,49</sup>

#### 2.3.4 Determinação de REE por ETV-ICP-MS

A técnica de ICP-MS com vaporização eletrotérmica permite a determinação de REE em baixas concentrações em diversas matrizes, desde amostras de água de rio até amostras mais complexas como fluidos e tecidos corporais, otólito, porcelana, solo, cinzas volantes de carvão, partículas atmosféricas, sedimentos, zircônio, grafite, etc. A análise dessas amostras pode ser feita por introdução de suspensão ou dissolvidas em solventes orgânicos ou em solução aquosa após um pré-tratamento da amostra, bem como pela introdução direta de sólidos, que usufrui melhor do potencial dessa técnica.

Na Tabela 1 está apresentado um resumo das aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes abordando informações

<sup>13</sup> Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (2012) 1061-1077.

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>61</sup> Xiang, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.

relevantes de cada estudo, como forma de amostragem, quantidade de amostra, temperatura de pirólise e vaporização, estudo de interferência da matriz, metodologia de calibração, uso de modificador e por fim, os valores de LOD ou LOQ para os REE avaliados.

**Tabela 1.** Aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes.

Amostra	Analito	Comentários	Referência
Minerais de zircônio	Y, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Th e U	Amostragem na forma de solução após a decomposição pressurizada com aquecimento convencional; Foram utilizados 10 µg de Zr; Temperatura de pirólise de 300 °C e vaporização de 2600 °C; Massas de amostras entre 7,7 e 75,8 µg; Calibração externa com solução aquosa e adição de um material de referência (0,7 ng de solução salina contendo de Na, Cl, Ca, Mg e Sr) como carreador físico. LODs de 65 a 190 ng L <sup>-1</sup> .	75
Fluidos corporais e tecidos; CRM de tecido de ostra; fígado bovino, cabelo humano e soro humano	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de solução após a MAWD (150 mg de tecido de ostra e fígado bovino e 500 mg de fígado de rato) ou dissolução em água (900 µL de soro humano e 500 µL de plasma sanguíneo); e na forma de suspensão (0,07 g mL <sup>-1</sup> de tecido de ostra, 0,05 g mL <sup>-1</sup> fígado bovino e 0,03 g mL <sup>-1</sup> cabelo humano). Foram utilizados 20 µL de amostra; Temperatura de pirólise de 1400 - 1500 °C e vaporização de 1700 °C; Trifluormetano (Freon-23) foi utilizado como modificador. Calibração com adição de padrão foi utilizada para compensar os efeitos de matriz sobre o transporte dos analitos. LODs de 0,002 a 0,1 ng g <sup>-1</sup> (decomposição), 0,0009 a 0,04 ng g <sup>-1</sup> (suspensão), 0,05 a 1,2 ng L <sup>-1</sup> (dissolução em água).	62
Urina	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem direta, sem diluição prévia; Foram utilizados 40 µL de amostra; Temperatura de pirólise de 1400 °C e vaporização de 2700 °C; Trifluormetano (Freon-23) foi utilizado como modificador. A avaliação de efeito de matriz (ou volume de amostra) não foi informado; Calibração com adição de padrão. LODs de 1 a 10 ng L <sup>-1</sup> .	63
Otólito (carbonato de cálcio)	Y, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U	Amostragem na forma de solução obtida após a dissolução empregando ácido e aquecimento convencional, seguida da extração em fase sólida; Foram utilizados 70 µL de solução; Temperatura de pirólise de 300 °C e vaporização de 2800 °C; Pd (0,5 µg) foi utilizado como modificador; Massas de amostras entre 5 e 236 mg; Calibração externa com solução aquosa; LODs de 0,014 a 0,056 pg.	60

<sup>60</sup> Arslan, Z., Paulson, A. J., *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.

<sup>62</sup> Buseth, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.

**Tabela 1.** (Continuação) Aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes.

Amostra	Analito	Comentários	Referência
Porcelana antiga	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de suspensão; Foram utilizados 10 µL da suspensão (600 mg L <sup>-1</sup> ); Temperatura de pirólise de 1200 °C e vaporização de 2600 °C; Não foi observado efeito de matriz até 800 mg L <sup>-1</sup> ; PTFE foi utilizado como modificador (para converter a matriz Si e REE em compostos fluorados em alta temperatura); Calibração externa com solução aquosa e adição de padrão; LODs de 0,7 a 33,3 ng g <sup>-1</sup> .	61
Solo	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de solução obtida após a decomposição ácida com aquecimento convencional; Foram utilizados 10 µL da solução (1g L <sup>-1</sup> ); Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2500 °C; Não foi observado efeito de matriz 1000 mg L <sup>-1</sup> ; PTFE foi utilizado como modificador; Não foi informado a forma de calibração; LODs de 0,1 a 21 ng L <sup>-1</sup> .	67
Cinzas volantes de carvão	La, Ti, V, Cr, Zr e Mo	Amostragem na forma de suspensão e de solução obtida após MAWD; Foram utilizados 10 µL de amostra; Temperatura de pirólise de 400 °C e vaporização de 2600 °C; Polivinilideno fluorado foi utilizado como modificador. Efeito de matriz foi avaliado para os analitos, concentrações de 10 µg mL <sup>-1</sup> (Ca, Mg e Al) e 50 µg mL <sup>-1</sup> (K e Na) são toleráveis para a determinação de La. Calibração com solução aquosa, sendo submetida ao mesmo pré-tratamento que a amostra. LODs para La de 0,131 µg g <sup>-1</sup> .	72
Cinzas volantes de carvão e partículas atmosféricas	Y, La, Pr, Nd, Ce e Sm	Amostragem na forma de suspensão; Foram utilizados 10 µL da suspensão (100 mg L <sup>-1</sup> ); Temperatura de pirólise de 1200 °C e vaporização de 2600 °C; Não foi observado efeito de matriz até 800 mg L <sup>-1</sup> ; PTFE foi utilizado como modificador; Calibração externa com solução aquosa (Y, La, Pr e Nd) e adição de padrão (Y, La, Pr, Nd, Ce e Sm); LODs de 0,1 a 6,7 pg m <sup>-3</sup> .	59

<sup>59</sup> Zhang, Y. *et al.*, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.

<sup>61</sup> Xiang, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.

<sup>67</sup> He, M., Hu, B., Jiang, Z. C., *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 105-112.

<sup>72</sup> Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.

**Tabela 1.** (Continuação) Aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes.

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Água de rio	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de solução obtida após extração; 10 µL da fase orgânica foram introduzidos no ETV; Temperatura de vaporização de 1200 °C (não foi utilizado etapa de pirólise, apenas secagem em 100 °C); PTA foi utilizado como modificador; Concentrações de 1000 µg mL <sup>-1</sup> (Na, K, Mn), 500 µg mL <sup>-1</sup> (Mg, TiO, Ca), 200 µg mL <sup>-1</sup> (Cr, Zn, Al), 100 µg mL <sup>-1</sup> (SiO <sub>3</sub> ) e 10 µg mL <sup>-1</sup> (Fe e Ba) não causaram interferências; Calibração com solução aquosa, sendo submetida ao mesmo pré-tratamento que a amostra. LODs de 0,20 a 0,91 ng L <sup>-1</sup> .	71
Solo e água	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de solução obtida após a MAWD e extração; Foram utilizados 10 µL da fase orgânica da solução; Temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 1200 °C; Não foi observado efeito na determinação, quando 2 µg mL <sup>-1</sup> de cada elemento da matriz (Ti, Mn, Zn, Ba, Mg, Ca, Fe, e Si) foi adicionado na solução de REE; A mistura extratora de DMHMP e PMBP em hexametileno também foi utilizada como modificador. Calibração externa com solução aquosa; LODs de 0,002 a 0,09 ng L <sup>-1</sup> .	69
Sedimento e solo	Dy, Sm, Eu, Tm e Yb	Amostragem na forma de suspensão; Foram utilizados 20 µL da suspensão (3,57 mg mL <sup>-1</sup> ); Temperatura de pirólise de 1000 °C e vaporização de 2800 °C; Não foi informado estudo sobre efeito de matriz; HF presente na suspensão também teve ação como modificador; 50 µg de NaCl foi utilizado como carreador (para corrigir o efeito de matriz); Calibração externa com solução aquosa; LODs de 0,01 a 0,2 ng g <sup>-1</sup> .	58
Água de rio; CRM de ramo e folha de arbusto e de cabelo humano	La, Eu, Yb	Amostragem na forma de solução após a microextração de gota orgânica flutuante solidificada (20 mL de água e 100 mg de CRM); Foram utilizados 10 µL de amostra; Temperatura de pirólise de 220 °C e vaporização de 1300 °C; Não foi observado efeito de matriz; O extrator PAN também foi utilizado como modificador; Não foi informado a forma de calibração; LODs de 0,65 a 2,1 ng L <sup>-1</sup> .	70

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.

<sup>69</sup> Yin, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 594 (2007) 61-68.

<sup>70</sup> Chen, S. Z. *et al.*, *Microchimica Acta* 180 (2013) 1479-1486.

<sup>71</sup> Wu, S. W. *et al.*, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.

**Tabela 1.** (Continuação) Aplicações da ETV-ICP-MS para a determinação de REE em diversas matrizes.

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Água e sedimentos de lago e rio	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Amostragem na forma de solução obtida após a extração dispersiva de fase sólida e microextração líquido-líquido dispersiva (25 mL de água e 50 mg de sedimento); 10 µL da fase orgânica foram introduzidos no ETV; Temperatura de vaporização de 1700 °C (não foi utilizado etapa de pirólise, apenas etapa de secagem em 200 °C); Não foi observado interferência dos íons: K e Na (2000 mg L <sup>-1</sup> ), Ca (1000 mg L <sup>-1</sup> ), Mg (500 mg L <sup>-1</sup> ), Al e Ba (1 mg L <sup>-1</sup> ); PMBP foi utilizado como modificador; Calibração externa com solução aquosa, sendo submetida ao mesmo procedimento da amostra; LODs de 0,003 a 0,073 ng L <sup>-1</sup> .	68
Grafite	Ce, Eu, Gd, La, Lu, Pr e Sm	Amostragem direta de sólidos; Temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 1600 °C; Massa de amostra entre 0,5 e 2,5 mg; Freon R-12 foi utilizado como modificador; Calibração externa com solução aquosa; LOQs de 0,2 a 60 ng g <sup>-1</sup> .	64

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>68</sup> Guo, X. Q. *et al.*, *RSC Advances* 4 (2014) 19960-19969.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo são descritos os instrumentos, soluções, amostras e reagentes utilizados para o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS. Além disso, são apresentados os procedimentos de homogeneização e caracterização das amostras. Também, é descrito o método de referência que envolve a decomposição das amostras por MAWD e posterior determinação de REE por USN-ICP-MS. Em seguida, são apresentados os procedimentos utilizados para a avaliação dos parâmetros do método proposto, bem como o procedimento para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.*

### 3.1 Instrumentação

A determinação de REE em amostras de petróleo e resíduos de destilação (RAT e RV) foi feita utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX, USA) com separador de massas do tipo quadrupolo. Um sistema de vaporização eletrotérmica (modelo ETV-4000c, Spectral Systems, Alemanha) foi empregado para a introdução da amostra no equipamento de ICP-MS. Esse sistema de vaporização consiste no aquecimento longitudinal de um tubo e uma plataforma de grafite, revestidos com grafite pirolítico, os quais estão apresentados na Figura 2.

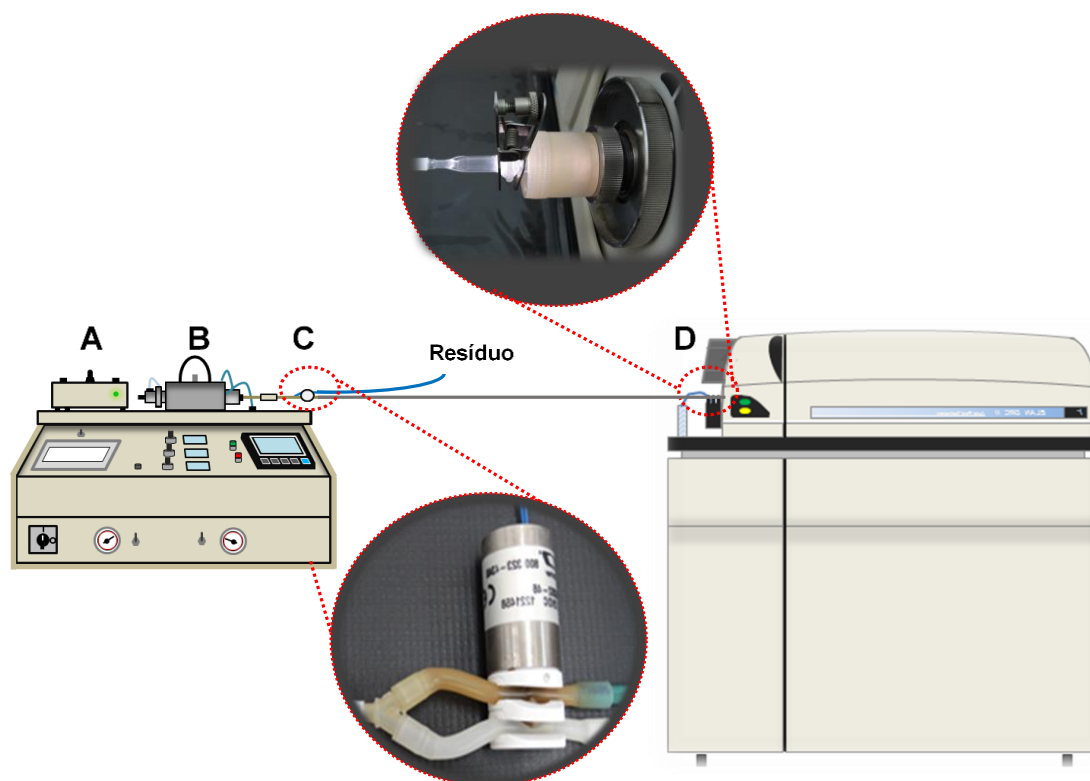


**Figura 2.** Plataforma e tubo de grafite pirolítico.

Os vapores provenientes do sistema de ETV foram carregados para o equipamento ICP-MS com auxílio de Ar e por meio de um tubo de PTFE (1 m de comprimento e 6 mm de diâmetro interno). Uma válvula de três vias foi posicionada entre o sistema de ETV e o tubo de PTFE, que é conectada na tocha do equipamento de ICP-MS. Essa válvula de três vias permite direcionar os gases para o resíduo durante a etapa de pirólise e para o equipamento durante a etapa de vaporização. Dessa forma, evita-se o depósito de material carbonáceo na interface do equipamento de ICP-MS e diminui o efeito de matriz durante a etapa de determinação de REE. Para controlar o tempo de abertura e de fechamento dessa válvula foi utilizado um controlador eletrônico, ambos confeccionados no laboratório e descritos no trabalho de Mello *et al.*<sup>64</sup>. Esse controlador eletrônico também foi utilizado para controlar o tempo de abertura e fechamento da válvula de Freon R-12, visto que a válvula de Freon R-12 deve ser aberta após a etapa de pirólise, para

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

evitar perdas dos analitos por volatilização. O sistema de ETV acoplado ao ICP-MS está apresentado na Figura 3.



**Figura 3.** Sistema de ETV acoplado ao equipamento de ICP-MS: A) controlador eletrônico, B) forno de grafite, C) válvula de três vias e D) conexão do tubo de PTFE com a tocha do equipamento ICP-MS.

A aquisição dos dados por ETV-ICP-MS ocorre na forma de sinal transiente e quando muitos elementos (isótopos,  $m/z$ ) são monitorados na mesma leitura (recomenda-se no máximo 10 a 20 isótopos) pode ocorrer a diminuição da precisão e aumento do LOQ.<sup>62</sup> Assim, uma condição de compromisso entre precisão e tempo de aquisição dos sinais, foi selecionado um isótopo para cada analito, totalizando 16 isótopos (incluindo o Ar<sub>2</sub>). A seleção dos isótopos foi baseada na maior abundância e menor propensão de interferências poliatômicas. As condições operacionais utilizadas para a determinação de REE por ETV-ICP-MS estão apresentadas na Tabela 2.

Para a comparação dos resultados obtidos por ETV-ICP-MS, as amostras foram decompostas por via úmida utilizando um forno de micro-ondas (modelo Multiwave 3000®, Anton Paar, Áustria) equipado com quatro frascos de quartzo com

<sup>62</sup> Busetth, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

capacidade para 80 mL e sensores de temperatura e pressão que possibilitam o controle da potência irradiada durante a decomposição. Nesse sistema de micro-ondas, a potência, a temperatura e a pressão máximas de trabalho são 1400 W, 280 °C e 80 bar, respectivamente. A determinação de REE foi feita por ICP-MS com um nebulizador ultrassônico (USN, modelo U6000AT+, CETAC Technologies, USA) para a introdução da solução no equipamento, operando em sucessivas etapas de aquecimento (140 °C) e resfriamento (-5 °C) e uma vazão da amostra fixada em 2,5 mL min<sup>-1</sup>. As condições operacionais utilizadas para a determinação de REE por USN-ICP-MS estão mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições operacionais para a determinação de REE por ETV-ICP-MS e por USN-ICP-MS.

Parâmetros	ETV-ICP-MS	USN-ICP-MS
Potência de radiofrequência, W	1300	1300
Vazão de Ar principal, L min <sup>-1</sup>	15	15
Vazão de Ar auxiliar, L min <sup>-1</sup>	1,20	1,20
Vazão de Ar de nebulização, L min <sup>-1</sup>	-	1,00
<i>Dwell time</i> , ms	5	50
Varreduras ( <i>sweeps</i> )	1	5
Varreduras por replicata ( <i>readings</i> )	75	3
Replicatas	1	5
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	Pt	Pt
Isótopos monitorados, <i>m/z</i>	<sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>146</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>153</sup> Eu, <sup>158</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>174</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>89</sup> Y e <sup>78</sup> Ar <sub>2</sub>	

A avaliação do desempenho do equipamento de ICP-MS foi feita utilizando um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, USA) e uma câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália). Essa avaliação foi feita por meio da monitoração das intensidades dos sinais dos isótopos <sup>115</sup>In<sup>+</sup>, <sup>156</sup>CeO<sup>+</sup>/<sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> e <sup>138</sup>Ba<sup>++</sup>/<sup>138</sup>Ba<sup>+</sup> para verificar a sensibilidade, formação de íons, óxidos e carga dupla no plasma, respectivamente. Nesse caso, foi utilizado uma potência no gerador de radiofrequência de 1300 W, vazão de gás principal (Ar), de gás auxiliar (Ar) e de gás nebulização (Ar) de 15, 1,20 e 1,00 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Um sistema de aquecimento com infravermelho (modelo T/IR, Spectral Systems, Alemanha) foi utilizado para a secagem das soluções aquosas adicionadas

na plataforma de grafite antes de inserir no forno e evitar acúmulo de água no sistema de ETV.

Uma microbalança (modelo M2P, Sartorius, Alemanha) com resolução de 0,001 mg e carga máxima de 2 g foi utilizada para a pesagem das amostras para análise por ETV-ICP-MS. Enquanto que, para a pesagem das amostras para a decomposição e preparo das emulsões sintéticas (amostra de petróleo), bem como para a pesagem de reagentes foi utilizada uma balança analítica (modelo AY 220, Shimadzu, Japão) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

Para a secagem de alguns reagentes sólidos (tal como NaCl) e para o aquecimento das amostras (petróleo, RAT e RV) foi utilizada uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil). As emulsões sintéticas de petróleo foram preparadas utilizando um agitador mecânico (modelo PT 3100 D, Polytron, Suíça). A determinação da distribuição do tamanho de gota (DTG) nas emulsões sintéticas foi feita utilizando um analisador de tamanho de partícula (modelo Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Reino Unido). Para determinar o teor de água nas amostras e emulsões sintéticas de petróleo foi empregado um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm, Suíça) equipado com agitação magnética e com um eletrodo indicador de platina (modelo 8.109.1306, Metrohm).

### 3.2 Reagentes e soluções

A água utilizada no preparo das soluções e limpeza dos materiais foi previamente destilada e desionizada por meio de uma coluna de troca iônica (condutividade máxima de  $1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e, depois, purificada em sistema Milli-Q® (Millipore Corp., USA), com resistividade superior a  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . O ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck, Alemanha), utilizado como modificador químico, foi preparado a partir da dissolução de 6 g dessa substância em 10 mL de água. A grafite em pó (Merck) também foi utilizada como modificador químico.

A solução de cloreto de sódio, utilizada na emulsão sintética de petróleo, foi preparada por meio da dissolução de 1 g desse sal (NaCl, Synth, Brasil) em 50 mL de água. Para a determinação da distribuição do tamanho de gota na emulsão sintética, óleo mineral branco (Alpha Química, Brasil) foi utilizado como meio

dispersante. Reagente *Hydranal Composite 5*<sup>®</sup> (Sygma-Aldrich, EUA) foi utilizado como titulante do método de Karl Fisher para a determinação do teor de água nas amostras de petróleo e emulsão sintética de petróleo. A dissolução das amostras de petróleo foi feita por meio da mistura de tolueno (Vetec, Brasil) e metanol (Vetec) na proporção de 3:1, respectivamente.

Ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub> 65%, Vetec) foi utilizado para a descontaminação dos materiais e para a decomposição das amostras por via úmida. No caso da decomposição por via úmida, o HNO<sub>3</sub> concentrado foi previamente purificado em sistema de destilação abaixo da temperatura de ebulição (modelo duoPUR, Subboiling Distillation System, Milestone, Itália). Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, Vetec) também foi utilizado para a decomposição das amostras.

Para a determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y por ETV-ICP-MS e por USN-ICP-MS as soluções foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup> (CLMS-1, SPEX CertiPrep Inc., USA) em HNO<sub>3</sub> 5% v/v. Uma solução contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de Ba e 1 µg L<sup>-1</sup> de In e Ce foi utilizada para avaliar o desempenho do equipamento de ICP-MS.

Argônio com pureza de 99,998% (White Martins, Brasil) foi utilizado no sistema de ETV, no sistema USN e no equipamento de ICP-MS. Diclorodifluormetano (comercialmente conhecido como Freon R-12) foi utilizado como gás de reação no sistema de ETV. A secagem do material utilizado no desenvolvimento do trabalho foi feita com ar comprimido.

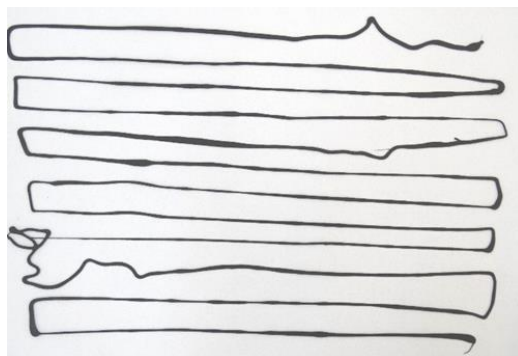
### 3.3 Amostras

Para o desenvolvimento do método proposto foram utilizadas três amostras de petróleo (nomeadas como Petróleo-A, Petróleo-B e Petróleo-C), duas amostras de RAT (nomeadas como RAT-D e RAT-E) e três amostras de RV (nomeadas como RV-F, RV-G e RV-H). Destaca-se que as amostras de RAT e RV não são provenientes da destilação dos petróleos utilizados neste trabalho.

As amostras foram aquecidas em estufa com circulação de ar empregando uma temperatura de 80 °C para as amostras de petróleo e de 130 °C para as amostras de RAT e RV, durante 30 min ou mais, até obter viscosidade adequada para facilitar a etapa de homogeneização. Em seguida, as amostras foram

homogeneizadas manualmente com auxílio de um bastão de vidro durante 3 min. Após a homogeneização, alíquotas de amostras de petróleo (Petróleo-A, Petróleo-B e Petróleo-C) e RAT-E foram transferidas para frascos de polipropileno de 50 mL.

No caso das amostras sólidas em temperatura ambiente (RAT-D, RV-F, RV-G e RV-H), essas foram espalhadas em uma folha de papel vegetal (utilizada como suporte) na forma de fio (Figura 4) logo após o aquecimento e homogeneização para facilitar a etapa de pesagem para a análise por ETV-ICP-MS. Após o resfriamento das amostras espalhadas em papel vegetal (cerca de 10 min), as mesmas foram envolvidas em filme de polietileno e armazenadas. Para a pesagem, o fio da amostra foi facilmente dividido e transferido com auxílio de uma espátula para a plataforma de grafite.



**Figura 4.** Amostra de RAT ou RV espalhada na forma de fio em papel vegetal.

Para a MAWD, alíquotas das amostras sólidas em temperatura ambiente foram transferidas ainda quentes (após a homogeneização) para uma folha de papel vegetal, utilizada como suporte. Após o resfriamento, as amostras foram divididas em pedaços menores para atender a massa utilizada na etapa de decomposição (cerca de 500 mg).

### 3.4 Caracterização das amostras de petróleo

A caracterização das amostras de petróleo foi feita por meio da determinação do teor de água<sup>80</sup> e determinação de cloreto (expresso na forma de NaCl)<sup>81</sup>. Para a determinação do teor de água foi seguido o método de Karl Fischer com titulação

<sup>80</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377 (2000).

<sup>81</sup> Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.



potenciométrica recomendado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D 4377.<sup>80</sup> Na determinação do teor de água, as amostras foram aquecidas em estufa e homogeneizadas como mencionado anteriormente e uma alíquota de cada amostra foi retirada com auxílio de seringa. Em seguida, uma massa conhecida foi adicionada no frasco de titulação contendo uma mistura de tolueno e metanol e, titulada com o reagente comercial *Hydranal Composite 5*<sup>®</sup>. A determinação de cloreto (expresso em NaCl) nas amostras de petróleo foi feita conforme o método descrito por Moraes *et al.*<sup>81</sup>. Nesse método, a determinação de cloreto foi feita por cromatografia de íons após a extração assistida por radiação micro-ondas. Para a extração assistida por radiação micro-ondas foram pesados 10 g de petróleo diretamente no frasco de quartzo e adicionado 20 mL de água. Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao programa de radiação a 800 W por 30 min (30 min de rampa) e 0 W por 20 min (para resfriamento). Após o resfriamento, os frascos foram abertos e a fase aquosa foi coletada. A fase óleo foi mantida no frasco e foi adicionado novamente 20 mL de água, sendo essa mistura submetida, outra vez, ao mesmo programa de aquecimento. Esse procedimento foi repetido três vezes sucessivamente e empregando o mesmo programa de aquecimento. Cabe destacar que, a determinação de cloreto por cromatografia de íons foi feita na fase aquosa retirada após cada extração e a concentração do cloreto consiste na soma dos resultados obtidos em todas as extrações.

### **3.5 Procedimento para a decomposição de petróleo, RAT e RV por MAWD e posterior determinação de REE por USN-ICP-MS**

Para a comparação dos resultados, as amostras de petróleo, RAT e RV foram decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas seguida da determinação de REE por USN-ICP-MS, conforme os trabalhos de Pereira<sup>71</sup> e Druzian<sup>72</sup>. Para a tal, as amostras foram previamente aquecidas e homogeneizadas (Petróleo-A, Petróleo-B e Petróleo-C e RAT-D) e com auxílio de seringa foram

<sup>80</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377 (2000).

<sup>81</sup> Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

<sup>71</sup> Wu, S. W. *et al.*, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.

<sup>72</sup> Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.

pesadas e transferidas para os frascos de quartzo. No caso das amostras sólidas (RAT-E, RV-G, RV-H, RV-I), essas foram pesadas em papel vegetal e transferidas para os frascos de quartzo. Para a etapa de decomposição foram adicionados nos frascos contendo cerca de 500 mg de amostra, 5 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao aquecimento por radiação micro-ondas a 400 W por 10 min (10 min de rampa), 1000 W por 10 min (10 min de rampa) e 0 W por 20 min (para resfriamento). Após, os frascos foram abertos e as soluções foram transferidas para os frascos de polipropileno e aferidas a 25 mL com água. Os frascos foram descontaminados com 6 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) e utilizando aquecimento por radiação micro-ondas a 1000 W por 10 min e 0 W por 20 min (para resfriamento), seguida da lavagem com água. Após a etapa de decomposição, os REE foram determinados por ICP-MS empregando um nebulizador US com sistema de dessolvatação. As condições operacionais utilizadas para a determinação de REE estão mostradas na Tabela 2.

### 3.6 Procedimento para a análise de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS

Inicialmente, o tubo e a plataforma de grafite pirolítico foram submetidos a sucessivos programas de aquecimento para limpeza até que os valores de contagens (brancos) fossem constantes e desprezíveis para os REE. Em seguida, 10  $\mu\text{L}$  de solução de referência aquosa (25 pg de REE) foram transferidos para a plataforma de grafite com auxílio de uma pipeta. Antes de inserir a plataforma de grafite com a solução de referência aquosa no forno, a mesma foi submetida a uma etapa de secagem durante 2 a 3 min (cerca de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizando um sistema de aquecimento com infravermelho. Essa etapa de secagem foi feita para evitar a condensação do vapor de água na válvula de três vias e no tubo de PTFE, antes da plataforma ser inserida no sistema de ETV. Esse procedimento de secagem foi adotado para todas as soluções utilizadas na ETV durante o desenvolvimento deste trabalho. No caso das amostras de petróleo, RAT e RV, não foi necessária a etapa de secagem, as mesmas foram pesadas (aproximadamente 3 mg) diretamente na plataforma de grafite e inseridas no forno. A introdução da plataforma no forno foi

feita manualmente com auxílio de uma pinça e, após, a mesma foi submetida ao programa de aquecimento.

O sinal analítico obtido a partir da vaporização dos analitos foi adquirido no modo *peak-hopping* e a área do sinal foi integrada utilizando o software do equipamento de ICP-MS. Durante a aquisição do sinal analítico foi monitorado o sinal do Ar<sub>2</sub> (*m/z* 78) para diagnosticar possíveis modificações do plasma.<sup>64</sup>

Cabe ressaltar que, 25 pg de REE (10 µL da solução de referência CLMS-1 contendo 2,5 µg L<sup>-1</sup> de REE) e 2 a 4 mg de amostra (petróleo, RAT e RV) foram suficientes para obter sinal para todos os REE avaliados neste estudo. Assim, essa quantidade de REE (25 pg) e intervalo de massa de amostra (2 a 5 mg) foram adotados para a avaliação dos parâmetros do método proposto. Para a construção dos gráficos dos parâmetros investigados foram utilizados os valores de intensidade dos sinais dos analitos para a solução de referência aquosa, enquanto para petróleo, RAT e RV, foi necessário normalizar a intensidade para 1 mg de amostra, devido à dificuldade de pesar sempre a mesma massa de amostra e para adotar uma base comum de comparação.

Para o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS foram otimizados os seguintes parâmetros: efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual das amostras, efeito do Freon R-12 e de substâncias contendo carbono como modificadores sobre a intensidade do sinais dos REE, programa de aquecimento, vazão do gás *bypass* (Ar), vazão do gás carreador (Ar) e vazão do Freon R-12, aplicabilidade do método proposto para emulsões sintéticas de petróleo com diferentes teores de água e concentrações de NaCl, faixa linear de calibração, massa de amostra e LOQ. Além disso, a exatidão foi avaliada pela comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e pelo método escolhido como referência (decomposição das amostras por MAWD e determinação de REE por USN-ICP-MS).

---

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

### 3.6.1 Avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV

A perda de massa de amostra foi avaliada para verificar o comportamento térmico da matriz de petróleo, RAT e RV, bem como auxiliar na escolha do programa de pirólise. Para isso, cerca de 5 mg de amostra de petróleo, RAT ou RV foram submetidos ao programa de aquecimento (pirólise). A etapa de pirólise foi feita baseada em estudos anteriores<sup>64,82</sup>, sendo a mesma constituída por uma rampa de 120 s e 80 s de permanência na temperatura estabelecida. Nesse experimento, foram avaliadas temperaturas entre 100 e 1000 °C com intervalo de 100 °C. Após cada ciclo de aquecimento, a plataforma contendo o resíduo da amostra foi pesada para verificar a perda de massa durante a simulação da etapa de pirólise. Durante a simulação da etapa de pirólise, a vazão do gás *bypass* e do gás carreador foi mantida em 0,40 e 0,30 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.6.2 Avaliação do efeito do Freon R-12 como modificador halogenado sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS

O efeito do gás halogenado (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Freon R-12) foi investigado para promover a vaporização dos REE para o equipamento de ICP-MS. Para isso, os perfis dos sinais foram obtidos com e sem modificador (3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12) para a solução de referência (25 pg dos REE) e para a amostra de Petróleo-A (cerca de 3 mg) aplicando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 3. Nesse caso, a etapa de limpeza não foi feita e a vazão do gás *bypass* e do gás carreador foi de 0,40 L min<sup>-1</sup> e 0,30 L min<sup>-1</sup>, respectivamente, conforme as condições estabelecidas em trabalho anterior.<sup>64</sup> Além disso, a plataforma com o resíduo obtido após o programa de aquecimento (sem etapa de limpeza) com e sem Freon R-12, foi submetida novamente ao mesmo programa utilizando Freon R-12 para verificar se ocorreria a vaporização dos analitos remanescentes na plataforma.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>82</sup> Enders, M. S. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 30 (2016) 3637-3643.

### 3.6.3 Avaliação do efeito de modificadores contendo carbono sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS

Grafite e ácido cítrico foram avaliados como modificadores para auxiliar no transporte dos analitos para o equipamento de ICP-MS. Grafite em pó (1 a 2 mg) foi pesada diretamente na plataforma após a secagem da solução de referência aquosa. No caso do ácido cítrico, foram avaliadas massas entre 1 e 8 mg. Para isso, alíquotas entre 2,5 e 20  $\mu\text{L}$  da solução de ácido cítrico ( $400 \text{ g L}^{-1}$ ) foram adicionadas com a solução de referência aquosa contendo os analitos na plataforma. Após a secagem empregando um sistema de aquecimento com infravermelho, a plataforma foi inserida no forno de grafite e submetida ao programa de aquecimento (Tabela 3) e utilizando  $0,40 \text{ L min}^{-1}$  de gás *bypass*,  $0,30 \text{ L min}^{-1}$  de gás carreador e  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  de Freon R-12.

### 3.6.4 Avaliação do programa de aquecimento: curva de pirólise e vaporização

As curvas de pirólise e vaporização para os REE foram obtidas para a solução e amostras (Petróleo-A, RAT-E e RV-G). A etapa de secagem da solução foi feita antes de inserir a plataforma no forno de grafite.

A etapa de pirólise foi dividida em duas fases, sendo a primeira constituída por uma rampa de 120 s até atingir  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 s de permanência). Nessa primeira fase buscou-se utilizar uma rampa longa e constante para evitar a projeção da amostra durante o aquecimento. Na segunda fase da pirólise, foi empregada uma rampa de 20 s até a temperatura estabelecida (entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e 40 s de permanência. Em relação à escolha do tempo de vaporização, essa foi feita conforme o trabalho de Mello *et al.*<sup>64</sup> utilizando o mesmo sistema de ETV. Assim, o tempo de vaporização foi fixado em 6 s. No programa de aquecimento foram utilizadas duas etapas de resfriamento. A primeira etapa de resfriamento foi feita após a etapa de pirólise e corresponde de uma rampa de 1 s até atingir  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  com 40 s de permanência. Esse primeiro resfriamento foi empregado para possibilitar a introdução do Freon R-12 no sistema de ETV (sem que ocorressem perdas dos analitos por volatilização) e, ao mesmo tempo, direcionar os vapores para o

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

equipamento de ICP-MS a partir do forno. Segundo Mello *et al.*<sup>64</sup>, esse tempo foi necessário para estabilizar o sistema de ETV e o plasma, além de separar a etapa de pirólise e vaporização. O segundo resfriamento foi feito após a vaporização do analitos com objetivo de separar a etapa de vaporização e limpeza. Na Tabela 3, está apresentado o programa de aquecimento utilizado para o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS. Destaca-se que, na avaliação do programa de aquecimento, as vazões dos gases *bypass*, carreador e Freon R-12 foram mantidas em 0,40 L min<sup>-1</sup>, 0,30 L min<sup>-1</sup> e 3,0 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento utilizado para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo de permanência, s
Pirólise 1	500	120	20
Pirólise 2	700	20	40
Resfriamento 1	100	1	40
Vaporização	2200	0	6
Resfriamento 2	500	0	4
Limpeza	2400	0	10

### 3.6.5 Avaliação da vazão dos gases: *bypass* e carreador

Neste estudo a vazão dos gases *bypass* e carreador foi investigada em dois momentos. No primeiro momento, a avaliação foi feita alterando a proporção do gás *bypass* e do gás carreador no intervalo de 0,10 a 0,60 L min<sup>-1</sup> e mantendo constante a soma das vazões dos gases em 0,70 L min<sup>-1</sup>. A condição da vazão total dos gases foi selecionada com base no trabalho desenvolvido por Mello *et al.*<sup>64</sup> empregando o mesmo sistema de ETV. Após estabelecer a melhor proporção dos gases *bypass* e carreador, essa condição foi mantida constante e foi avaliada o aumento da vazão total dos gases entre 0,50 e 1,20 L min<sup>-1</sup> em função da intensidade dos sinais para os REE na solução e amostras. Esse estudo foi feito empregando as condições previamente otimizadas do programa de aquecimento e uso de modificadores.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

### 3.6.6 Avaliação da vazão do gás modificador halogenado - Freon R-12

A vazão do gás modificador halogenado (Freon R-12) foi estudada para a solução de referência aquosa e para as amostras de petróleo, RAT e RV, utilizando as condições otimizadas para o programa de aquecimento, massa de ácido cítrico, vazão do gás *bypass* e gás carreador. A vazão do Freon R-12 foi avaliada no intervalo de 1,0 a 6,0 mL min<sup>-1</sup>. Ademais, testes na ausência de Freon R-12 para solução de referência aquosa e amostras também foram feitos neste estudo.

### 3.6.7 Preparo de emulsões sintéticas de petróleo e estudo da influência do teor de água e da concentração de NaCl da emulsão sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS

Para avaliação da influência do teor de água e da concentração de NaCl emulsionada no petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS, foram preparadas emulsões sintéticas a partir do Petróleo-A. No estudo da influência do teor de água, foram preparadas emulsões contendo entre 5 e 30% (m/m) de água (sem a adição de NaCl), considerando para esse cálculo, que o petróleo original (amostra de Petróleo-A) contém 2% (m/m) de água. E para o estudo da influência da concentração de sal, foram utilizadas emulsões com 10 a 2000 µg g<sup>-1</sup> de NaCl (mantendo o teor de água em 5% m/m).

O preparo das emulsões sintéticas de petróleo com teores de água variando entre 5 e 30% (m/m) consistiu em pesar a amostra de Petróleo-A, previamente homogeneizada, e a água diretamente em um frasco de polipropileno de 50 mL, perfazendo aproximadamente 20 g. Após a pesagem, o conteúdo do frasco de polipropileno (Petróleo-A e água) foi cisalhado em um agitador mecânico aplicando rotação de 1000 rpm durante 3 min (tempo necessário para obter um valor de DTG de aproximadamente 2 µm). Em seguida, foi feita a determinação do teor de água na emulsão pelo método de Karl Fischer e a DTG (a DTG refere-se ao valor que corta a distribuição em 50% do volume total). O valor de DTG foi obtido antes e depois da determinação de REE por ETV-ICP-MS para verificar a estabilidade das emulsões.

A emulsão sintética de petróleo (teor de água de 5%) contendo de 10 a 2000 µg g<sup>-1</sup> de NaCl foi preparada da mesma forma que a anterior (emulsão de água em

petróleo), exceto pela adição de quantidades crescentes de uma solução estoque de  $20 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl. O teor de água foi mantido em 5% (m/m) em todas as emulsões contendo diferentes concentrações de NaCl por meio da compensação do volume de água.

Após o preparo das emulsões sintéticas de petróleo, essas foram pesadas (3 e 5 mg) diretamente na plataforma de grafite, seguida da introdução da plataforma no sistema de ETV. Nesse estudo, foram utilizadas as condições otimizadas do programa de aquecimento, da vazão dos gases e do uso de modificadores.

### 3.6.8 Avaliação dos parâmetros de mérito para a análise de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS: faixa linear de calibração, massa de amostra e limites de quantificação

A avaliação da faixa linear de calibração do equipamento de ICP-MS com ETV foi feita mediante a introdução de alíquotas de  $10 \mu\text{L}$  da solução de referência contendo os REE (em  $\text{HNO}_3$  5%) com  $10 \mu\text{L}$  da solução de ácido cítrico ( $600 \text{ g L}^{-1}$ ) diretamente na plataforma de grafite. Essas soluções foram secas em sistema de aquecimento com infravermelho previamente a introdução no ETV. O intervalo de massa entre 0,5 e 50000 pg de REE foi avaliado para a faixa linear, sendo que após cada programa de aquecimento foi introduzida a plataforma com  $10 \mu\text{L}$  de solução sem os REE (em  $\text{HNO}_3$  5%, branco) com  $10 \mu\text{L}$  da solução de ácido cítrico ( $600 \text{ g L}^{-1}$ ) para verificar a existência de efeito de memória.

A massa mínima e máxima foi avaliada para as amostras de petróleo, RAT e RV. A massa mínima de amostra compreendeu aquela que possibilitou a determinação dos REE acima do primeiro ponto da curva de calibração. Enquanto que, a massa máxima de amostra foi definida como aquela que permitiu a determinação dos REE sem interferência da matriz e dentro da faixa linear da curva de calibração. Dessa forma, foram avaliadas massas entre 0,5 e 20 mg, utilizando as condições previamente otimizadas. A partir dos resultados, foram feitos gráficos da concentração dos REE em função da massa de amostra.



Os limites de quantificação foram estimados conforme recomendado pela Eurachem<sup>83</sup> e descrito pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)<sup>84</sup>:  $LOQ = k_Q \times s'_0$ , onde  $K_Q$  corresponde ao fator de multiplicação (valor padrão da IUPAC é 10) e  $s'_0$  corresponde ao desvio padrão de dez leituras do branco, respectivamente. A leitura do branco (apenas plataforma e sem adição de ácido cítrico) foi feita pela repetição das mesmas etapas (pesagem e introdução no forno) utilizadas na determinação de REE para as amostras. Ademais, a massa máxima de amostra de petróleo, RAT e RV que pode ser utilizada sem causar efeito na determinação de todos os REE avaliados foi empregada para estimar o LOQ em concentração ( $ng\ g^{-1}$ ).

Para a análise estatística dos resultados foi feita por meio do teste *t-Student* e ANOVA, empregando o software GraphPad InStat (GraphPad InStat Software Inc., Version 3.06, USA, 2003) com nível de confiança de 95%.

### 3.6.9 Determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS

De acordo com as condições otimizadas foi feita a determinação de REE nas amostras de Petróleo-A, Petróleo-B, Petróleo-C, RAT-D, RAT-E, RV-F, RV-G e RV-H por ETV-ICP-MS, utilizando calibração externa com solução de referência aquosa e adição de ácido cítrico, mediante a pesagem da amostra diretamente na plataforma de grafite. Os resultados foram comparados com os valores obtidos pelo método de referência, descrito no item 3.5 *Procedimento para a decomposição de petróleo, RAT e RV por MAWD e posterior determinação de REE por USN-ICP-MS*.

<sup>83</sup> Magnusson, B., Örnemark, U. Eurachem Guide, 2<sup>nd</sup> ed., 2014.

<sup>84</sup> Currie, L. A., *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 1699-1723.

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

*Neste capítulo, inicialmente, são mostrados os resultados da caracterização das amostras de petróleo utilizadas no presente trabalho. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados acerca dos parâmetros avaliados para o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS com o objetivo de determinar os REE em petróleo, RAT e RV. Assim, são apresentados os resultados relacionados ao efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual das amostras, seguida da apresentação e discussão da avaliação do uso de modificador halogenado para promover a vaporização dos REE para o equipamento de ICP-MS, bem como o efeito de modificadores contendo carbono sobre a intensidade dos sinais dos REE a partir da solução de referência aquosa. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados para as curvas de pirólise e vaporização, vazão dos gases bypass, carreador e Freon R-12, tanto para a solução de referência aquosa quanto para as amostras de petróleo, RAT e RV. Também são apresentados e discutidos os resultados sobre a influência do teor de água e da concentração de NaCl presente na emulsão sintética de petróleo para a determinação de REE por ETV-ICP-MS. Ademais, estão apresentados os resultados da avaliação da faixa linear de calibração com solução de referência aquosa e do intervalo de massa de amostra para a análise de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS. Por último, estão apresentados os resultados da determinação dos REE para petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS e a comparação dos resultados obtidos entre o método proposto e o método de referência (USN-ICP-MS após MAWD).*

#### 4.1 Caracterização das amostras de petróleo

Para a caracterização das amostras de petróleo foi feita a determinação do teor de água e cloreto. A determinação do teor de água foi feita conforme a recomendação do método oficial.<sup>80</sup> Para a determinação de cloreto no petróleo, foi empregado o método baseado na extração assistida por radiação micro-ondas.<sup>81</sup> A concentração de cloreto foi expressa na forma de NaCl. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de densidade, teor de água e concentração de NaCl para as três amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

**Tabela 4.** Características das amostras de petróleo.

Amostra	Densidade (°API)	Teor de água, %	NaCl, $\mu\text{g g}^{-1}$
Petróleo-A	21,8	$2,02 \pm 0,12$	$< 0,12$
Petróleo-B	16,9	$0,12 \pm 0,02$	$140 \pm 10$
Petróleo-C	13,2	$34,8 \pm 1,2$	$419 \pm 21$

Os petróleos utilizados neste estudo classificam-se como petróleo pesado ( $27 > \text{°API} > 19$ ), extrapesado ( $19 > \text{°API} > 15$ ) e asfáltico ( $\text{°API} < 15$ ).<sup>22</sup> Em relação ao teor de água e concentração de NaCl, os valores foram distintos entre as amostras, onde cabe destacar a amostra de Petróleo-C, que apresentou elevado teor de água e concentração de NaCl. Assim, o conhecimento desses parâmetros é importante para a análise de petróleo por ETV-ICP-MS, uma vez que podem causar interferências na etapa de determinação dos REE.

#### 4.2 Avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV

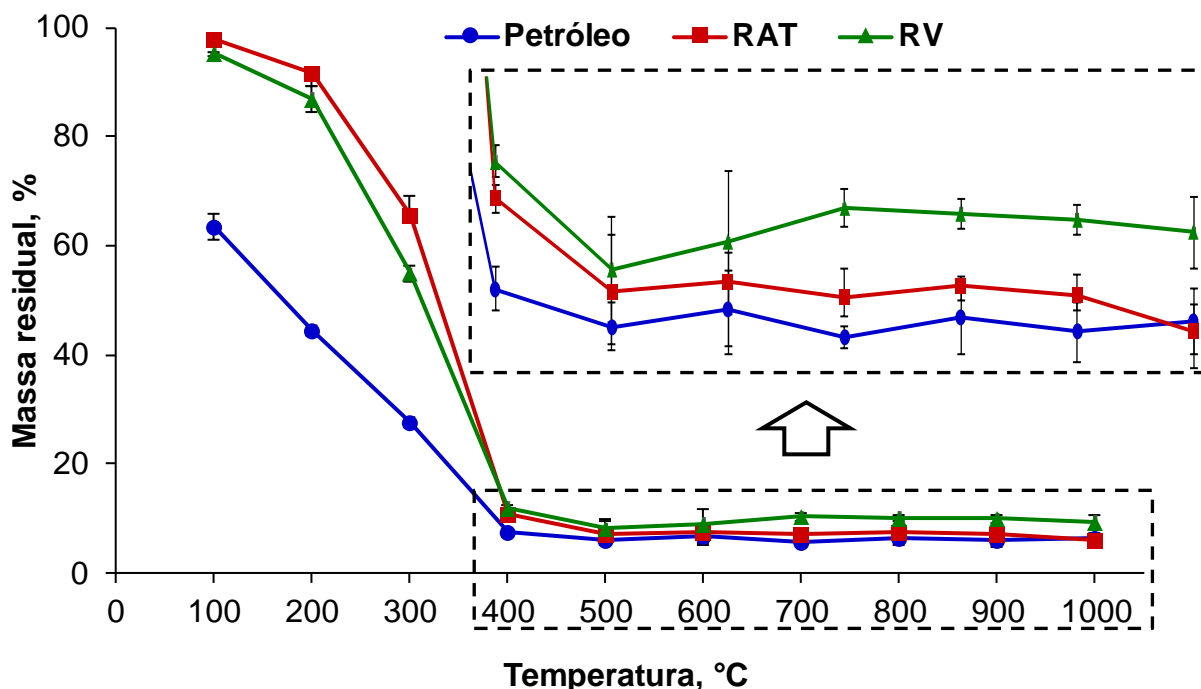
Para auxiliar na escolha do programa de pirólise (tempo e temperatura), que possibilite a remoção eficiente da matriz e a mínima vaporização da mesma com os

<sup>22</sup> Farah, M. A., in: N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) *Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e Seus Derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente*, LTC (2012) 6-22.

<sup>80</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377 (2000).

<sup>81</sup> Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

analitos para o equipamento, foi avaliado o comportamento térmico das amostras de petróleo, RAT e RV. Assim, uma amostra de cada tipo de petróleo, RAT e RV foi escolhida arbitrariamente (Petróleo-A, RAT-E, RV-G) e submetida ao aquecimento em forno de grafite para obter o perfil de perda de massa (resíduo) em função do aumento da temperatura aplicada. Esse estudo foi feito para simular a etapa de pirólise. Isso foi feito com, aproximadamente, 5 mg de amostra, que foi pesada diretamente na plataforma de grafite e inserida no forno. Durante o aquecimento a vazão do gás *bypass* e do gás carreador foi mantida em 0,40 e 0,30 L min<sup>-1</sup>, respectivamente, durante 200 s de aquecimento. Nesse estudo, foram avaliadas temperaturas entre 100 e 1000 °C, com intervalo de 100 °C e empregando uma longa rampa de aquecimento de 120 s. Depois da pirólise, o programa de aquecimento foi interrompido e a plataforma contendo o resíduo da amostra foi pesada e foi feita a diferença entre a massa inicial e final. Assim, para cada amostra avaliada (petróleo, RAT e RV) foi construído o perfil de perda de massa em função da temperatura, que está apresentado na Figura 5.



**Figura 5.** Efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).

A partir do perfil da curva de perda de massa, verificou-se que RAT e RV apresentaram comportamento térmico diferente do petróleo até a temperatura de

300 °C. Aplicando temperaturas de 100, 200 e 300 °C para a amostra de petróleo, foram observadas perdas de até 36, 56 e 73%, respectivamente, de massa de amostra. Esse comportamento indica que o petróleo possui quantidade elevada de hidrocarbonetos de baixa massa molar, tornando possível a remoção dos mesmos empregando baixas temperaturas (até 300 °C) e com auxílio do gás carreador (Ar). No caso das amostras de RAT e RV, a perda de massa foi menos significativa nessas temperaturas, sendo volatilizada uma quantidade menor que 5% em 100°C e menos que 15% em 200 °C. Apenas em 300 °C ocorre perda mais pronunciada de massa de amostra de RAT e RV, sendo em torno de 34 e 45%, respectivamente. Essa diferença de comportamento é esperada, uma vez que, o RAT e RV possuem maiores quantidades de hidrocarbonetos de alta massa molar em relação ao petróleo, pois já passaram por processos de aquecimento (destilação atmosférica e a vácuo) e são constituídos por compostos aromáticos de cadeia longa, tais como as resinas e os asfaltenos.

Quando a temperatura de 400 °C foi utilizada na etapa de pirólise, foram observadas perdas de massa de 93, 89 e 88% para petróleo, RAT e RV, respectivamente. Porém, utilizando a temperatura de 500 °C foi possível obter um aumento de 4% na remoção da matriz para as amostras de RAT e RV (como pode ser observado na ampliação da Figura 5) durante a etapa de pirólise quando comparado ao emprego de 400 °C. Em temperaturas iguais e superiores a 500 °C (até 1000 °C), não foram observadas perdas significativas de massa de amostra (ANOVA, com nível de confiança de 95%) para as amostras avaliadas. Como pode ser observado na ampliação da Figura 5, perdas de massa para a amostra de petróleo, RAT e RV foram entre 90% (RV) e 94% (petróleo e RAT). Nota-se que, as amostras que possuem hidrocarbonetos menos voláteis (RAT e RV), apresentaram menor perda de massa de amostra com o aumento da temperatura na etapa de pirólise em relação ao petróleo, podendo implicar no uso de massas maiores para a análise de RAT e RV por ETV-ICP-MS. Ademais, temperaturas maiores que 400 °C são necessárias para a remoção da matriz das amostras avaliadas, para evitar possíveis interferências na etapa de determinação de REE por ETV-ICP-MS.

Considerando que são necessárias temperaturas iguais ou superiores a 500 °C e o petróleo possui compostos voláteis, a pirólise foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa da pirólise foi utilizada uma rampa longa (120 s) e constante até 500 °C para evitar a projeção da amostra, seguida de 20 s de permanência. Na segunda

etapa de pirólise foi empregada uma rampa de 20 s até atingir a temperatura estabelecida (entre 600 e 1000 °C) com permanência de 40 s.

### 4.3 Avaliação do efeito do Freon R-12 como modificador halogenado sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS

A determinação de REE por ETV-ICP-MS é um desafio analítico porque esses elementos são difíceis de vaporizar a partir de um forno de grafite, mesmo usando a temperatura máxima (3000 °C) que o sistema de ETV possibilita. Os REE podem formar compostos estáveis (carbeto ou óxido) durante a etapa de aquecimento no forno grafite, sendo necessárias temperaturas superiores à 3000 °C para a vaporização da maioria desses compostos.<sup>48,85,86</sup> Além disso, o uso de temperaturas elevadas (2900 °C) causa a decomposição da grafite que constitui os dispositivos do ETV.

Dessa forma, vários trabalhos envolvendo a determinação de REE mostram o uso de reagentes halogenados para promover a vaporização desses elementos em temperatura menor em relação àquela que ocorre a decomposição da grafite.<sup>62-64</sup> A redução da temperatura de vaporização dos REE é a consequência da formação dos respectivos haletos, clorados e/ou fluorados, desses elementos.<sup>65,75,86</sup> Os compostos halogenados dos REE possuem temperaturas de volatilização inferiores às das formas elementares, carbeto, óxido e a forma elementar dos REE, possibilitando a vaporização eficiente desses analitos para o plasma. Na Tabela 5, estão apresentadas as temperaturas de fusão e de ebulição para a forma elementar, de óxido, carbeto, fluoreto e cloreto dos REE.

<sup>48</sup> Grégoire, D. C., in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier (2000) 347-444.

<sup>62</sup> Buset, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>65</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.

<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.

<sup>85</sup> Grégoire, D. C., Sturgeon, R. E., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.

<sup>86</sup> Goltz, D. M., Grégoire, D. C., Chakrabarti, C. L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 1365-1382.

**Tabela 5.** Temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de ebulição ( $T_e$ ) para os REE e seus respectivos óxidos, carbetos, fluoretos e cloretos (em °C).<sup>86-88</sup>

Analito	Elemento (M)		Óxido ( $M_2O_3$ )		Carbeto ( $M_2C_2$ )		Fluoreto ( $MF_3$ )		Cloreto ( $MCl_3$ )	
	$T_f$	$T_e$	$T_f$	$T_e$	$T_f$	$T_e$	$T_f$	$T_e$	$T_f$	$T_e$
La	918	3464	2304	4200	2400	-	1493	2334	859	1812
Ce	798	3443	2210	3730	2250	-	1430	2300	817	1730
Pr	931	3520	2183	3760	-	-	1395	2166	786	1710
Nd	1021	3063	2233	3760	-	-	1377	2258	758	1710
Sm	1074	1794	2269	3780	-	-	1306	2670	682	-
Eu	822	1529	2350	3790	-	-	1276	2657	623	-
Gd	1313	3273	2339	3900	-	-	1231	2402	609	1580
Tb	1356	3230	2303	-	-	-	-	2521	588	1550
Dy	1412	2567	2228	3900	-	-	1154	2568	680	1530
Ho	1474	2700	2330	3900	-	-	1143	2200	718	1510
Er	1529	2868	2344	3920	-	-	1147	2507	776	1500
Tm	1545	1950	2341	3945	-	-	1158	2269	824	1490
Yb	819	1196	2355	4070	-	-	1157	2402	875	1500
Lu	1663	3402	2427	3980	-	-	1182	2284	925	1477
Y	1522	3345	2438	-	2400	-	1150	2610	721	1510

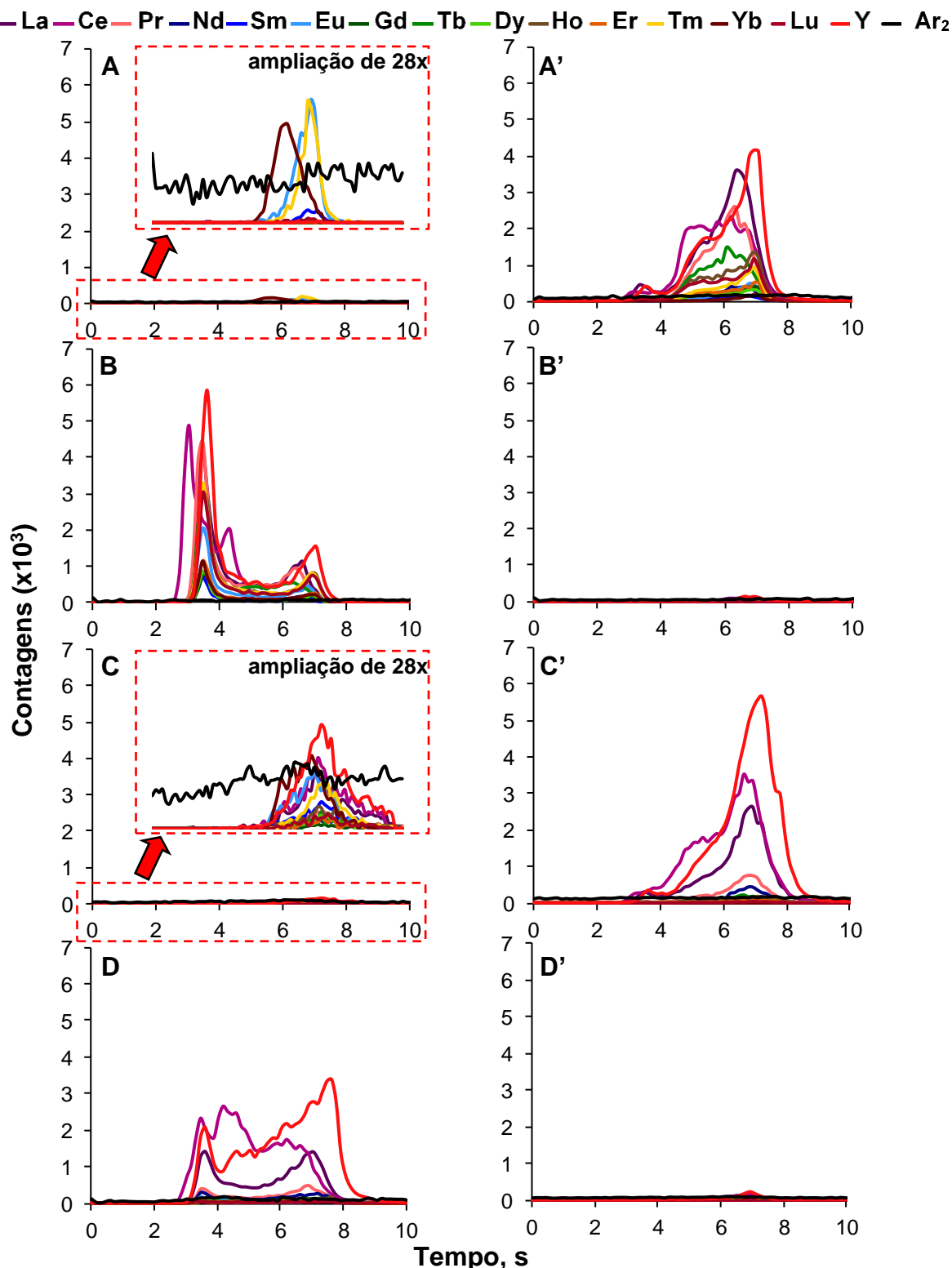
<sup>86</sup> Goltz, D. M., Grégoire, D. C., Chakrabarti, C. L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 1365-1382.<sup>87</sup> Dean, J. A., Lange, N. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Inc. (1999) 1424 .<sup>88</sup> Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84<sup>th</sup> ed., Taylor & Francis (2003) 2616.

Nesse sentido, o uso de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (Freon R-12) foi investigado para formar compostos halogenados dos REE e assim, promover a vaporização desses elementos em temperaturas mais baixas. Para isso, o perfil dos sinais foi obtido com e sem modificador ( $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  de Freon R-12) para a solução de referência (25 pg dos REE) e para a amostra de Petróleo-A (cerca de 3 mg) aplicando  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  de pirólise,  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  de vaporização,  $0,40 \text{ L min}^{-1}$  de gás *bypass* e  $0,30 \text{ L min}^{-1}$  de gás carreador, conforme condições estabelecidas em trabalho anterior.<sup>64</sup> Ademais, para avaliar a vaporização dos analitos remanescentes na plataforma, essa contendo o resíduo obtido após o programa de aquecimento (sem etapa de limpeza), com e sem Freon R-12, foi submetida novamente ao mesmo programa de aquecimento utilizando Freon R-12. Na Figura 6, estão apresentados os perfis dos sinais dos REE com e sem Freon R-12 a partir da solução de referência aquosa e da amostra de petróleo por ETV-ICP-MS.

---

<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.





**Figura 6.** Efeito do Freon R-12 sobre os sinais dos REE por ETV-ICP-MS: (A) 25 pg dos REE a partir da solução de referência aquosa sem Freon R-12; (A') resíduo de (A) com Freon R-12; (B) 25 pg dos REE a partir da solução de referência aquosa com Freon R-12; (B') resíduo de (B) com Freon R-12; (C) 2,923 mg de Petróleo-A sem Freon R-12; (C') resíduo de (C) com Freon R-12; (D) 3,082 mg de Petróleo-A com Freon R-12; (D') resíduo de (D) com Freon R-12. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,30 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado (Figura 6, A e C, os sinais estão com ampliação de vinte e oito vezes), a intensidade dos sinais para os REE foi muito baixa quando não foi utilizado modificador (Freon R-12) na etapa de vaporização para a solução de referência aquosa e para a amostra de petróleo. Ainda, utilizando as mesmas condições do programa de aquecimento, mas empregando Freon R-12, foram obtidos sinais para os REE cerca de vinte vezes mais intensos para o resíduo da solução de referência aquosa (Figura 6A') e da amostra de petróleo (Figura 6B') que permaneceu na plataforma da condição sem Freon R-12. Isso indica que ocorreu a vaporização incompleta dos REE presentes tanto na solução de referência aquosa quanto na amostra de petróleo na ausência de Freon R-12, mesmo utilizando elevada temperatura de vaporização (2200 °C). Esse fato implicou em graves efeitos de memória e afetou a determinação de REE por ETV-ICP-MS.

Adicionalmente, nota-se na Figura 6A (com aumento de vinte e oito vezes), a presença dos sinais apenas para os REE com menor temperatura de ebulição, Sm (1794 °C), Eu (1529 °C), Tm (1950 °C) e Yb (1196 °C), assim, possivelmente, parte desses elementos estão presentes na solução na forma elementar. Outra observação interessante está relacionada ao sinal do Yb. Esse elemento foi o primeiro a ser volatilizado e apresentou maior intensidade de sinal em relação aos demais, uma vez que apresenta menor temperatura de ebulição. O mesmo comportamento de vaporização para esses elementos a partir da solução, não foi observado para a amostra, devido às diferentes formas e concentrações que esses podem estar na solução e amostra.

Por outro lado, quando foi utilizado Freon R-12, uma mudança significativa na intensidade e perfil dos sinais para os REE (Figura 6, B e D) ocorreu em ambas as matrizes (solução e amostra). Além disso, a intensidade dos sinais para os REE obtida do resíduo contido na plataforma após o programa de aquecimento utilizando Freon R-12 foi muito baixa, indicando que os analitos foram completamente volatilizados. Assim, os valores obtidos dos resíduos foram desprezíveis e não foi necessária a inclusão de uma etapa de limpeza no programa de aquecimento quando a vaporização dos REE foi feita na presença de Freon R-12. Portanto, um drástico aumento da intensidade dos sinais dos REE foi observado na presença de Freon R-12. Esse fato pode ser atribuído principalmente à formação de cloretos e fluoretos dos respectivos analitos, que possuem menor temperatura de ebulição (Tabela 5) em relação à forma elementar, de óxido e de carbeta dos

correspondentes REE. As temperaturas de ebulição para os cloretos estão entre 1477 e 2700 °C e para os fluoretos entre 2166 e 2610 °C. Outro fator que pode contribuir para o aumento da intensidade dos sinais dos REE está relacionado com o aumento da eficiência de transporte dos analitos devido à presença do modificador halogenado.<sup>49,65</sup>

Dessa forma, a utilização do Freon R-12 é fundamental para promover a volatilização dos REE no sistema de ETV, bem como para melhorar o desempenho do método analítico. A presença de Freon R-12 na etapa de vaporização possibilitou obter repetibilidade dos sinais e ausência de efeito de memória para os REE. Outro aspecto importante da utilização do Freon R-12 como modificador está associado ao emprego de menor temperatura para promover a volatilização dos REE sem comprometer a eficiência dessa etapa, o que prolonga a vida útil dos dispositivos de grafite do sistema de ETV. Além disso, foi observado que o uso de Freon R-12 minimizou a distinção do comportamento de vaporização entre os elementos, aparecendo os sinais ao mesmo tempo e com perfis semelhantes, fato que também foi observado nos trabalhos desenvolvidos por Bettinelli *et al.*<sup>63</sup>, Sadiq e Beauchemin<sup>89</sup>. Em vista disso, o modificador halogenado (Freon R-12) foi sempre utilizado para a vaporização dos REE a partir da solução de referência aquosa e das amostras.

#### **4.4 Avaliação do efeito de modificadores contendo carbono sobre a intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS**

Entre as características mais desejadas da amostragem direta está a utilização de um protocolo simples de calibração, tal como a calibração externa com solução de referência aquosa. Essa metodologia de calibração evita o uso de CRMs e de outros procedimentos de calibração mais morosos. Assim, a avaliação das condições iniciais para o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS para a determinação de REE foi feita com solução de referência aquosa. Entretanto, durante esses experimentos iniciais, foram observados elevados valores de desvio

<sup>49</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>65</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.

<sup>89</sup> Sadiq, N., Beauchemin, D., *Analytica Chimica Acta* 851 (2014) 23-29.

padrão relativo (RSD, até 30%) para as intensidades dos REE. Essa mesma inconveniência não foi observada para as amostras de petróleo, RAT e RV. Para contornar os elevados valores de RSD das intensidades dos sinais dos REE obtidos a partir da solução de referência aquosa, foram investigados dois modificadores, grafite e ácido cítrico, geralmente, utilizados como fontes de carbono na amostragem direta empregando forno de grafite.<sup>18,90,91</sup>

Para isso, grafite na forma de pó foi pesada diretamente na plataforma após a secagem da solução de referência aquosa (25 pg de REE) e inserida no forno de grafite. No caso do ácido cítrico, esse foi adicionado a partir de uma solução com concentração de 400 g L<sup>-1</sup>. Nesses experimentos foi utilizado o programa de aquecimento apresentado na Tabela 3 (item 3.6.4 *Avaliação do programa de aquecimento: curva de pirólise e vaporização*) e 0,40 L min<sup>-1</sup> de gás *bypass*, 0,30 L min<sup>-1</sup> de gás carreador e 3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12.

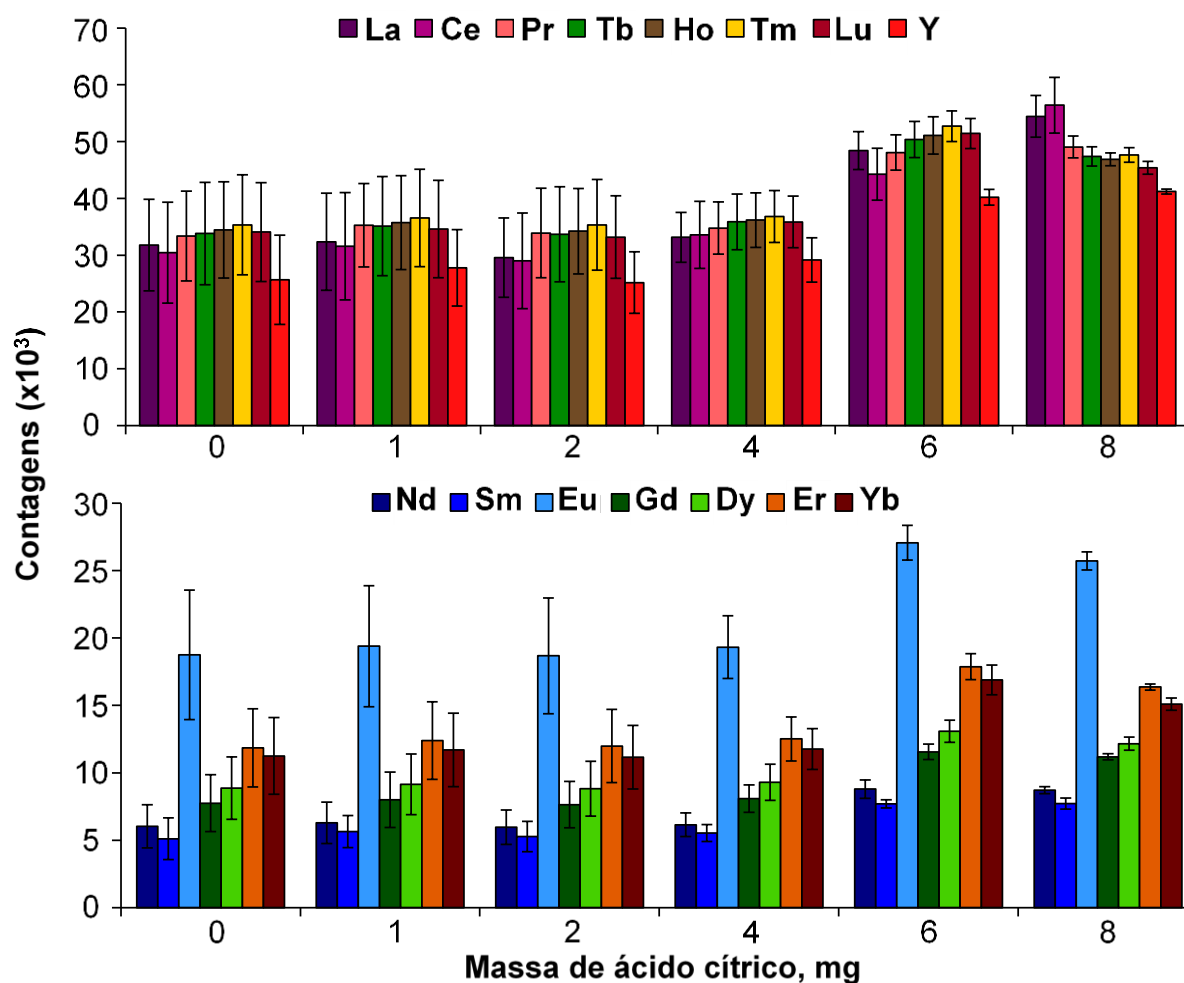
Quando massas entre 1 e 2 mg de grafite foram utilizadas, não foram observadas mudanças nos valores de RSD para as intensidades dos sinais dos REE. Por outro lado, uma pequena diminuição dos valores de RSD foi observada para a massa de 2 mg de ácido cítrico. Assim, o efeito de massas maiores de ácido cítrico foi avaliado sobre a intensidade dos sinais dos REE. Na Figura 7, estão apresentados os resultados obtidos para os REE a partir da solução de referência aquosa sem e com ácido cítrico, sendo utilizadas massas no intervalo de 1 a 8 mg.

---

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>90</sup> Burguera, M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1845-1857.

<sup>91</sup> Mattos, J. C. P. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 687-692.



**Figura 7.** Efeito da massa de ácido cítrico sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS ( $n = 5$ ). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,30 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na Figura 7, o aumento da massa de ácido cítrico propiciou a redução dos valores de RSD. Para 4, 6 e 8 mg de ácido cítrico, os valores de RSD foram de 12 a 18%, 3 a 10% e 1 a 9%, respectivamente. Nota-se que, entre as massas de 4 e 6 mg ocorreu uma melhora drástica nos valores de RSD e, quando comparado às massas de 6 e 8 mg, não foi observado uma melhora pronunciada nos valores de RSD. Então, com o propósito de utilizar uma quantidade mínima de massa de ácido cítrico e obter baixos valores de RSD, foi selecionada para os experimentos seguintes, a condição que emprega 6 mg de ácido cítrico.

Além da melhora significativa dos valores de RSD para as massas entre 4 e 8 mg de ácido cítrico, também pode ser observado o aumento da intensidade dos sinais para os REE. Essa melhora dos resultados dos REE a partir da solução de

referência aquosa com o uso de ácido cítrico pode ser atribuída aos diversos efeitos que podem ocorrer durante o aquecimento do modificador orgânico no forno de ETV. O mecanismo de ação dos modificadores orgânicos ainda não foi completamente esclarecido. A maioria das hipóteses que explica os efeitos dos modificadores orgânicos está relacionada com a formação de gases com propriedades redutoras, formação de carbono amorfo (em aproximadamente 900 °C) e liberação do mesmo por meio da decomposição e formação de espécies ativas de carbono (927 a 2127 °C).<sup>14,85,91-95</sup> Dessa forma, a formação de hidrogênio e monóxido de carbono proveniente da decomposição térmica do ácido cítrico durante a etapa de pirólise, provavelmente, promoveu a redução dos óxidos dos REE.<sup>90-92,95</sup> Além disso, as espécies ativas de carbono liberadas em elevadas temperaturas (durante a etapa de vaporização), possivelmente, contribuíram para a formação de *clusters* e, conseqüentemente, a formação de um aerossol estável que favorece o transporte dos REE para o equipamento de ICP-MS.<sup>18,96,97</sup>

Cabe ressaltar que a mesma condição utilizada para a solução de referência aquosa foi avaliada para as amostras. Foram adicionados 6 mg de ácido cítrico na plataforma, seguida da secagem e pesagem de cerca de 3 mg de amostra. Porém, não foram observadas mudanças nas intensidades e valores dos RSD para os sinais dos REE a partir da amostra. Isso, possivelmente, está relacionado ao fato que a amostra já possui carbono suficiente para promover os mesmos efeitos propiciados pelo ácido cítrico. Assim, 6 mg de ácido cítrico foram adicionados apenas na solução de referência aquosa para fazer as otimizações do método proposto e construir a curva calibração.

Em relação aos valores de branco obtidos para a solução de ácido cítrico (correspondente a 10 µL da solução contendo 600 g L<sup>-1</sup>), esses valores sempre foram inferiores ao primeiro ponto da curva de calibração. Assim, esses valores foram considerados para construir a curva de calibração feita com solução de referência aquosa e 6 mg de ácido cítrico. Os mesmos valores de branco não foram

<sup>14</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>85</sup> Grégoire, D. C., Sturgeon, R. E., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.

<sup>90</sup> Burguera, M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1845-1857.

<sup>91</sup> Mattos, J. C. P. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 687-692.

<sup>92</sup> Volynskii, A. B., *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 905-921.

<sup>95</sup> Imai, S. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 439-442.

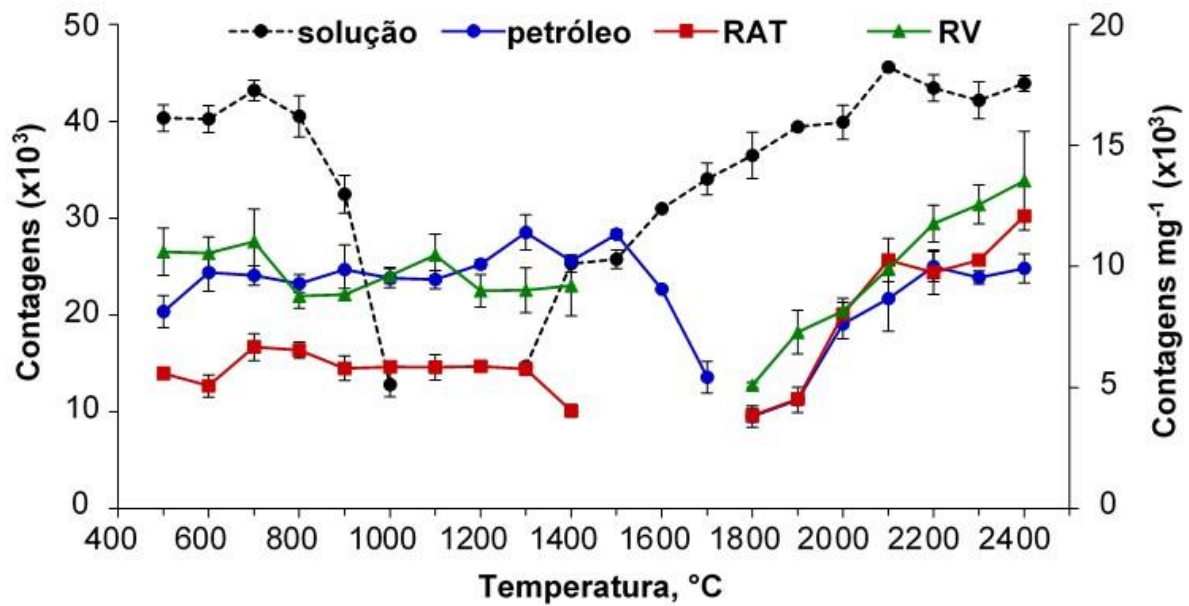
<sup>96</sup> Kántor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 43 (1988) 1299-1320.

<sup>97</sup> Venable, J. D., Holcombe, J. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 753-766.

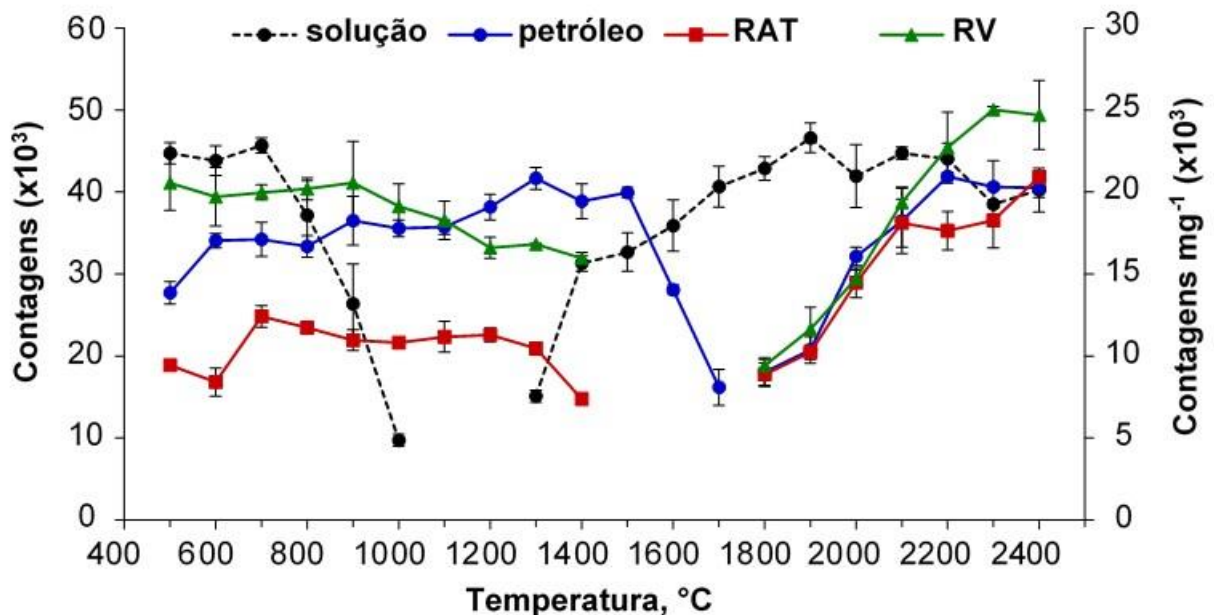
considerados para a análise de petróleo, RAT e RV, uma vez que não foi utilizado ácido cítrico.

#### **4.5 Avaliação do programa de aquecimento: curva de pirólise e vaporização**

A avaliação do programa de aquecimento foi feita baseada no estudo da temperatura de pirólise e vaporização para converter a amostra em um vapor contendo os analitos. A temperatura de pirólise foi avaliada buscando a remoção máxima da matriz sem perda dos analitos, enquanto que a temperatura de vaporização foi estudada para assegurar a vaporização completa de todos os analitos e, conseqüentemente, evitar efeito de memória. Tanto a temperatura de pirólise quanto a temperatura de vaporização foram avaliadas para a solução de referência aquosa e amostras para estabelecer uma condição de compromisso e para viabilizar a calibração externa com solução de referência aquosa. Assim, as curvas de pirólise e vaporização foram feitas utilizando solução de referência aquosa (25 pg de REE) e adição de ácido cítrico (6 mg); no caso das amostras, foram utilizadas massas entre 2 e 4 mg (sem ácido cítrico), mantendo-se as vazões dos gases *bypass*, carreador e Freon R-12 de 0,40 L min<sup>-1</sup>, 0,30 L min<sup>-1</sup> e 3,0 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a construção das curvas de pirólise e vaporização, foram utilizados os valores de intensidade dos analitos para a solução de referência aquosa, enquanto que para petróleo e resíduos de destilação, foi necessário normalizar a intensidade para 1 mg de amostra. Os dados foram representados graficamente com as temperaturas no eixo das abscissas (x) e as intensidades dos sinais no eixo das ordenadas (y), sendo no lado esquerdo as intensidades dos sinais dos REE para a solução de referência aquosa e, no lado direito as intensidades dos sinais dos REE normalizadas para as amostras (Petróleo-A, RAT-E e RV-G). Nas Figuras 8 até 22, estão apresentadas as curvas de pirólise e vaporização para os REE obtidas a partir da solução de referência aquosa e amostras.

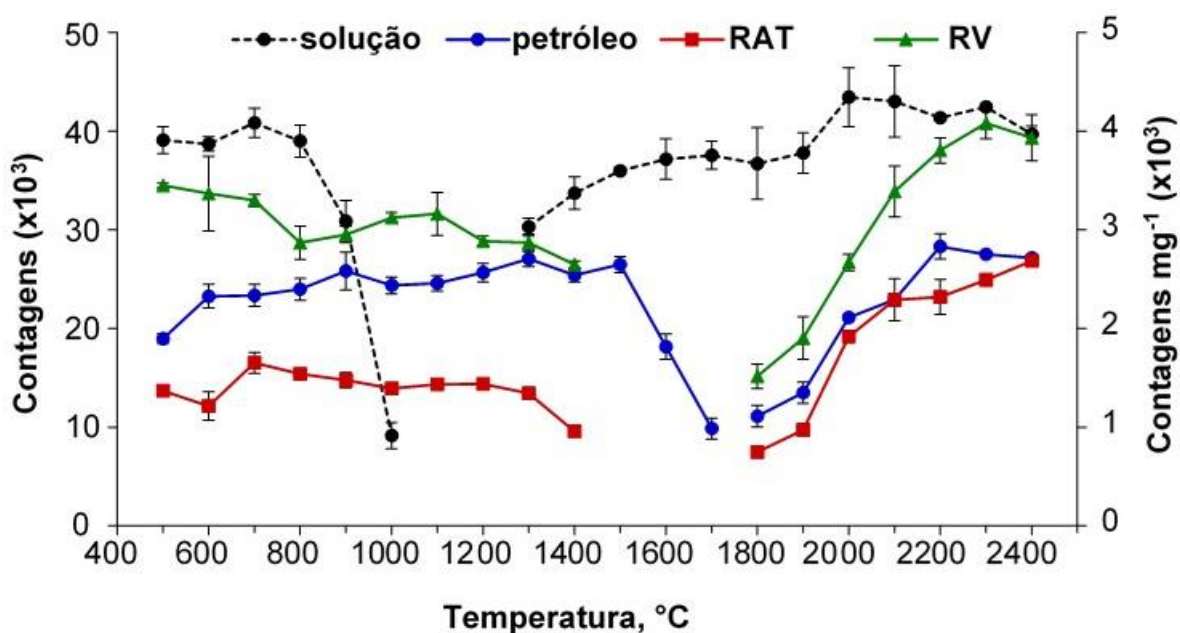


**Figura 8.** Curvas de pirólise e vaporização para La: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em  $\text{HNO}_3$  5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).

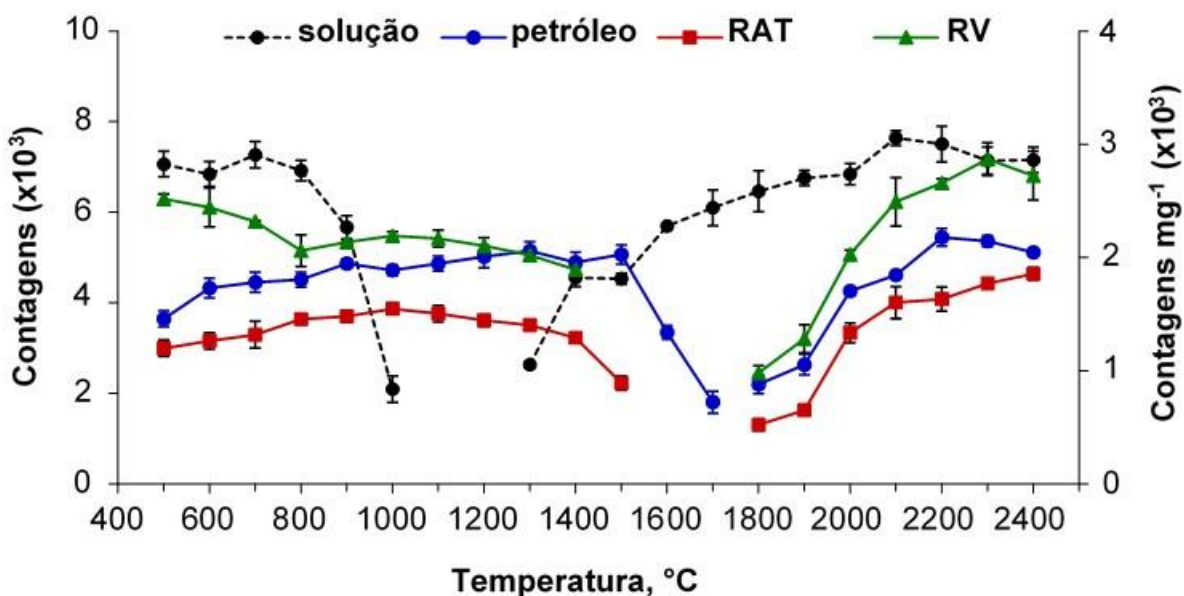


**Figura 9.** Curvas de pirólise e vaporização para Ce: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em  $\text{HNO}_3$  5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).

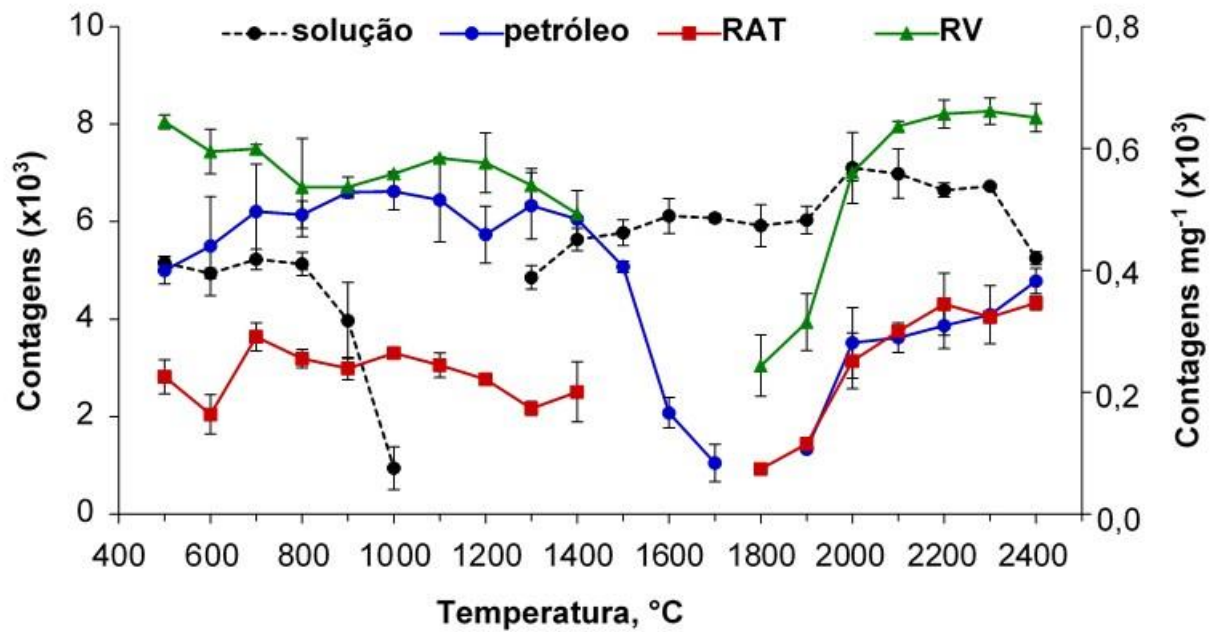




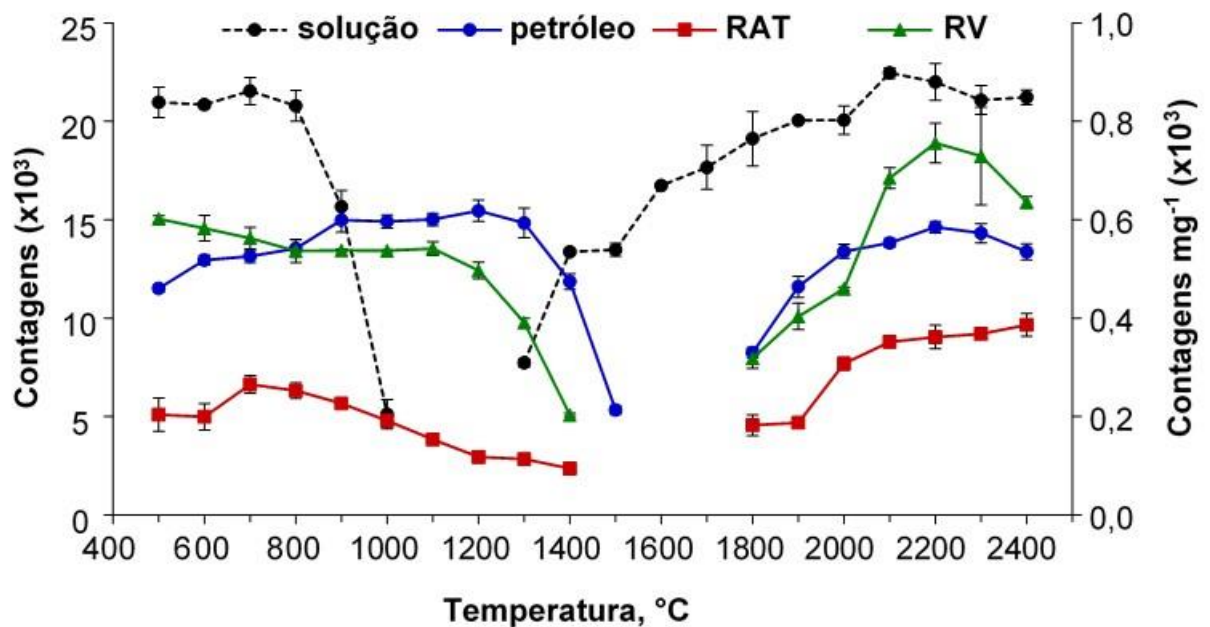
**Figura 10.** Curvas de pirólise e vaporização para Pr: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



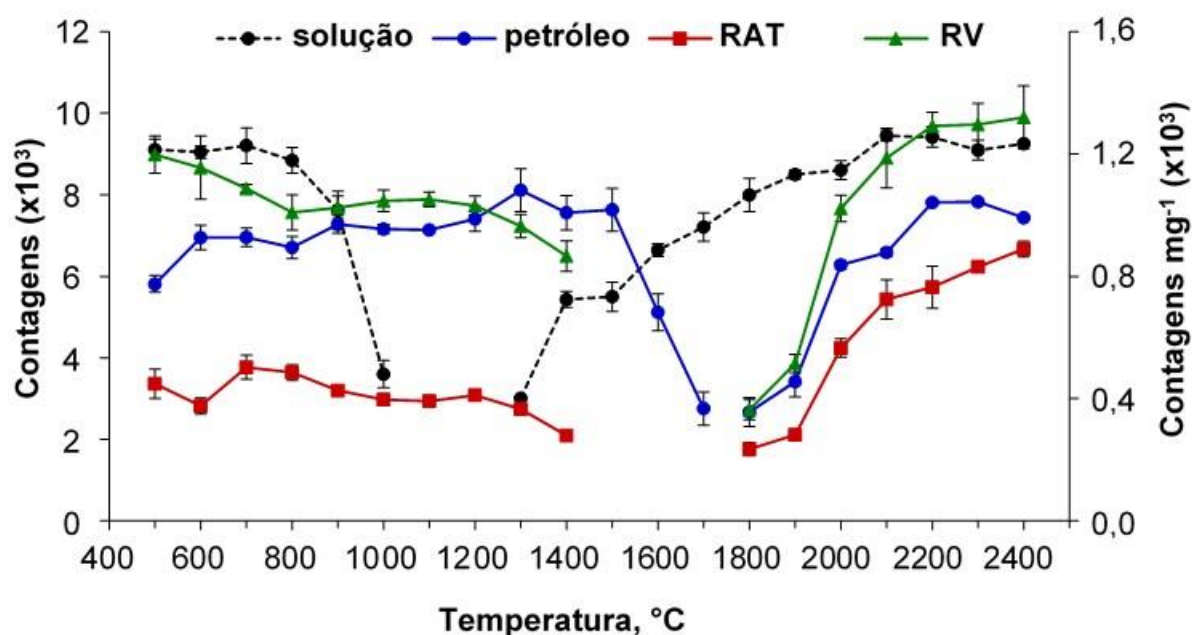
**Figura 11.** Curvas de pirólise e vaporização para Nd: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



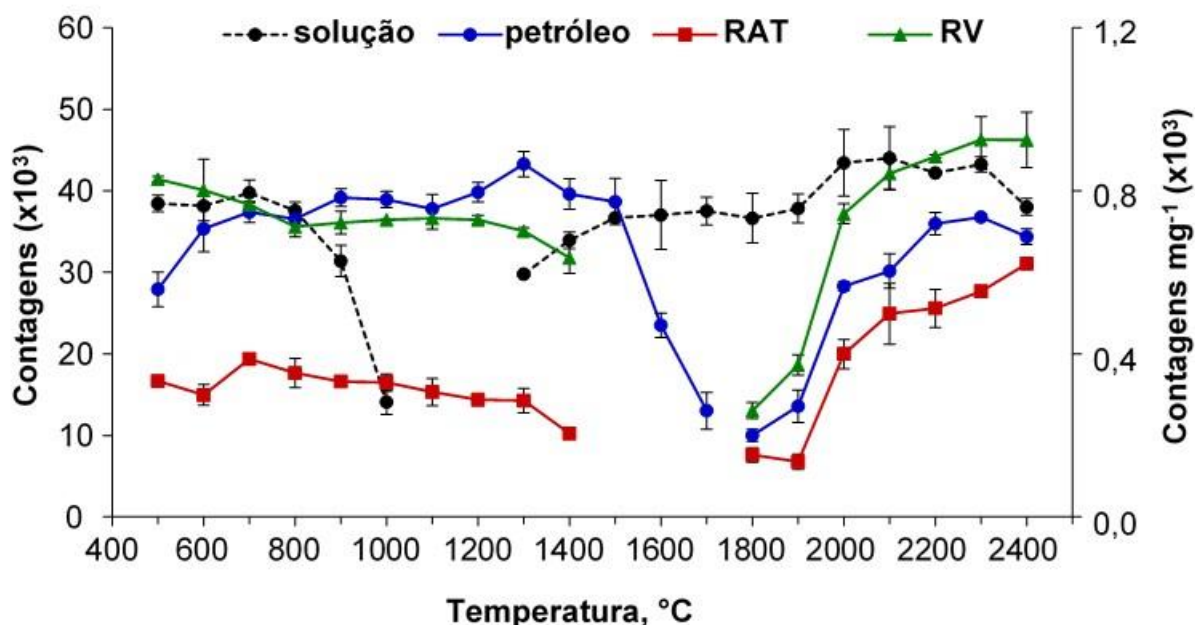
**Figura 12.** Curvas de pirólise e vaporização para Sm: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



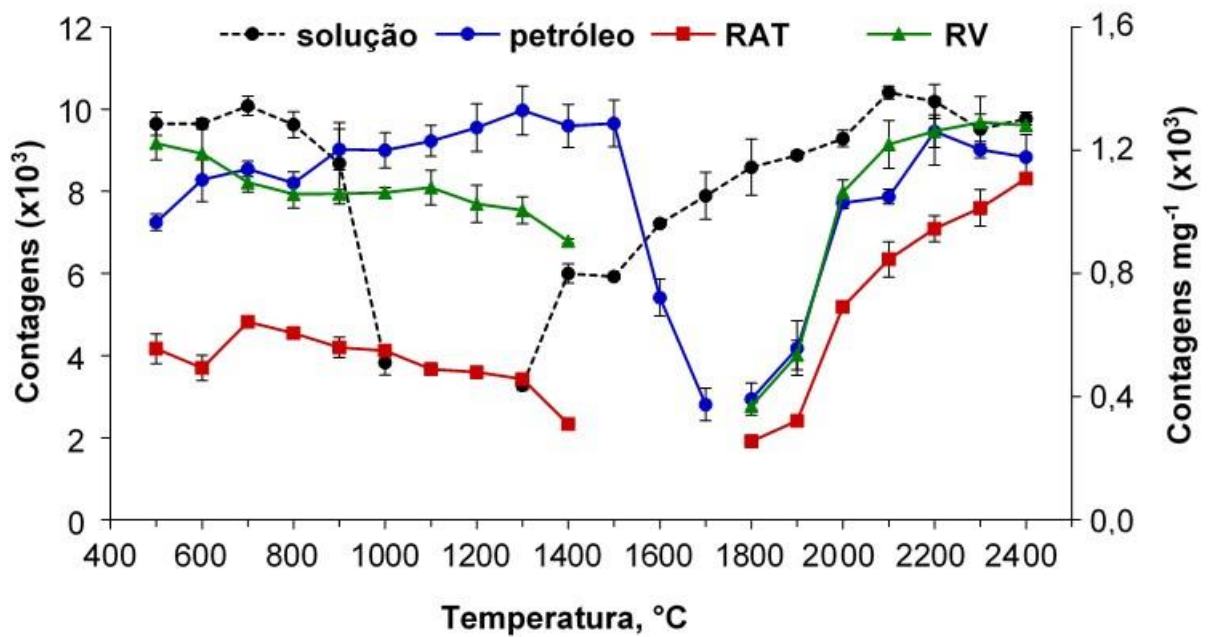
**Figura 13.** Curvas de pirólise e vaporização para Eu: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



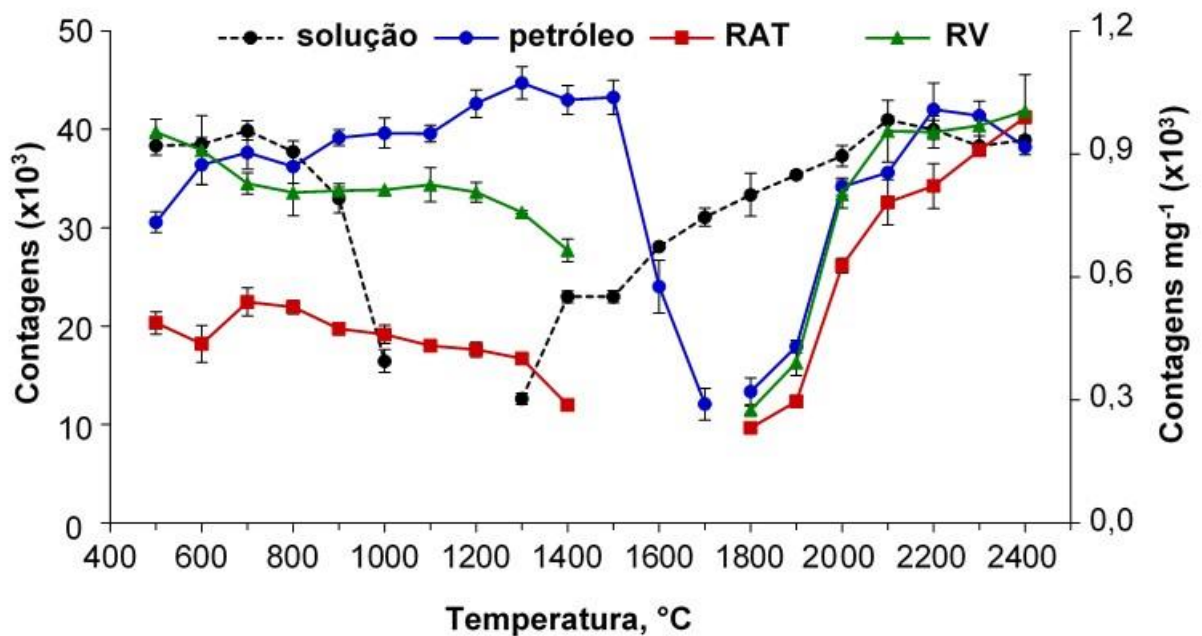
**Figura 14.** Curvas de pirólise e vaporização para Gd: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



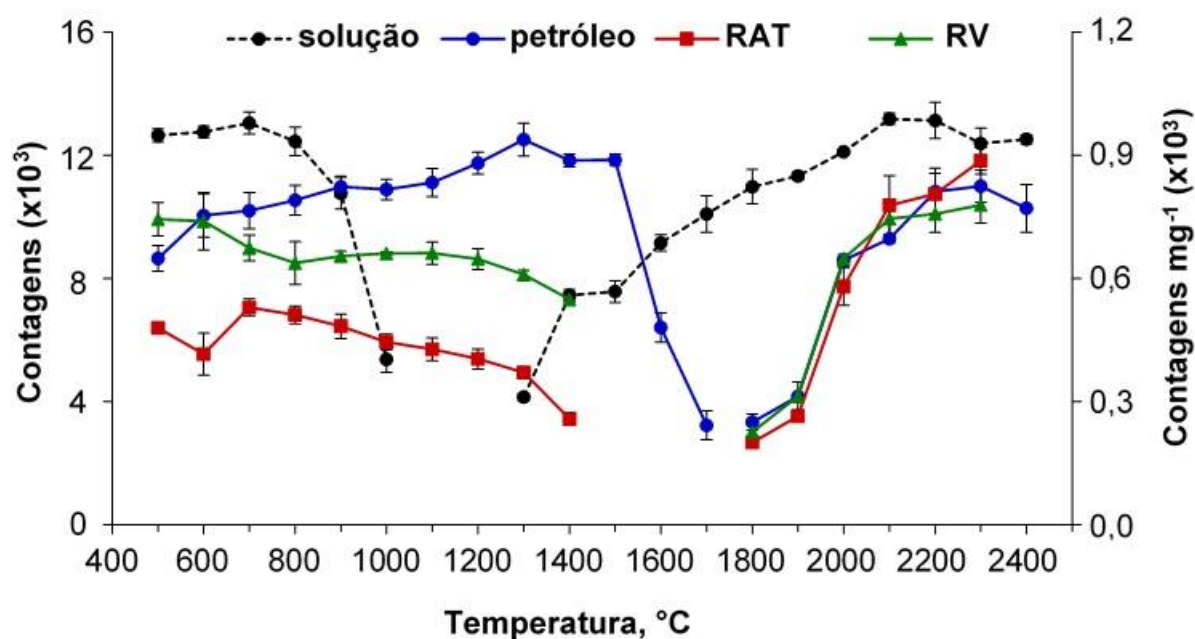
**Figura 15.** Curvas de pirólise e vaporização para Tb: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



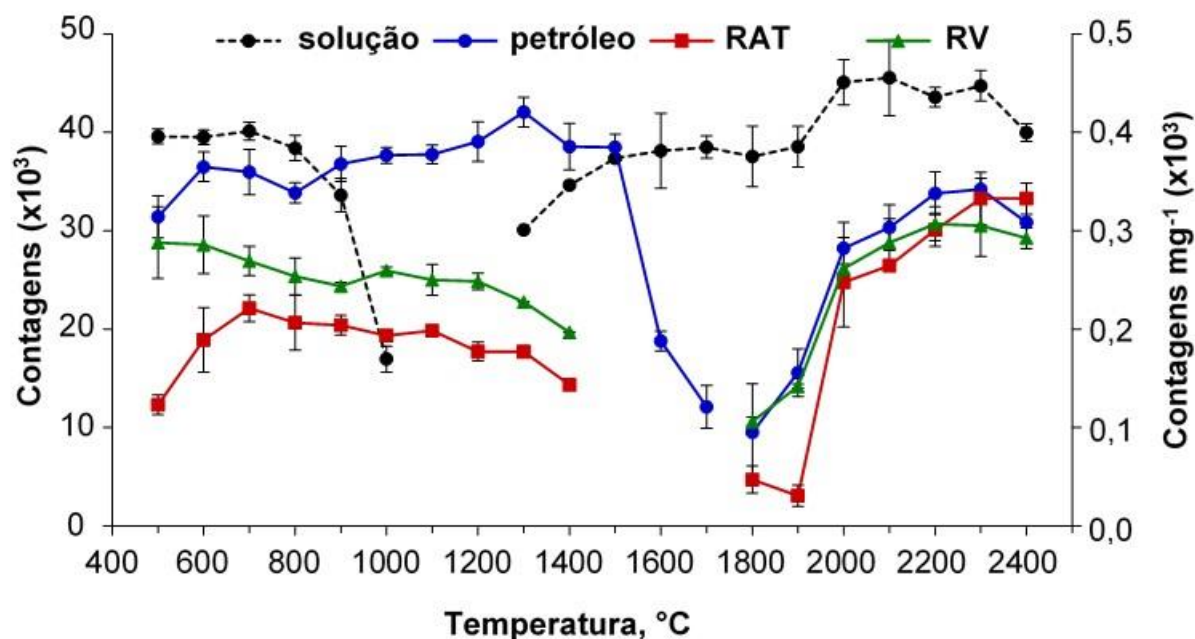
**Figura 16.** Curvas de pirólise e vaporização para Dy: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em  $\text{HNO}_3$  5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).



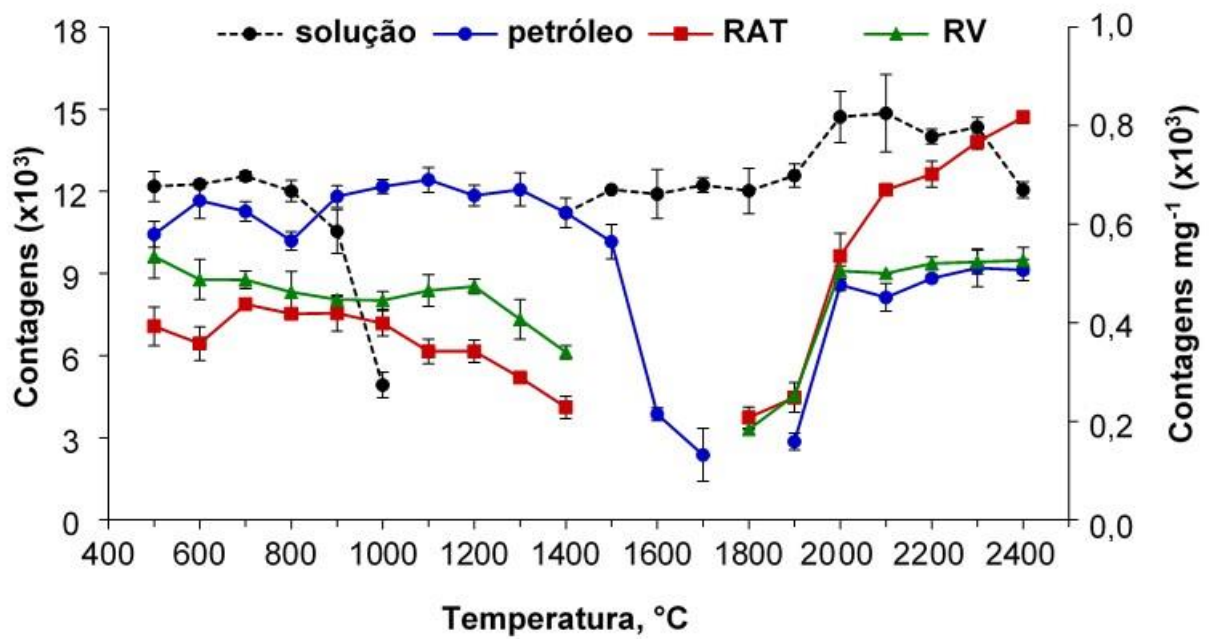
**Figura 17.** Curvas de pirólise e vaporização para Ho: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em  $\text{HNO}_3$  5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).



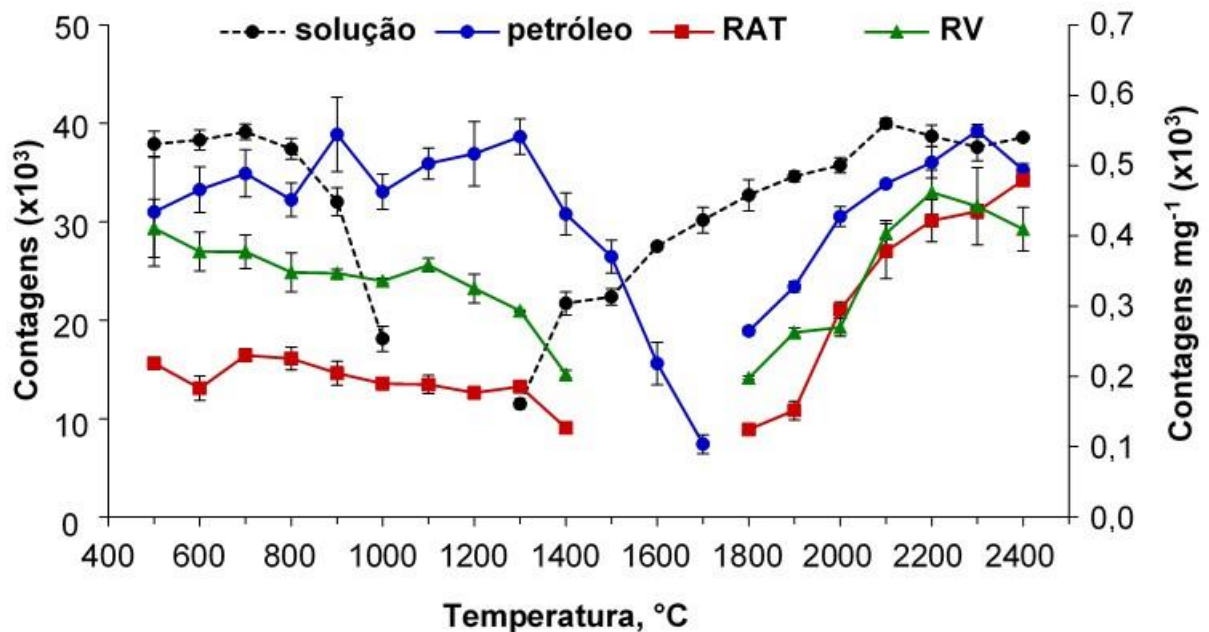
**Figura 18.** Curvas de pirólise e vaporização para Er: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



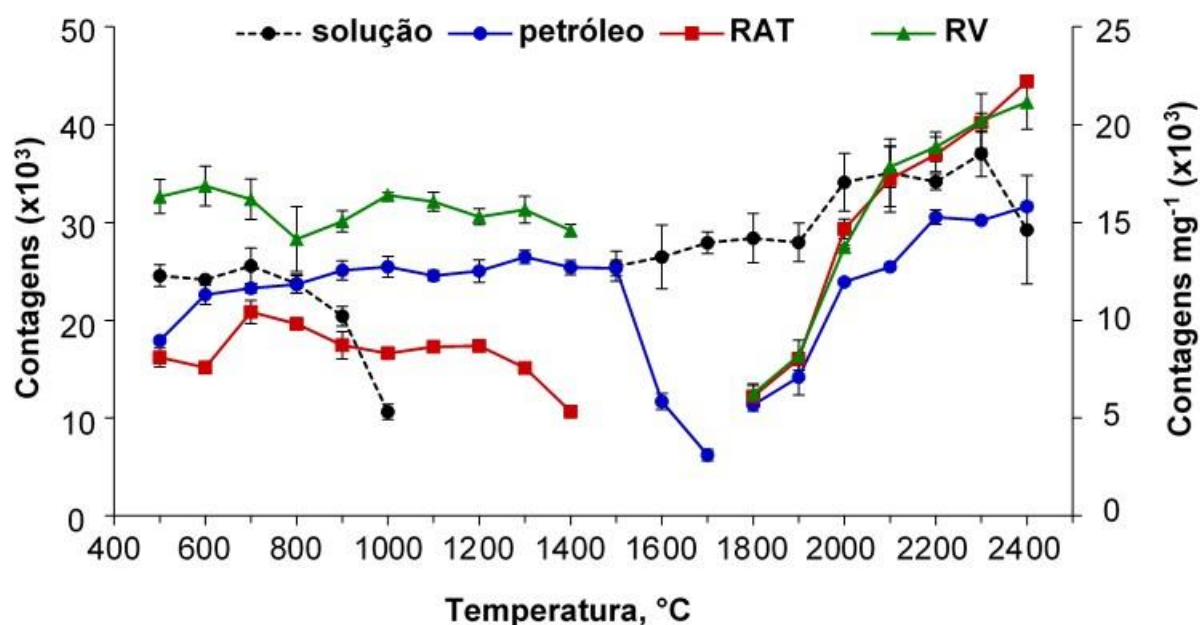
**Figura 19.** Curvas de pirólise e vaporização para Tm: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



**Figura 20.** Curvas de pirólise e vaporização para Yb: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



**Figura 21.** Curvas de pirólise e vaporização para Lu: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).



**Figura 22.** Curvas de pirólise e vaporização para Y: eixo das ordenadas (y) no lado esquerdo representa a intensidade da solução de referência aquosa (25 pg de REE em HNO<sub>3</sub> 5% e 6 mg de ácido cítrico) e no lado direito representa a intensidade normalizada para 1 mg de amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg), RAT-E (3 - 4 mg) e RV-G (3 - 4 mg). Barras verticais representam o desvio padrão (n = 3).

Como foram necessárias temperaturas iguais ou superiores a 500 °C para remover a matriz, as curvas de pirólise foram feitas utilizando no mínimo 500 °C para a solução e para as amostras. Em relação à temperatura máxima avaliada nas curvas de pirólise, essa foi de até 1000 °C para a solução de referência aquosa. No caso das amostras, a temperatura máxima empregada nas curvas de pirólise foi aquela temperatura que causou redução pronunciada na intensidade dos sinais dos REE. As temperaturas avaliadas na curva de pirólise foram variadas no intervalo de 100 °C e a temperatura de vaporização foi mantida em 2200 °C.

Com base nas curvas de pirólise, foi possível observar comportamento similar entre os REE. Comparando as curvas de pirólise dos REE a partir da solução de referência aquosa e das amostras, verifica-se que ocorreram perdas para todos os analitos em temperaturas menores para a solução em relação às amostras. Na curva de pirólise para a solução de referência aquosa foi observada uma redução pronunciada da intensidade dos sinais para os analitos estudados em 900 °C (exceto para Ce, uma vez que a intensidade do sinal diminuiu drasticamente em 800 °C). Por outro lado, para amostra de petróleo, RAT e RV, a redução da intensidade

dos sinais ocorreu a partir de 1200 °C. Essa diferença de comportamento térmico dos REE entre a solução de referência aquosa e as amostras, pode ser atribuída à forma como esses elementos estão nessas matrizes. Na solução de referência aquosa os REE estão dissolvidos em HNO<sub>3</sub> 5% e foram obtidos a partir de óxidos dos respectivos REE, exceto o Ce e o La, os quais são provenientes dos respectivos nitratos.<sup>98</sup>

Dessa forma, a temperatura de 700 °C foi escolhida para pirólise a fim de evitar perdas dos analitos, tanto para a solução de referência aquosa quanto para as amostras de petróleo, RAT e RV. Após estabelecer a temperatura de pirólise, foi avaliada a temperatura de vaporização dos REE. Para isso, curvas de vaporização foram construídas a partir da solução de referência aquosa e das amostras (Petróleo-A, RAT-E, RV-G), sendo avaliadas temperaturas entre 1300 e 2400 °C. Nas curvas de vaporização, pode ser observado comportamento semelhante de todos os analitos estudados tanto para a solução de referência aquosa quanto para as amostras de petróleo, RAT e RV. Provavelmente, isso pode ser explicado pelo efeito dos modificadores utilizados, como mencionado antes, modificadores halogenados (Freon R-12) e aqueles que são fontes de carbono (ácido cítrico) minimizam a diferença de temperatura de volatilização e de transporte dos REE provenientes de matrizes distintas (solução de referência aquosa, petróleo, RAT e RV).<sup>63,89</sup> Como observado nas curvas de vaporização, houve um aumento pronunciado da intensidade dos sinais até 2100 °C e a partir dessa temperatura, não foi observada mudança significativa na intensidade da maioria dos REE. Dessa maneira, a temperatura de vaporização selecionada foi de 2200 °C, sendo a mínima temperatura utilizada para alcançar a intensidade máxima para a maioria dos REE a partir da solução de referência aquosa e das amostras.

Com base nas curvas de pirólise e vaporização, foi estabelecido o programa de aquecimento mostrado na Tabela 6, o qual será utilizado nos próximos experimentos.

<sup>63</sup> Bettinelli, M. *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.

<sup>89</sup> Sadiq, N., Beauchemin, D., *Analytica Chimica Acta* 851 (2014) 23-29.

<sup>98</sup> Inorganic and Organic Certified Reference Materials, [www.spexcertiprep.com/MSDS/CLMS-1.pdf](http://www.spexcertiprep.com/MSDS/CLMS-1.pdf)



**Tabela 6.** Programa de aquecimento para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo de permanência, s
Pirólise 1	500	120	20
Pirólise 2	700	20	40
Resfriamento	100	1	40
Vaporização	2200	0	6

Destaca-se que foi utilizada a vazão de 3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12 a partir da etapa de resfriamento (antes da etapa de vaporização) e durante todo o programa de aquecimento foram mantidas as vazões dos gases *bypass* e carreador em 0,40 L min<sup>-1</sup> e 0,30 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. Ademais, verifica-se que foi removida a etapa de limpeza, visto que, a intensidade dos sinais dos REE obtida sem a etapa de limpeza foi desprezível em relação aos valores de branco.

#### 4.6 Avaliação da vazão dos gases: *bypass* e carreador

Os gases *bypass* e carreador influenciam na formação do aerossol e na eficiência de transporte dos analitos do sistema de ETV para o equipamento de ICP-MS. A introdução do gás *bypass* na extremidade do tubo de grafite foi feita para prevenir perdas dos analitos que ocorrem pela interação do vapor da amostra com as superfícies frias do tubo e a linha de transferência.<sup>99</sup> Assim, o gás *bypass* mistura-se com o vapor da amostra, favorecendo a condensação na forma de partículas finas e formando um aerossol estável, facilitando o transporte dos analitos para o plasma. No caso do gás carreador, esse tem a função de transportar os analitos vaporizados no forno para o plasma.<sup>18,64,99</sup> Dessa forma, tanto a vazão do gás *bypass* quanto a vazão do gás carreador afeta fortemente a análise por ETV-ICP-MS, sendo necessária uma avaliação cuidadosa da vazão de ambos os gases. Assim, o estudo para estabelecer a melhor vazão de gás *bypass* e de gás carreador foi feita em dois momentos. No primeiro momento, as vazões dos gases *bypass* e carreador foram avaliadas alterando a proporção dessas entre 0,10 e 0,60 L min<sup>-1</sup> e

<sup>18</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

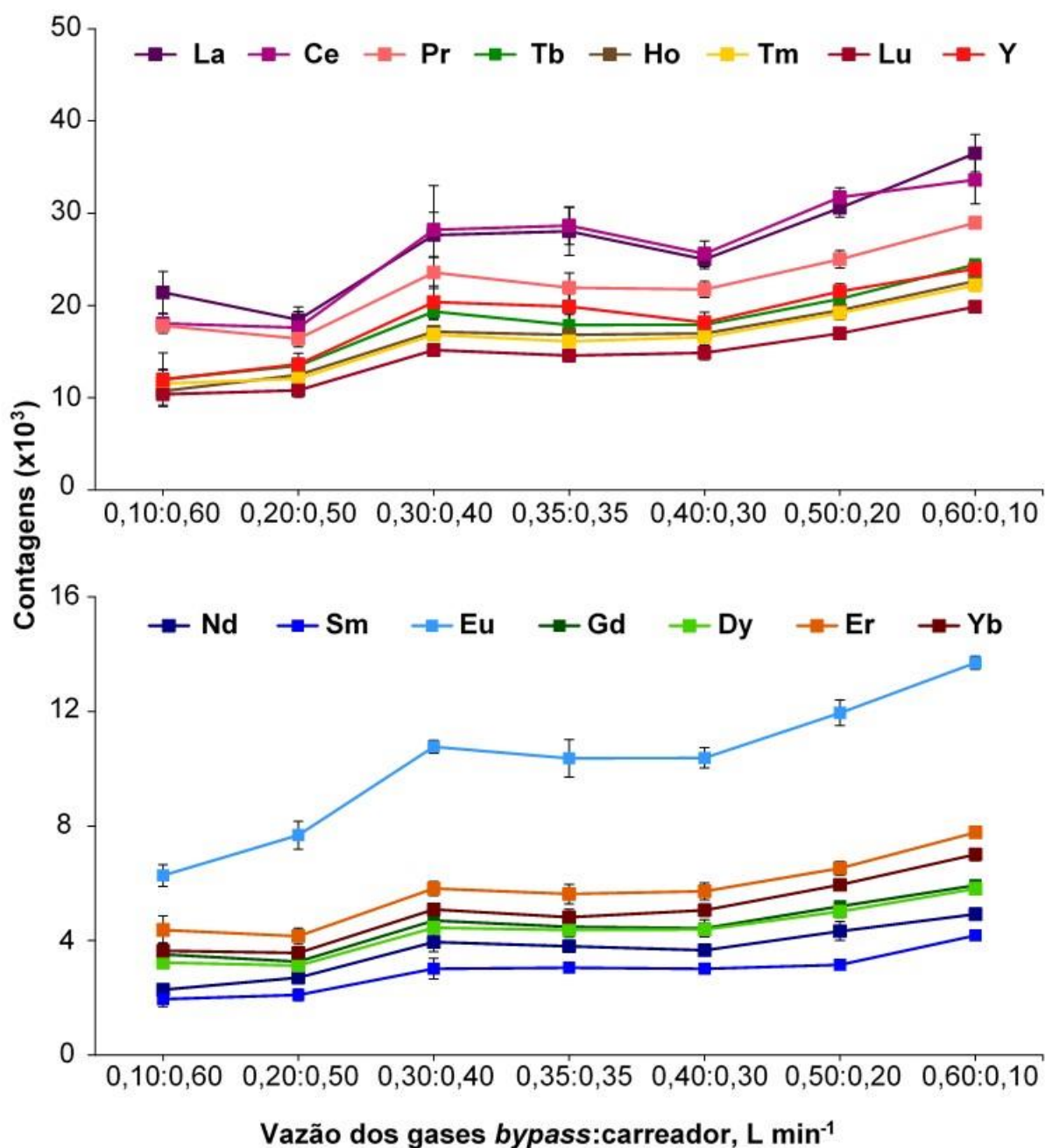
<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

<sup>99</sup> Kántor, T., Zaray, G., *Microchemical Journal* 51 (1995) 266-277.

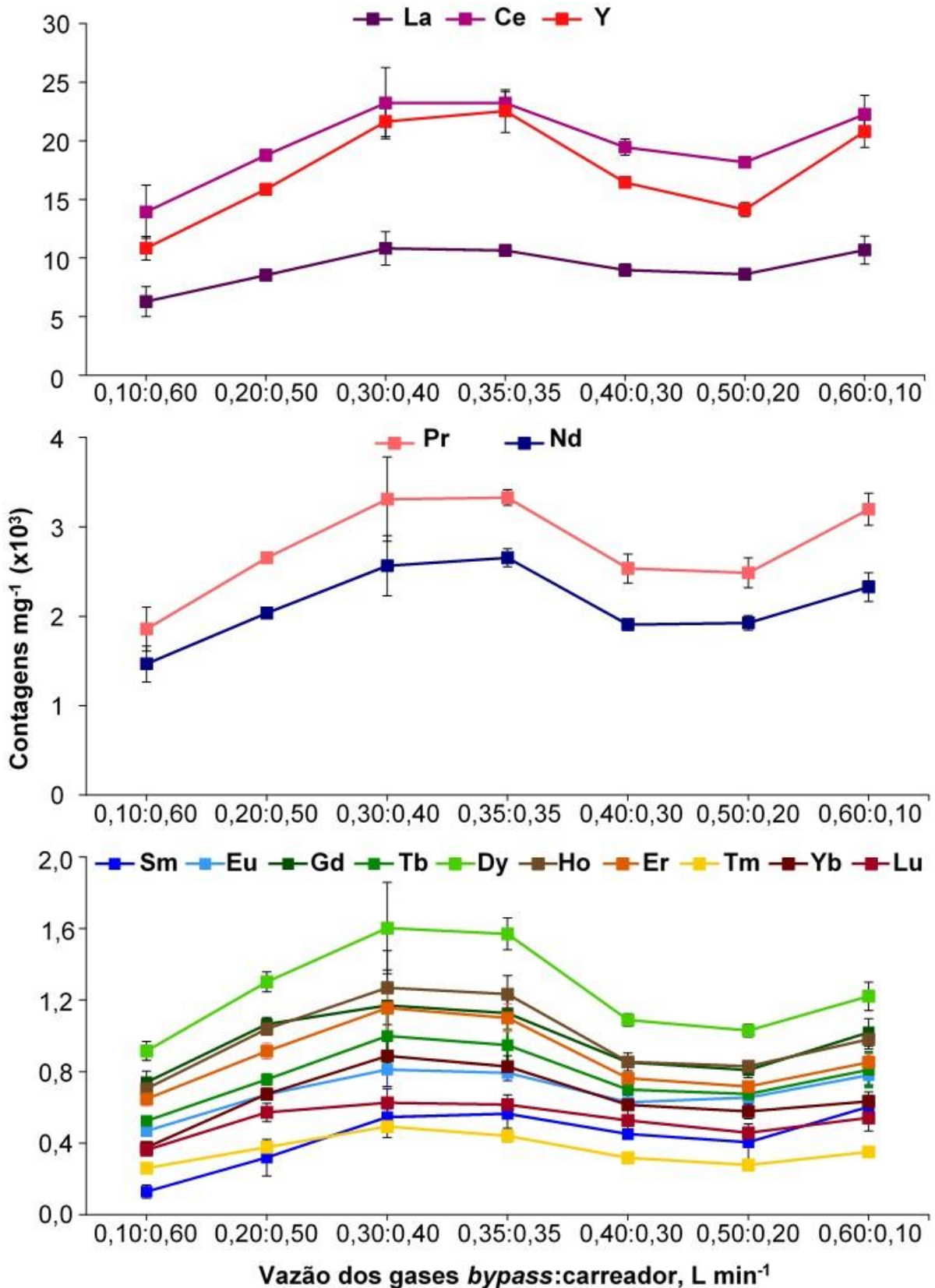
mantendo constante a soma dessas em  $0,70 \text{ L min}^{-1}$  (vazão total). A vazão total foi estabelecida com base no trabalho desenvolvido por Mello *et al.*<sup>64</sup>, que empregou o mesmo sistema de ETV. O valor da vazão total de gás *bypass* e de gás carreador foi mantido constante para não influenciar as condições do plasma. Nas Figuras 23, 24, 25 e 26 estão apresentados os resultados referentes a intensidade dos sinais dos REE para a solução de referência aquosa, petróleo, RAT e RV, respectivamente, em função da proporção de vazão do gás *bypass* e gás carreador.

---

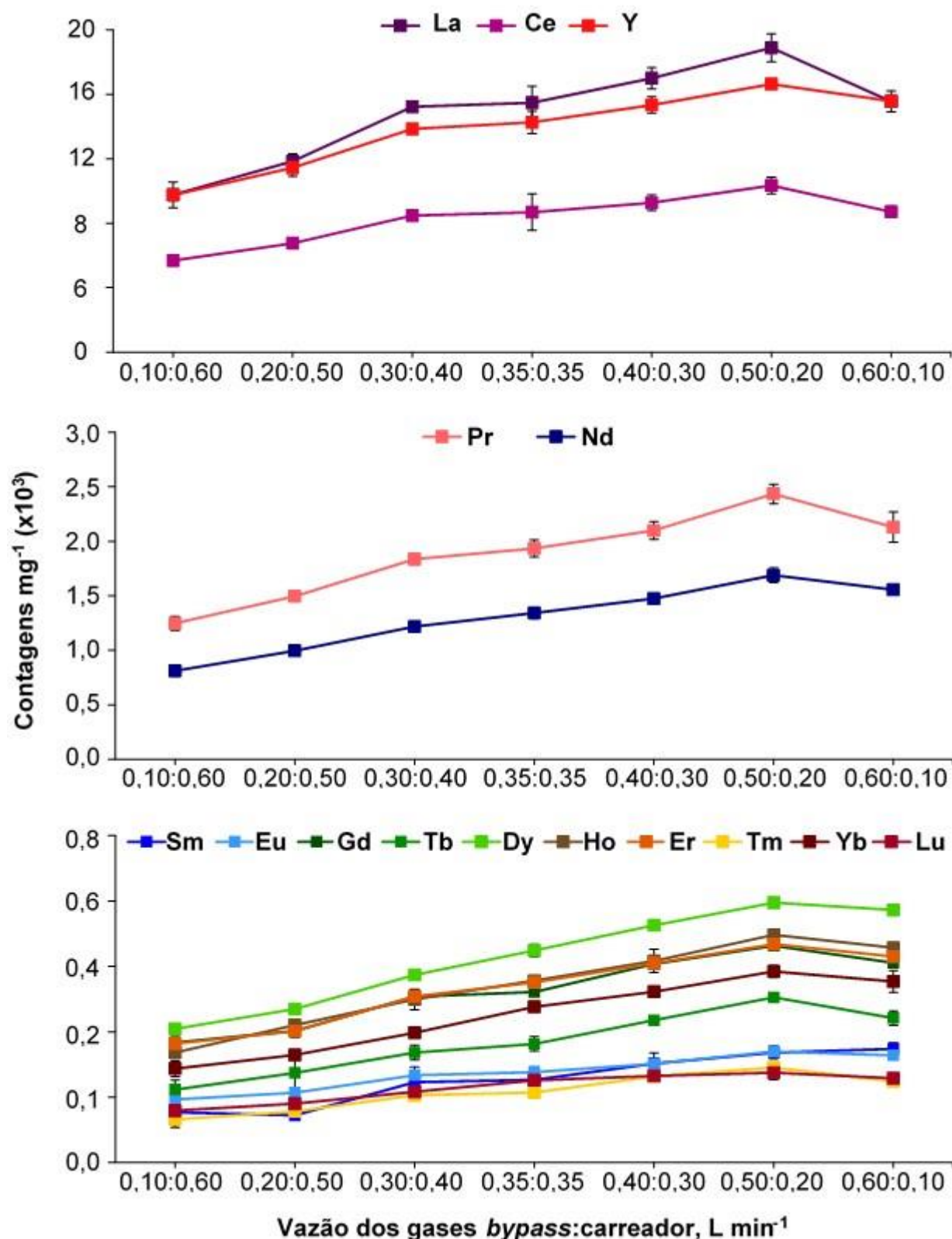
<sup>64</sup> Mello, P. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.



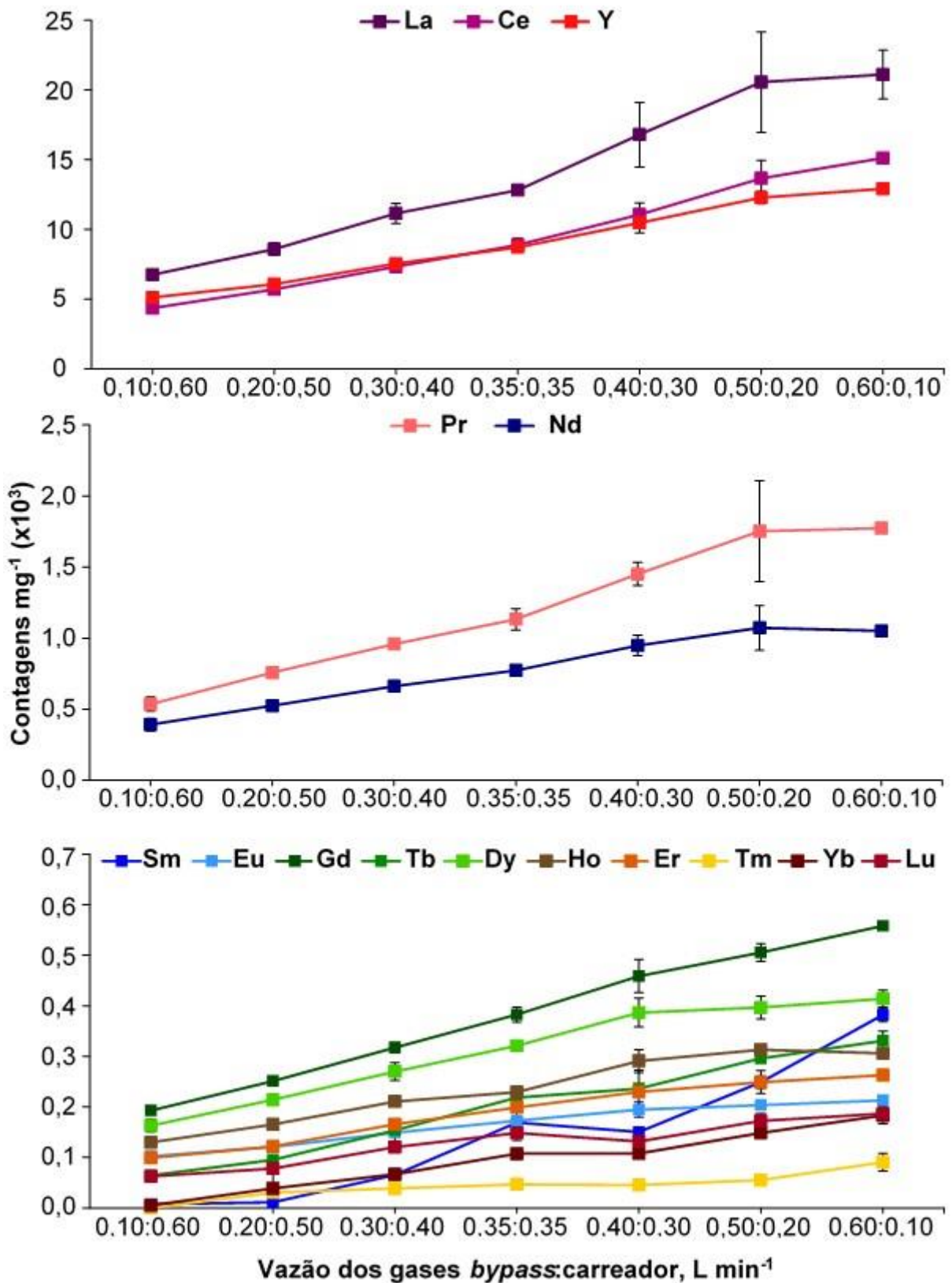
**Figura 23.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS ( $n = 3$ ). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 24.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.



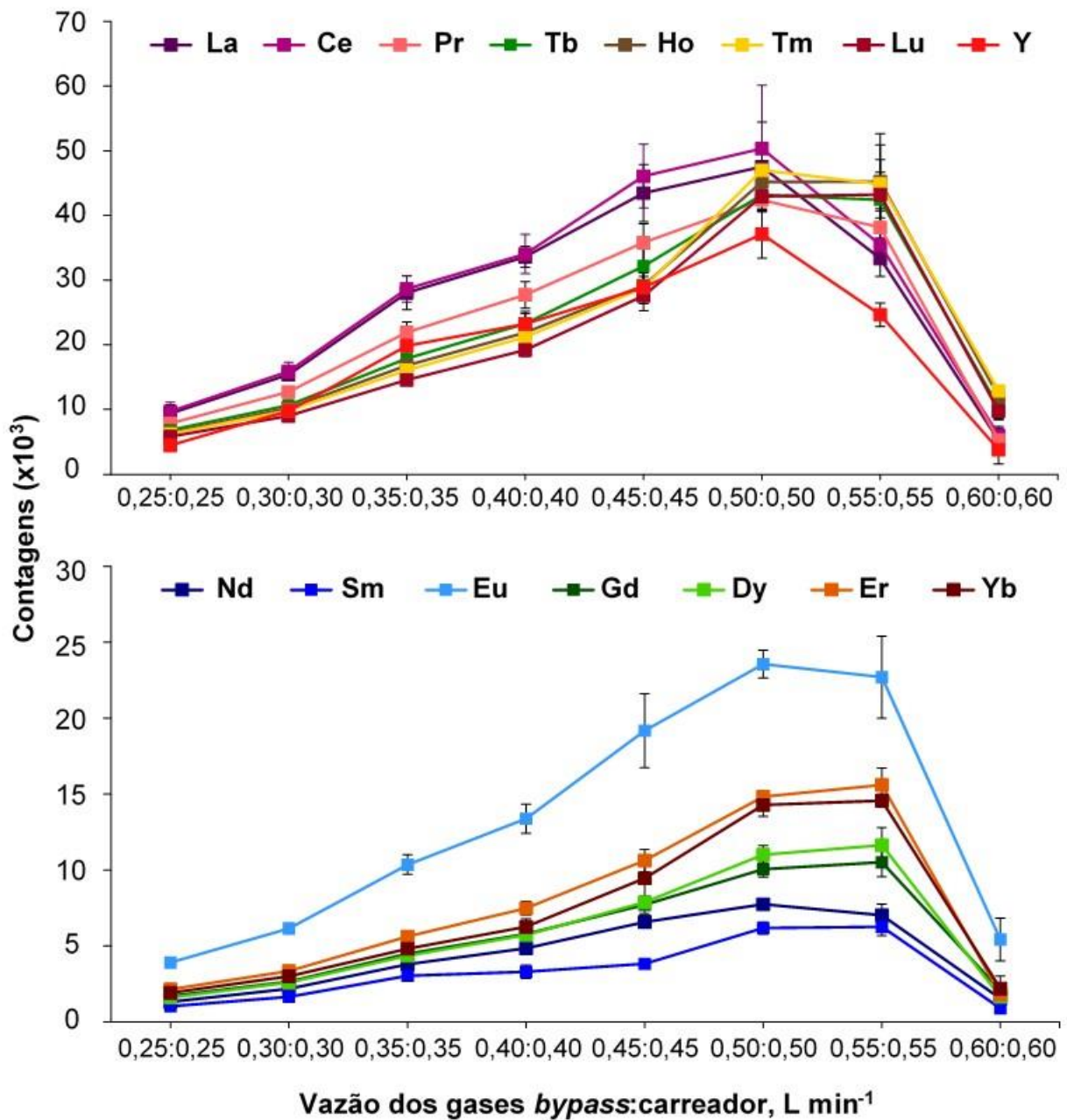
**Figura 25.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 26.** Efeito da vazão do gás *bypass* (Ar) e do gás carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão total de gás *bypass* e de gás carreador de 0,70 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

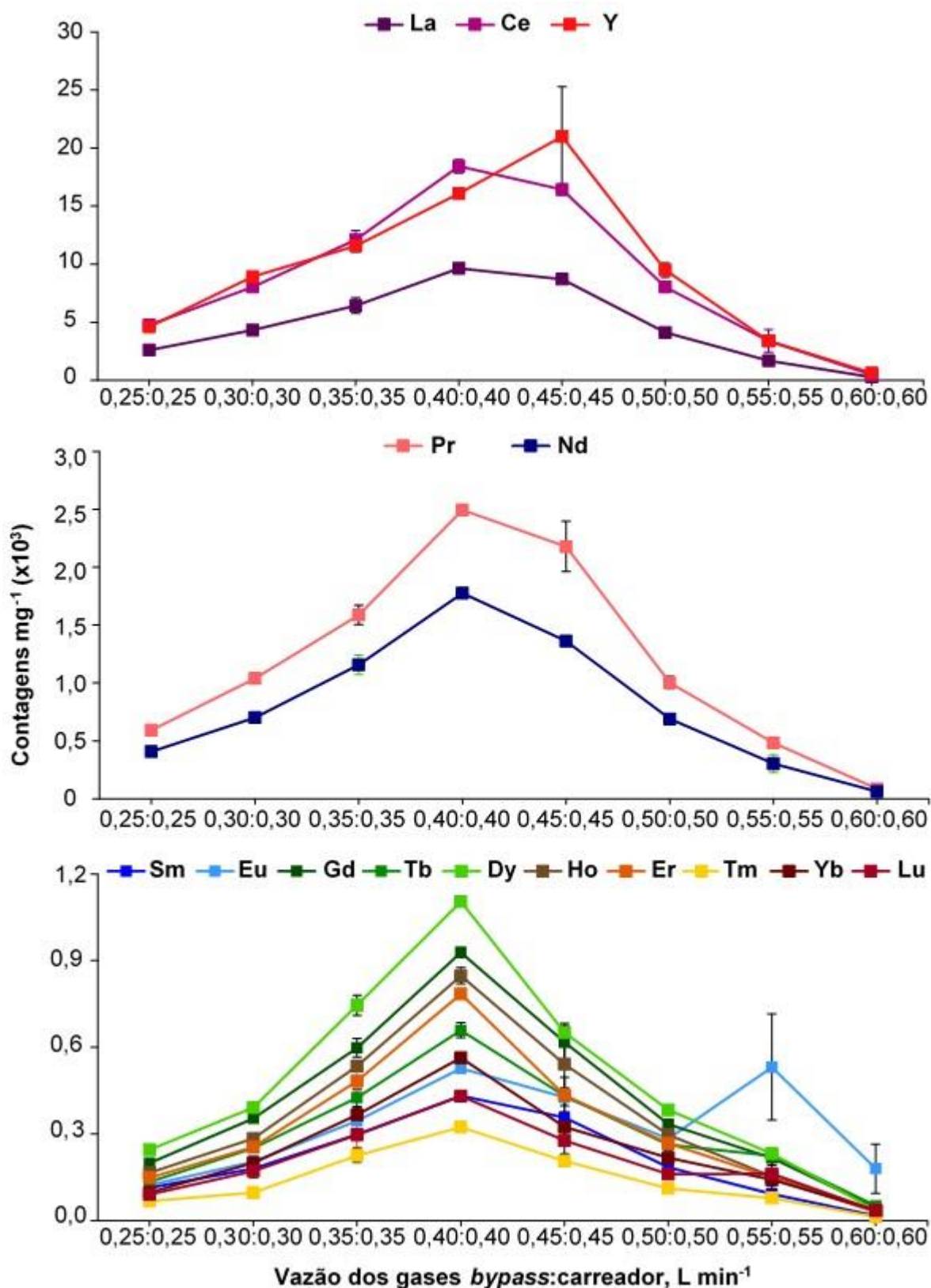
A partir desse estudo observou-se que o gás *bypass* teve maior influência sobre a intensidade dos sinais dos REE para a solução de referência aquosa e as amostras de RAT e RV em comparação com o gás carreador. Com o aumento do gás *bypass* ocorreu o aumento da intensidade dos sinais dos REE. Esse fato está relacionado, possivelmente, com o efeito do gás *bypass* em promover a condensação do vapor em partículas finas, resultando na formação de um aerossol estável e facilitando o transporte do mesmo para o plasma. Adicionalmente, a influência do gás *bypass* foi menos pronunciada para a amostra de petróleo. Assim, para os próximos experimentos, foi estabelecida a vazão de  $0,35 \text{ L min}^{-1}$  para ambos os gases como condição de compromisso para todos os REE e para a solução de referência aquosa e amostras de petróleo, RAT e RV.

Após estabelecer a proporção adequada da vazão de gás *bypass* e de gás carreador, sendo essa igual para ambos os gases, foi feita a avaliação do aumento da vazão total dos gases, a qual foi investigada na faixa de  $0,50$  e  $1,20 \text{ L min}^{-1}$ . Os resultados estão apresentados nas Figuras 27, 28, 29 e 30 para a solução de referência aquosa e amostras de petróleo, RAT e RV, respectivamente.

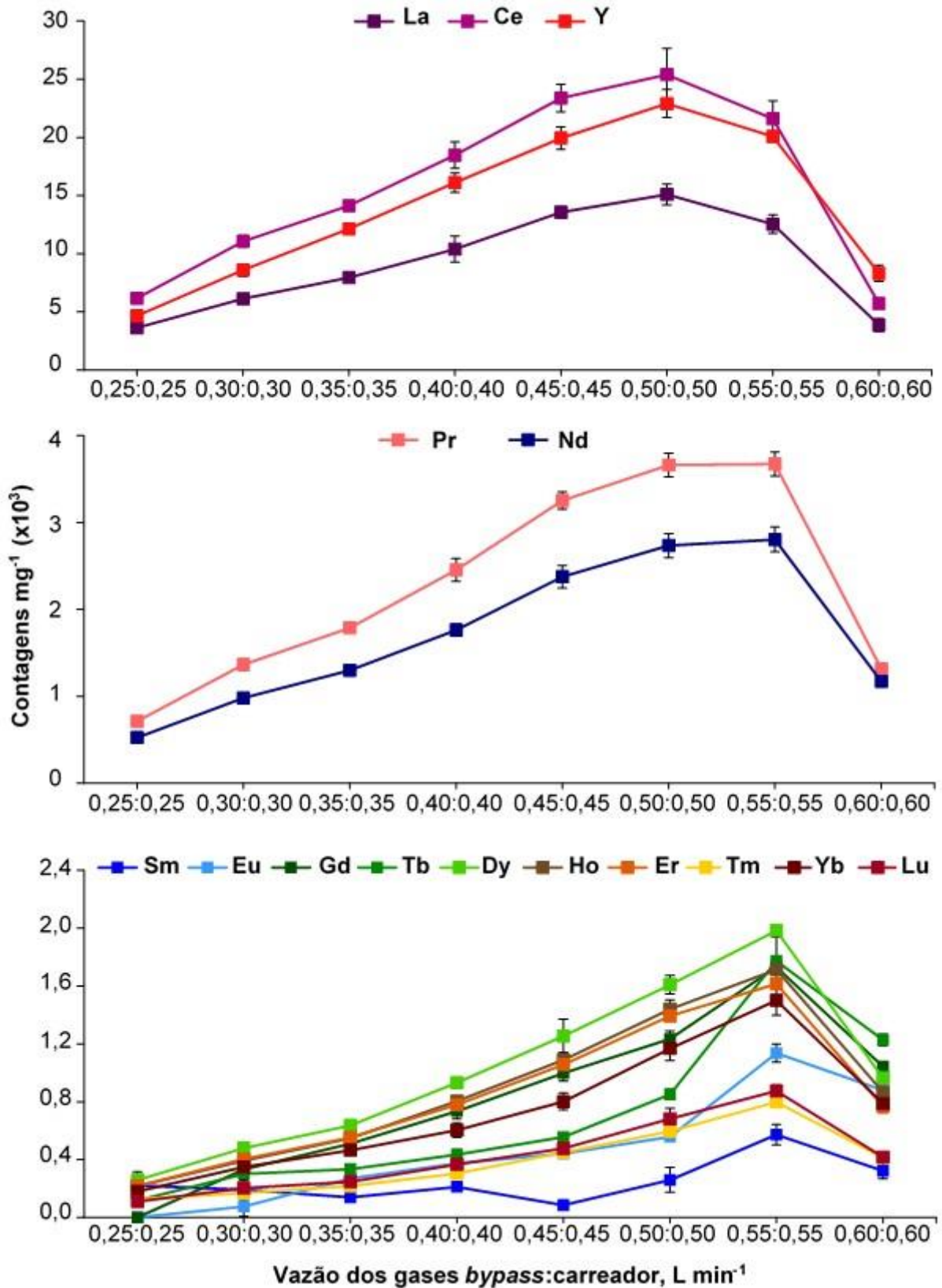


**Figura 27.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

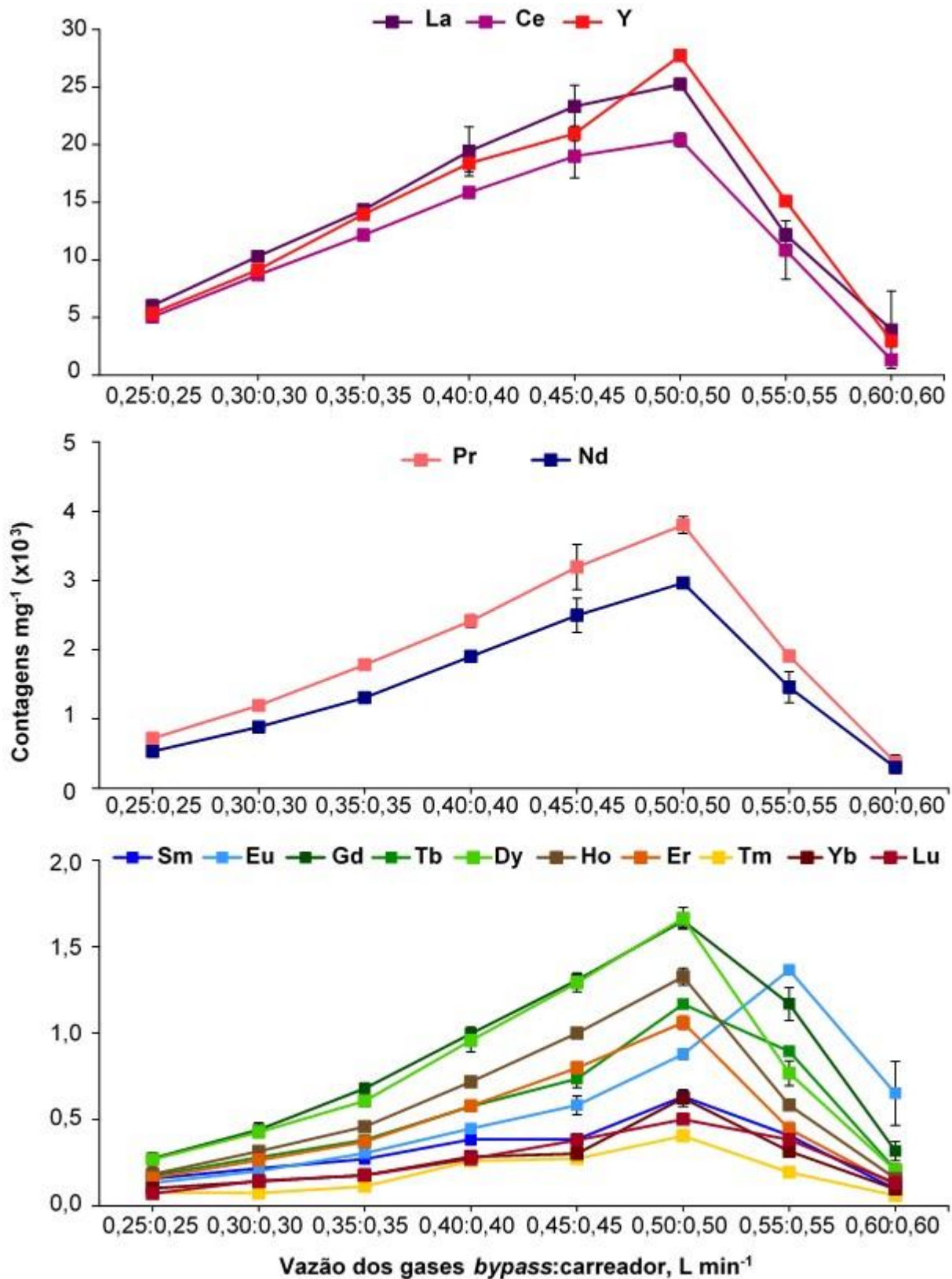




**Figura 28.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS ( $n = 3$ ). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ .



**Figura 29.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

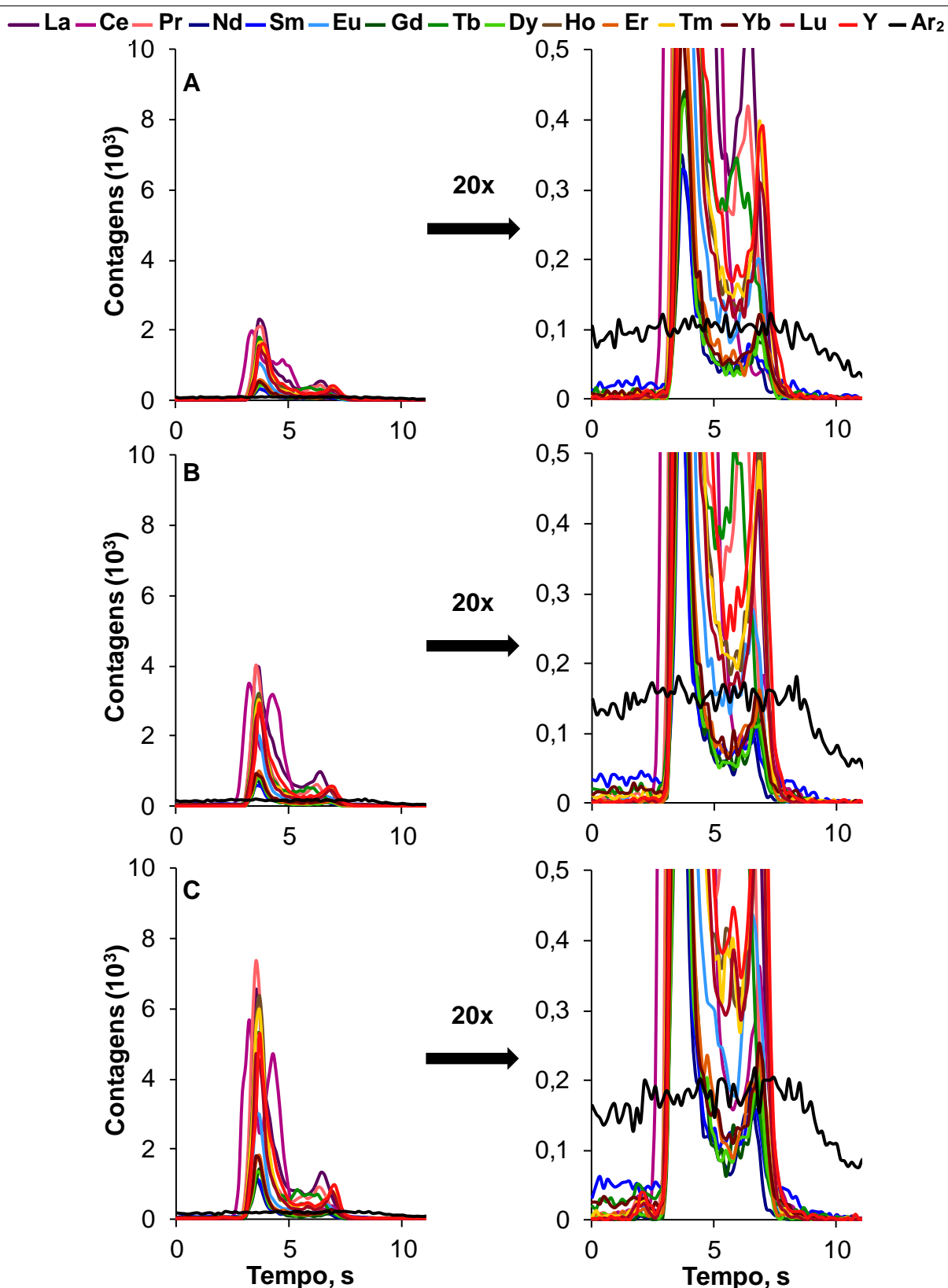


**Figura 30.** Efeito da vazão dos gases *bypass* (Ar) e carreador (Ar) sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

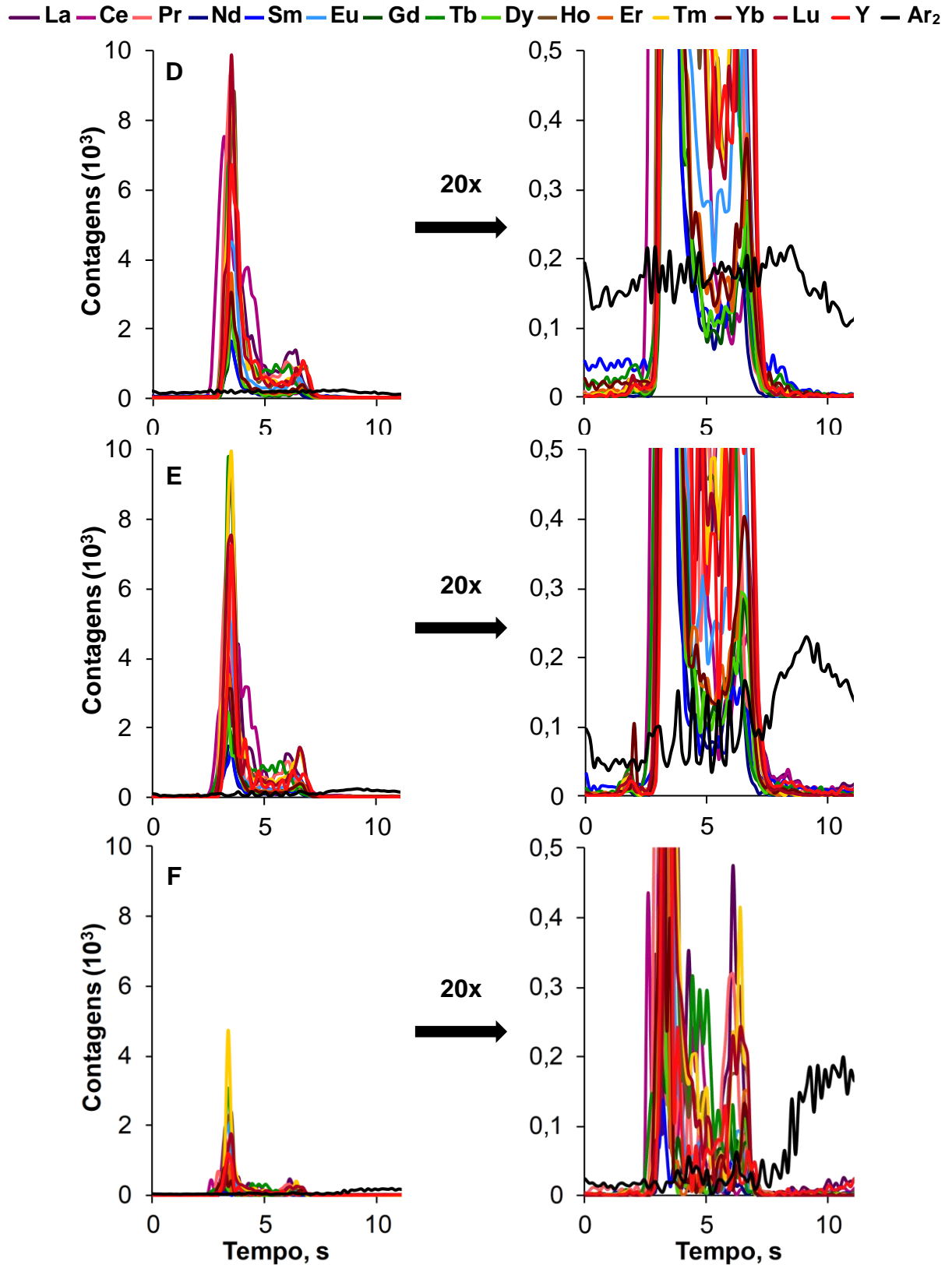
Observa-se que, para a solução de referência aquosa, ocorreu um aumento da intensidade dos sinais para todos os REE com o aumento da vazão total dos gases de 0,50 até 1,00 L min<sup>-1</sup> (1,00 L min<sup>-1</sup> corresponde a 0,50 L min<sup>-1</sup> de gás *bypass* e 0,50 L min<sup>-1</sup> de gás carreador). Esse aumento da intensidade pode estar relacionado com a formação de um aerossol mais estável pela mistura mais efetiva do vapor dos analitos (a partir da solução) com o gás *bypass*, devido ao aumento da vazão de ambos os gases. Entretanto, para a vazão total de 0,90 L min<sup>-1</sup> e 1,00 L min<sup>-1</sup>, foram observados elevados valores de RSD (até 20%). Isso pode ser atribuído ao deslocamento da zona analítica do plasma em virtude do aumento da vazão de argônio (gás *bypass* e gás carreador).

A partir das Figuras 31 e 32, também pode ser observado o efeito do aumento da vazão de gás *bypass* e gás carreador sobre o perfil dos sinais dos REE e do sinal de Ar<sub>2</sub> para a solução de referência aquosa. Para a vazão total dos gases de 0,70 até 1,00 L min<sup>-1</sup>, foi observado um aumento da intensidade do sinal de Ar<sub>2</sub> em virtude do aumento da vazão dos gases. Outro aspecto importante, nota-se que os sinais dos REE se tornaram mais estreitos com o aumento da vazão dos gases. Porém, a partir de 1,00 L min<sup>-1</sup> (vazão total) observa-se que ocorreu oscilação no sinal de Ar<sub>2</sub>, o que indica instabilidade do plasma devido ao aumento da vazão dos gases. Esse efeito no plasma foi ainda mais pronunciado na vazão total de 1,10 L min<sup>-1</sup>, onde ocorreu a diminuição da intensidade para alguns analitos (Ce, La e Y) e foram obtidos valores de RSD de até 21% (Lu). Na vazão total de 1,20 L min<sup>-1</sup>, as mudanças nas condições do plasma foram tão drásticas que a intensidade dos sinais dos REE foi similar àquela intensidade obtida na condição de menor vazão de gás *bypass* e de gás carreador.

Nesse sentido, a vazão de 0,40 L min<sup>-1</sup> de gás *bypass* e 0,40 L min<sup>-1</sup> de gás carreador (vazão total de 0,80 L min<sup>-1</sup>) foi mais adequada para todos os REE a partir da solução de referência aquosa. Nessa condição, foram obtidos RSDs entre 4 e 13%.



**Figura 31.** Perfil dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* e de gás carreador de 0,35;0,35 L min<sup>-1</sup> (A), 0,40;0,40 L min<sup>-1</sup> (B) e 0,45;0,45 L min<sup>-1</sup> (C), respectivamente. No lado direito, os sinais para os REE estão ampliados vinte vezes. Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

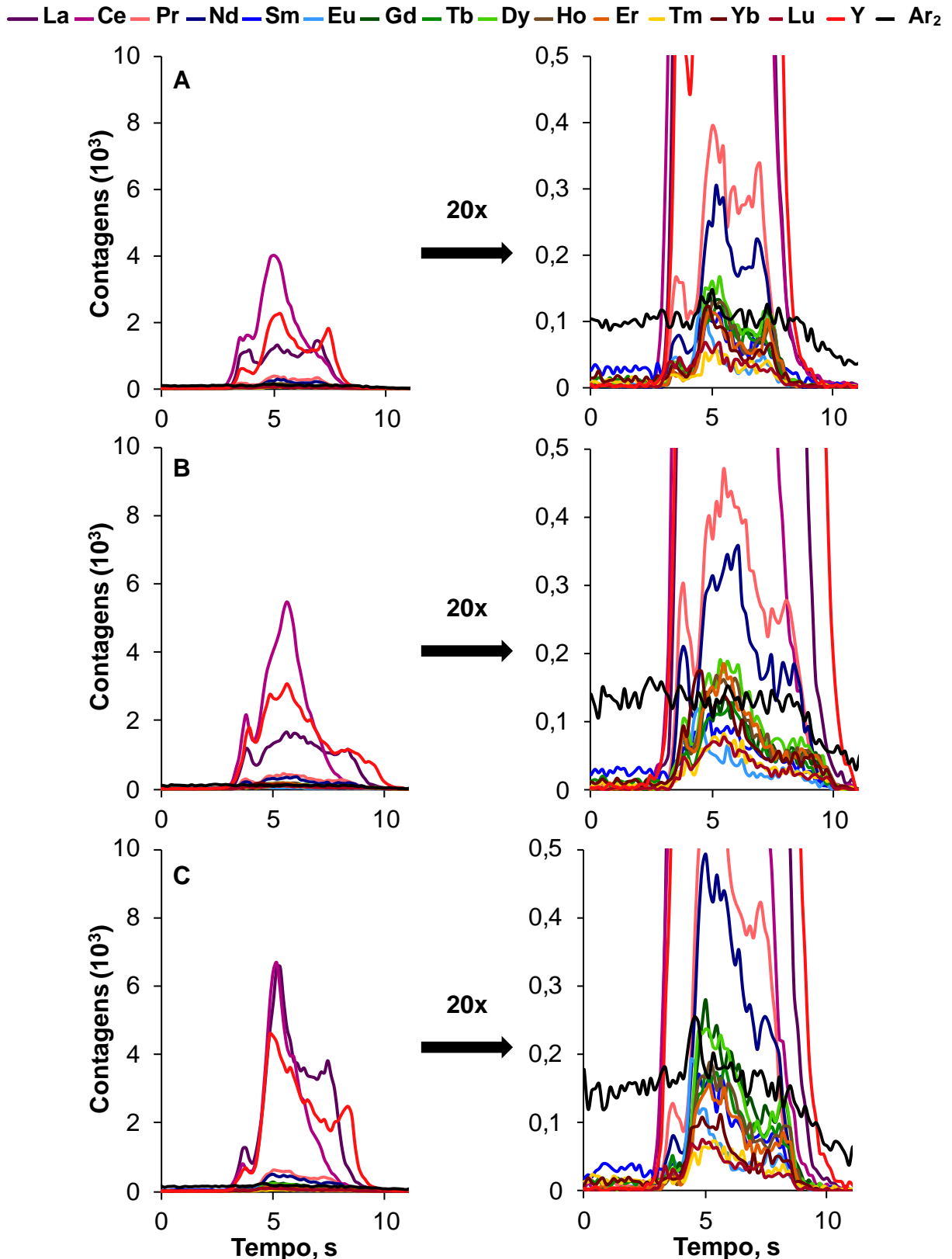


**Figura 32.** Perfil dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* e de gás carreador de 0,50;0,50 L min<sup>-1</sup> (D), 0,55;0,55 L min<sup>-1</sup> (E) e 0,60;0,60 L min<sup>-1</sup> (F), respectivamente. No lado direito, os sinais para os REE estão ampliados vinte vezes. Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

No caso do estudo do efeito da vazão dos gases *bypass* e carreador para a amostra de petróleo, na vazão total de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$  (gás *bypass* e gás carreador) foi obtida maior intensidade dos sinais dos REE (exceto para Y) em relação às demais condições avaliadas. Em vazões superiores a  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , uma redução na intensidade foi observada, que pode estar relacionada com as mudanças das condições do plasma causadas pelo aumento da vazão do gás *bypass* e gás carreador. Cabe destacar ainda que os mesmos efeitos causados pelo aumento da vazão total dos gases sobre os sinais dos REE para a solução de referência aquosa (oscilação do sinal de  $\text{Ar}_2$  e estreitamento dos sinais de REE) também foram notados para a amostra de petróleo. Porém, para a amostra de petróleo esse efeito foi verificado em vazão menor de gás *bypass* ( $0,45 \text{ L min}^{-1}$ ) e de gás carreador ( $0,45 \text{ L min}^{-1}$ ) em relação à solução de referência aquosa. Então, em vazões menores e maiores que  $0,80 \text{ L min}^{-1}$  (soma da vazão do gás *bypass* e do gás carreador) as intensidades dos sinais para os REE foram inferiores, assim, foi escolhida a vazão total de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$  para a amostra de petróleo.

As amostras de RAT e RV apresentaram comportamento similar a solução de referência aquosa; a intensidade dos sinais para os REE aumentou em função do aumento da vazão total dos gases em até  $1,00 \text{ L min}^{-1}$ . Entretanto, utilizando  $0,90$  e  $1,00 \text{ L min}^{-1}$  de vazão total dos gases foram observados valores de RSD maiores em relação à vazão total de  $0,80 \text{ L min}^{-1}$ , uma vez que nessas vazões maiores, mudanças nas características do plasma foram notadas a partir da oscilação do sinal de  $\text{Ar}_2$ , bem como dos sinais dos analitos. Dessa forma, a condição mais adequada para as amostras de RAT e RV, também foi a vazão de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$  para o gás *bypass* e  $0,40 \text{ L min}^{-1}$  para o gás carreador.

Na Figura 33 está apresentado o perfil dos sinais dos REE para as amostras de petróleo, RAT e RV, utilizando a vazão de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$  para ambos os gases (*bypass* e carreador), a qual foi a condição estabelecida para os próximos experimentos.

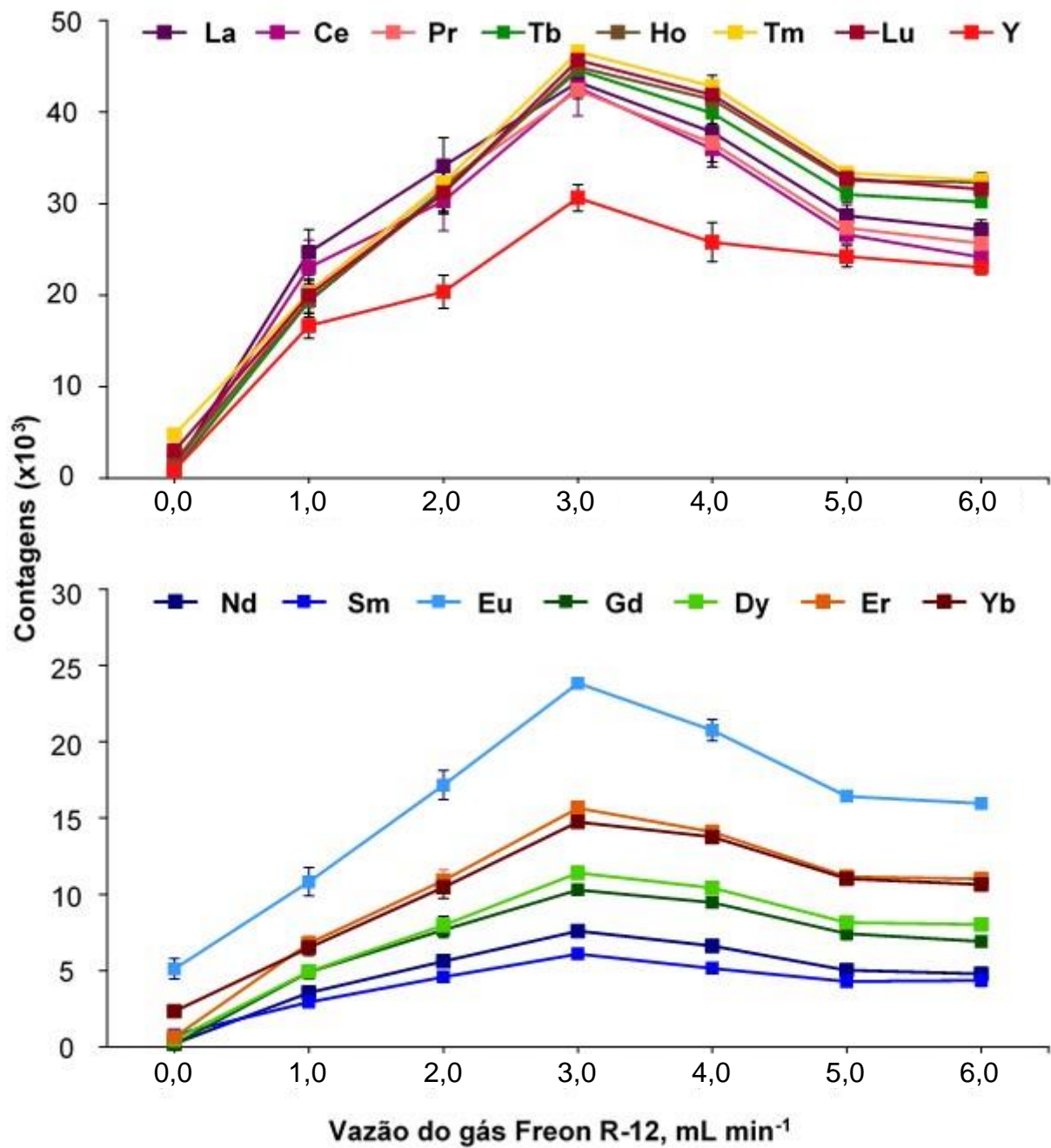


**Figura 33.** Perfil dos sinais dos REE para a amostra de (A) Petróleo-A (4,337 mg), (B) RAT-E (4,592 mg) e (C) RV-G (4,789 mg) por ETV-ICP-MS, utilizando vazão de gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup> e de gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>. No lado direito, os sinais dos REE estão ampliados vinte vezes. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; e Freon R-12 de 3,0 mL min<sup>-1</sup>.

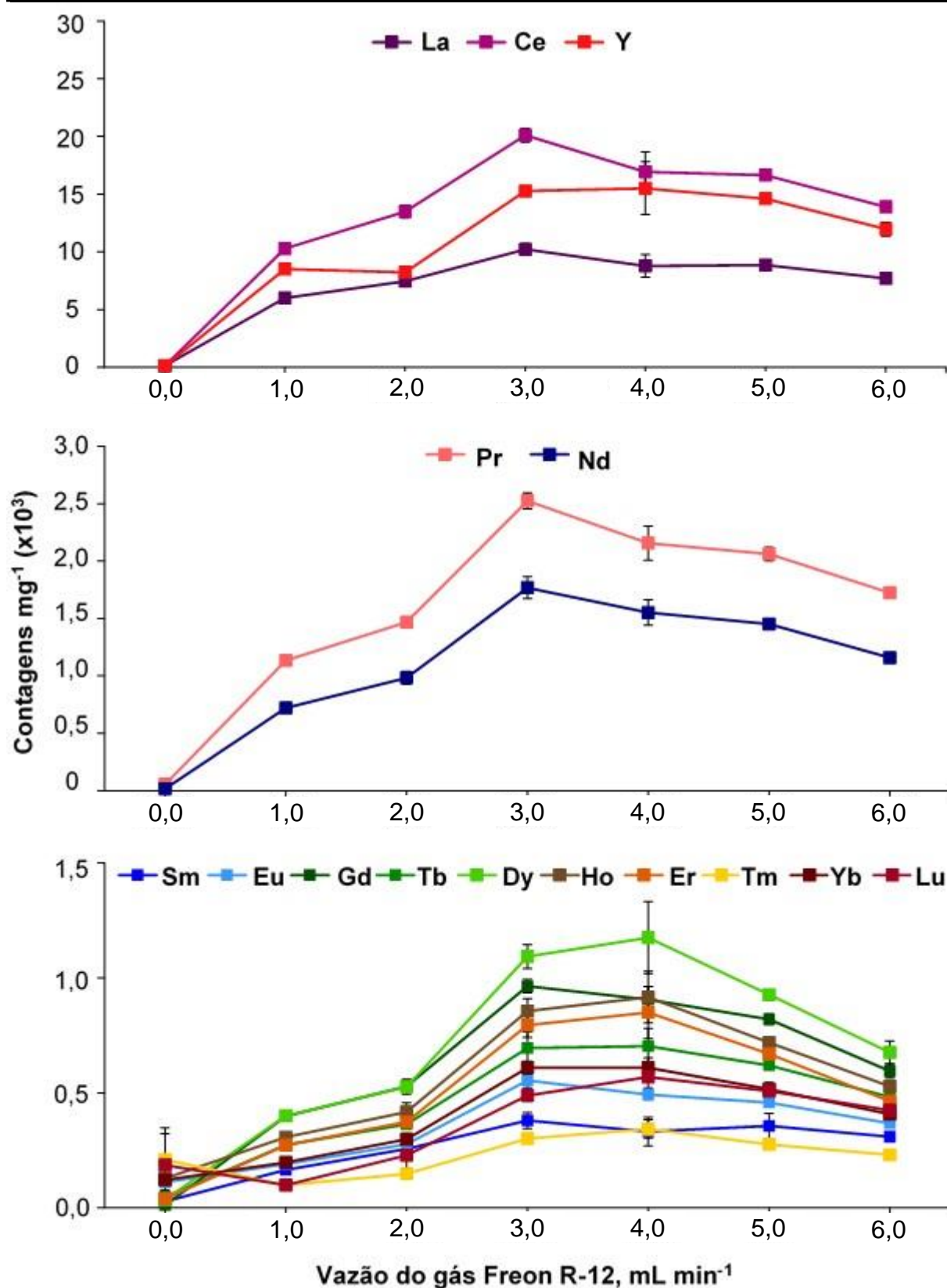


#### 4.7 Avaliação da vazão do gás modificador halogenado - Freon R-12

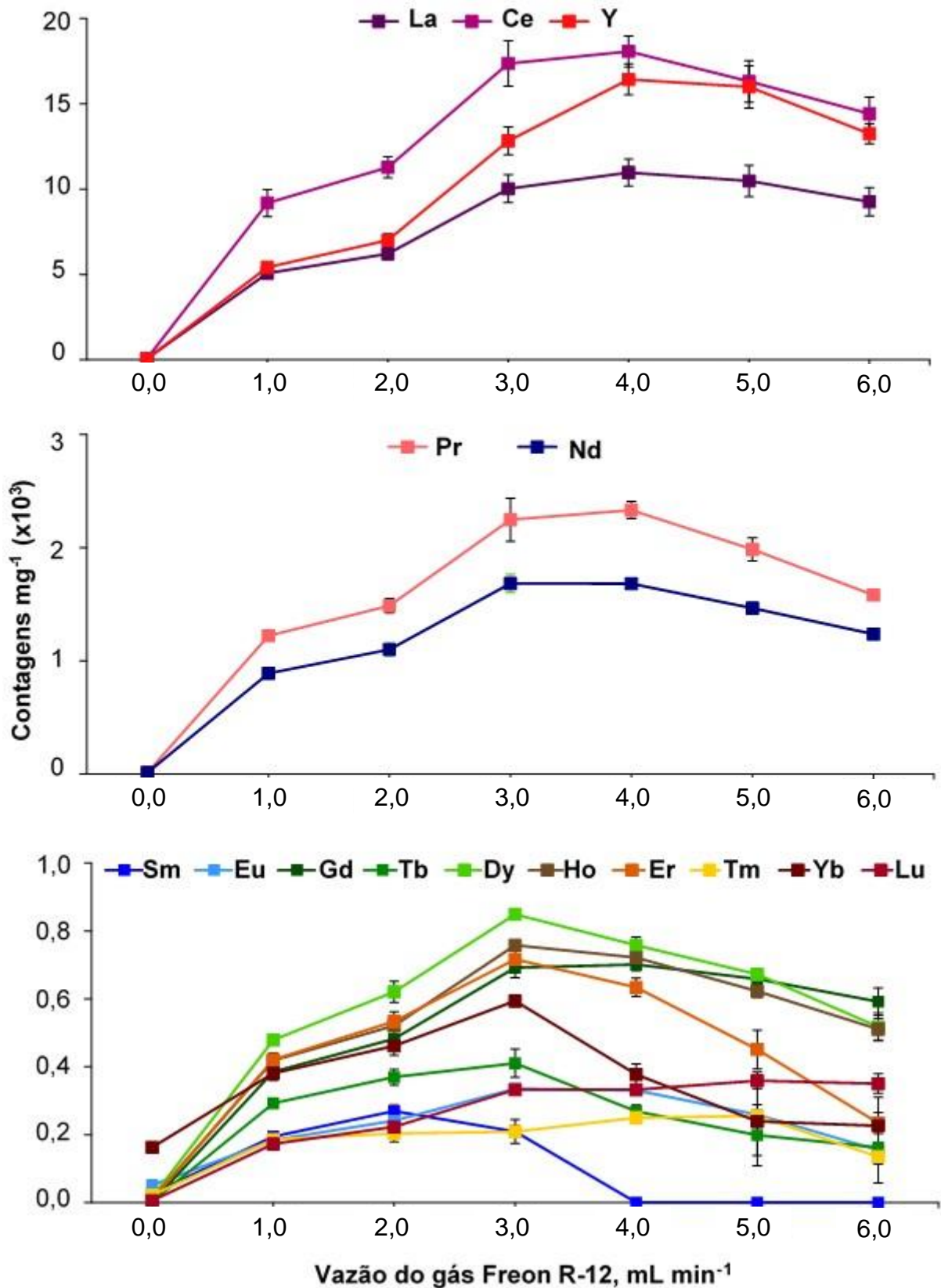
Considerando que o uso do modificador halogenado ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , Freon R-12) é de extrema importância para a vaporização dos REE no sistema de ETV, foi feita a avaliação do efeito da vazão desse modificador sobre a intensidade dos sinais dos REE para a solução de referência aquosa e para as amostras de petróleo, RAT e RV. Nesse estudo, vazões entre 1,0 e 6,0  $\text{mL min}^{-1}$  de Freon R-12 foram investigadas, utilizando-se as condições previamente otimizadas do programa de aquecimento (700 °C de pirólise e 2200 °C de vaporização) e vazão do gás *bypass* e gás carreador (0,40  $\text{L min}^{-1}$  para ambos). Nas Figuras 34, 35, 36 e 37 estão apresentados os resultados obtidos a partir desse estudo para a solução de referência aquosa, amostra de Petróleo-A, RAT-E e RV-G, respectivamente.



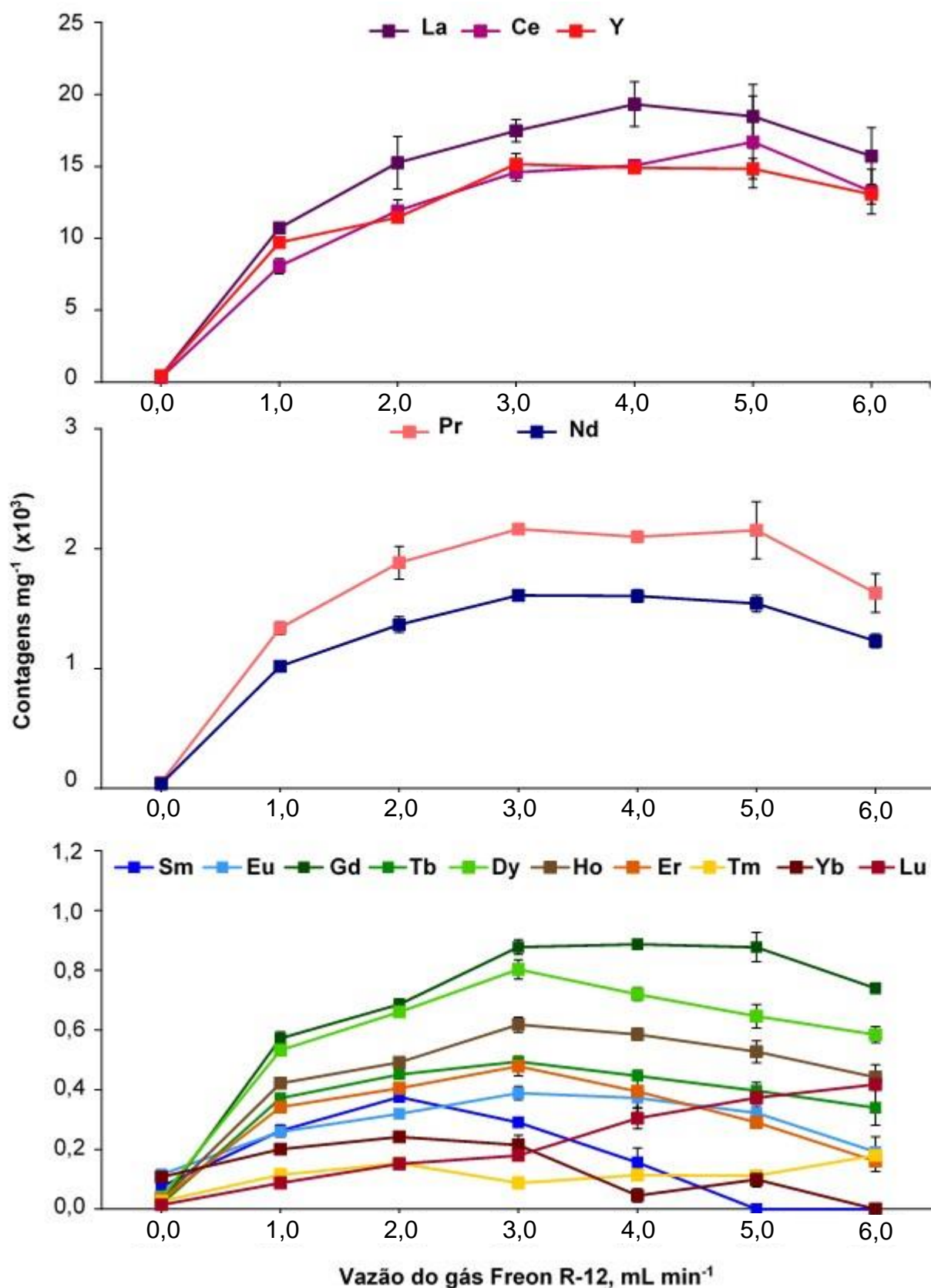
**Figura 34.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE (25 pg) para a solução de referência aquosa por ETV-ICP-MS ( $n = 3$ ). Condições: 6 mg de ácido cítrico; temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40  $\text{L min}^{-1}$ ; e gás carreador de 0,40  $\text{L min}^{-1}$ .



**Figura 35.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de Petróleo-A (2 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>.



**Figura 36.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT-E (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>.



**Figura 37.** Efeito da vazão do gás Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RV-G (3 - 4 mg) por ETV-ICP-MS (n = 3). Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>.

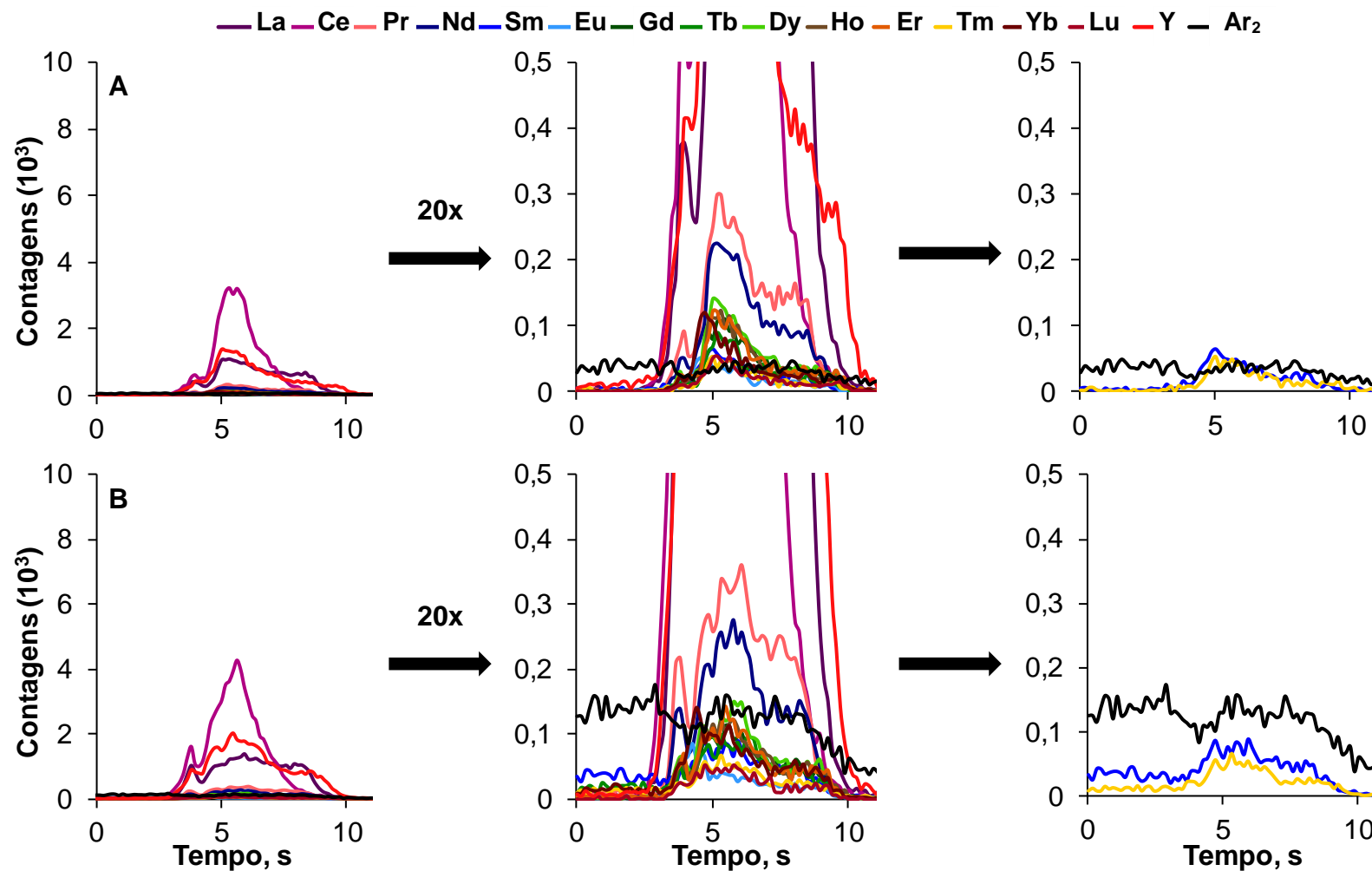
No caso da solução de referência aquosa foi possível observar um comportamento similar entre os REE em função da vazão de Freon R-12. O aumento da vazão de Freon R-12 promoveu o aumento da intensidade dos sinais para todos os analitos até  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Quando a vazão de Freon R-12 foi aumentada de  $1,0$  para  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , a intensidade dos sinais dos REE dobrou. Por outro lado, quando foram empregadas vazões superiores a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , a intensidade dos sinais dos REE diminuiu. Isso pode ser observado na Figura 34, na qual a intensidade dos sinais para os REE reduziu cerca de 24 a 43%, sendo que, essa redução foi mais acentuada para o Ce (43%). Esse efeito pode estar relacionado com o aumento das espécies halogenadas que alcançam o plasma na etapa de vaporização, alterando as características do plasma e, conseqüentemente, diminuindo a capacidade de ionização dos REE. Assim, a vazão de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  de Freon R-12 foi mais apropriada para promover a vaporização dos REE a partir da solução de referência aquosa.

Para a amostra de petróleo, também foi observado aumento da intensidade dos sinais dos REE com o aumento da vazão de Freon R-12 até  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  para La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, e até  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  para os demais analitos. Porém, na vazão de  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ , foram obtidos valores de RSD de até 19% (Sm). Ademais, salienta-se que o aumento da intensidade dos sinais foi diferente entre os REE para a amostra de petróleo. Com o aumento da vazão de Freon R-12 de  $1,0$  para  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi verificado aumento da intensidade dos sinais entre 80 e 398%. Os analitos que apresentaram maior porcentagem de aumento foram Er (191%), Eu (191%), Lu (398%), Tm (207%) e Yb (209%). Esse fato pode estar relacionado com a forma que esses analitos estão na amostra e com a facilidade desses reagirem com os radicais halogenados, gerados a partir do Freon R-12 durante o aquecimento, e formarem compostos voláteis, tais como os cloretos que possuem baixas temperaturas de ebulição para os respectivos analitos (Tabela 5). No entanto, para vazões superiores a  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi observada redução da intensidade dos sinais dos REE (Figura 35), provavelmente, devido às mudanças das características do plasma ocasionadas pelo aumento da quantidade de Freon R-12. Dessa forma, a vazão de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi adequada para a amostra de petróleo.

O efeito da vazão de Freon R-12 sobre a intensidade dos sinais dos REE para a amostra de RAT está apresentado na Figura 36 e, pode-se verificar o mesmo comportamento para os REE em relação à solução e amostra de petróleo, exceto

para Tm e Sm. Para Tm, a intensidade foi parecida entre as vazões de 2,0 e 3,0 mL min<sup>-1</sup>, enquanto que, para Sm ocorreu uma redução da intensidade do sinal quando utilizou 3,0 mL min<sup>-1</sup>. Esse fato pode ser explicado pela mudança das características do plasma, que pode ser melhor constatado por meio da Figura 38, na qual estão apresentados os sinais para o Ar<sub>2</sub>, Tm e Sm. Com base nos sinais obtidos (Figura 38) pode ser verificado que houve aumento da linha base para o Tm e Sm na vazão de 3,0 mL min<sup>-1</sup> quando comparado com a vazão de 2,0 mL min<sup>-1</sup>, bem como aumento na intensidade do sinal para o Ar<sub>2</sub>.

Ademais, a mesma inconveniência observada para os sinais de Tm e Sm na amostra de RAT também foi verificada na amostra de RV para esses analitos e para Yb, porém mais pronunciada. Na Figura 37, pode ser verificada a redução da intensidade dos sinais de Tm, Sm e Yb quando foi utilizada a vazão de 3,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12. Essa inconveniência foi observada tanto para a amostra de RAT quanto para a amostra de RV e pode estar associada ao aumento da vazão do Freon R-12 e também ao efeito de matriz. Como mencionado no item 4.2 *Avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual da amostra de petróleo, RAT e RV*, foi obtida variação crescente do resíduo de massa de amostra para petróleo, RAT e RV após a pirólise utilizando a temperatura máxima de 700 °C (isso pode ser observado na ampliação da Figura 5). Assim, esse resíduo é transportado com o analito para o equipamento de ICP-MS na etapa de vaporização, causando mudanças críticas no plasma durante a vaporização da amostra de RAT e, principalmente, da amostra de RV, somado ao aumento da vazão de Freon R-12.



**Figura 38.** Influência da vazão de Freon R-12 no perfil dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS para a amostra de RAT-E, empregando (A) 4,337 mg e 2,0 mL  $\text{min}^{-1}$  de Freon R-12 e (B) 4,592 mg e 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$  de Freon R-12. No lado direito, os sinais dos REE estão ampliados vinte vezes. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão de gás *bypass* de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$  e vazão de gás carreador de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$ .



Cabe destacar ainda que essa interferência causada pelo efeito de matriz de RAT e RV e pelo aumento da vazão de Freon R-12, também influenciou os demais REE. Esse efeito pode ser verificado por meio da comparação do aumento da intensidade dos sinais dos REE entre as amostras de petróleo, RAT e RV com o aumento da vazão de Freon R-12 de 2,0 para 3,0 mL min<sup>-1</sup>. Por exemplo, para o Pr foi obtido aumento na intensidade cerca de 72, 51 e 15% para petróleo, RAT e RV, respectivamente, quando a vazão de Freon R-12 foi de 2,0 para 3,0 mL min<sup>-1</sup>. Assim, o aumento da intensidade dos sinais para os demais REE foi menos pronunciado entre as vazões de 2,0 e 3,0 mL min<sup>-1</sup> para as amostras de RAT e, principalmente, RV, quando comparadas com a amostra de petróleo.

De acordo com os resultados obtidos para a solução de referência aquosa e para as amostras em função do gás modificador, a seleção da vazão do Freon R-12 foi feita baseada na premissa de desenvolver um método que possibilite utilizar as mesmas condições para a determinação dos REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) em amostras de petróleo, RAT ou RV por ETV-ICP-MS. Assim, foi estabelecida a vazão de 2,0 mL min<sup>-1</sup> de Freon R-12 como condição de compromisso para todas as amostras e analitos avaliados neste estudo.

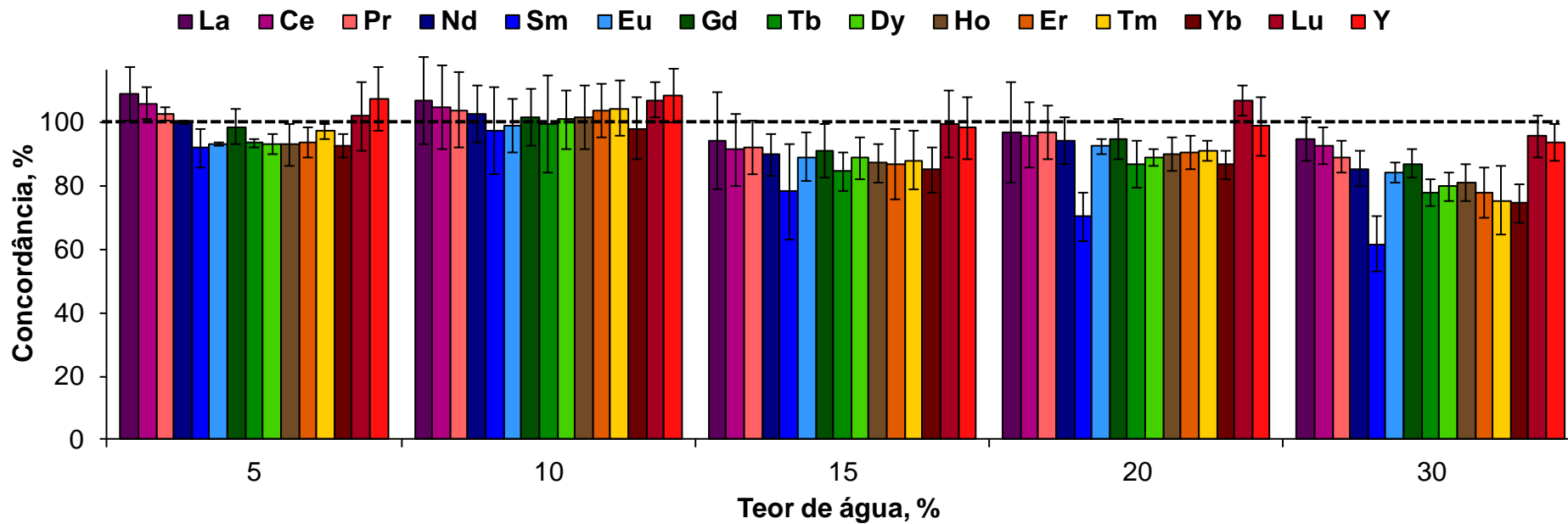
#### **4.8 Influência do teor de água da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS**

Na produção do petróleo ocorre a formação de emulsões estáveis do tipo água em óleo. Esse efeito é mais acentuado em petróleos pesados, extrapesados e asfálticos, que possuem maior concentração de resinas e asfaltenos em relação aos petróleos leves.<sup>19</sup> Assim, para verificar a aplicabilidade do método proposto para amostras de petróleo com água emulsionada foi feito um estudo para avaliar a influência do teor de água na emulsão sintética de petróleo. Dessa forma, emulsões sintéticas contendo teor de água entre 5 e 30% (m/m) foram utilizadas nesse estudo. Para isso, massas de emulsões entre 3 e 5 mg foram pesadas diretamente na plataforma de grafite e submetidas ao programa de aquecimento (temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C), mantendo a vazão de gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup> Speight, J. G., in: J. G. Speight (Ed.) *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. (2001) 25-29.

Para verificar a estabilidade das emulsões sintéticas de petróleo, foi feita a determinação da DTG nas emulsões antes e depois da análise por ETV-ICP-MS. As emulsões sintéticas de petróleo com teor de água de 5, 10, 15, 20 e 30% utilizadas neste estudo apresentaram valores de DTG entre 0,057 e 1,355  $\mu\text{m}$  e após os experimentos, os valores de DTG foram entre 0,089 e 1,175  $\mu\text{m}$ . Assim, foi possível observar que todas as emulsões sintéticas apresentaram estabilidade adequada para a execução do estudo da influência do teor de água sobre a determinação de REE por ICP-MS com introdução da amostra por ETV.

Na Figura 39 estão apresentadas as concordâncias das intensidades dos sinais dos REE obtidas a partir das emulsões com diferentes teores de água (5, 10, 15, 20 e 30%) com relação aquelas obtidas do petróleo original (amostra de Petróleo-A). Destaca-se que, o petróleo original possui 2% (m/m) de água, conforme apresentado na Tabela 4, e essa porcentagem foi considerada no cálculo do teor de água das emulsões sintéticas. Ademais, o teor de água adicionado (3, 8, 13, 18 e 28%) para preparar as emulsões de petróleo foi levado em conta na comparação das intensidades dos sinais dos REE.



**Figura 39.** Avaliação da influência do teor de água (5, 10, 15, 20 e 30% m/m) da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS ( $n = 3$ ). A linha tracejada representa o valor de referência obtido a partir do petróleo original (Petróleo-A) com 2% (m/m) de água. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

Ao comparar os resultados dos REE obtidos a partir da emulsão sintética de petróleo com 5 e 10% de água (Figura 39), concordâncias entre 92 e 109% foram obtidas em relação aqueles resultados do petróleo original. Entretanto, maiores RSDs foram observados para os resultados da emulsão sintética com 10% de água em comparação com os resultados da emulsão sintética com 5% de água. Os resultados dos REE da emulsão sintética com 10% de água, apresentaram RSDs entre 4 e 14%. Enquanto, para as emulsões sintéticas com 15 e 20% de água, foram obtidas concordâncias entre 70 e 107% para a intensidade dos REE em relação aos resultados do petróleo original. Ademais, os resultados apresentaram RSDs entre 2 e 16%. A concordância dos resultados foi ainda menor para aqueles valores obtidos da emulsão sintética de petróleo com 30% de água em comparação com os resultados do petróleo original. Dessa forma, o método proposto foi adequado para determinação de REE em petróleo com até 10% de água emulsionada.

Os baixos valores de concordância dos resultados obtidos das emulsões sintéticas de petróleo a partir de 15% de água podem estar relacionados com a introdução de água no forno do sistema de ETV, sem etapa prévia de secagem. Conforme recomendações do fabricante, antes da introdução no forno de grafite, as soluções de referência aquosa utilizadas na calibração, bem como as amostras contendo água, requerem uma etapa de secagem. Tendo em vista que, o vapor de água condensa no tubo de transferência, causando perdas dos analitos.<sup>11</sup> Porém, o objetivo desse estudo foi verificar a aplicabilidade do método utilizando as mesmas condições para petróleo com baixa quantidade de água (2%). Por esse motivo, não foi avaliada uma etapa prévia de secagem para a introdução da emulsão sintética de petróleo no forno de grafite. Assim, a emulsão sintética de Petróleo-A com 5% de água foi escolhida para avaliar a influência da concentração de NaCl na determinação de REE por ETV-ICP-MS.

#### **4.9 Influência da concentração de NaCl da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS**

O petróleo e a água emulsionada contêm sais e alguns sedimentos inorgânicos. Os sais inorgânicos podem estar na forma de cloretos, sulfatos e

---

<sup>11</sup> Orvini, E., Speziali, M., *Microchemical Journal* 59 (1998) 160-172.

carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio, dentre outras espécies químicas.<sup>19</sup> Entretanto, a concentração de sais em petróleo é, geralmente, determinada na forma de cloreto e expressa como NaCl.<sup>81,100,101</sup> Dessa forma, para verificar se o método proposto pode ser empregado para amostras de petróleo com diferentes características foi feito um estudo para avaliar a influência da concentração de NaCl na emulsão sintética sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS. Nesse sentido, emulsões sintéticas do Petróleo-A foram preparadas com 5% (m/m) de água contendo 10 a 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$  de NaCl. Logo em seguida, foi feita a determinação da DTG nas emulsões sintéticas e essas foram analisadas por ETV-ICP-MS. Após a análise, também foi feita a determinação da DTG para verificar a estabilidade das emulsões.

Para análise das emulsões sintéticas de Petróleo-A (10, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 e 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$  de NaCl em 5% de água) por ETV-ICP-MS, massas entre 3 e 5 mg foram pesadas na plataforma de grafite e inseridas no forno, utilizando temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C, vazão de gás *bypass* de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$ ; gás carreador de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$  e Freon R-12 de 2,0 mL  $\text{min}^{-1}$ . Os resultados obtidos para as emulsões sintéticas de Petróleo-A com diferentes concentrações de NaCl foram comparados com aqueles obtidos para a emulsão sintética sem a adição de NaCl. A concordância entre os resultados está mostrada na Figura 40. Cabe destacar que o petróleo original utilizado para preparar as emulsões sintéticas possui baixa concentração de NaCl ( $< 0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e essa concentração não foi considerada na comparação dos resultados.

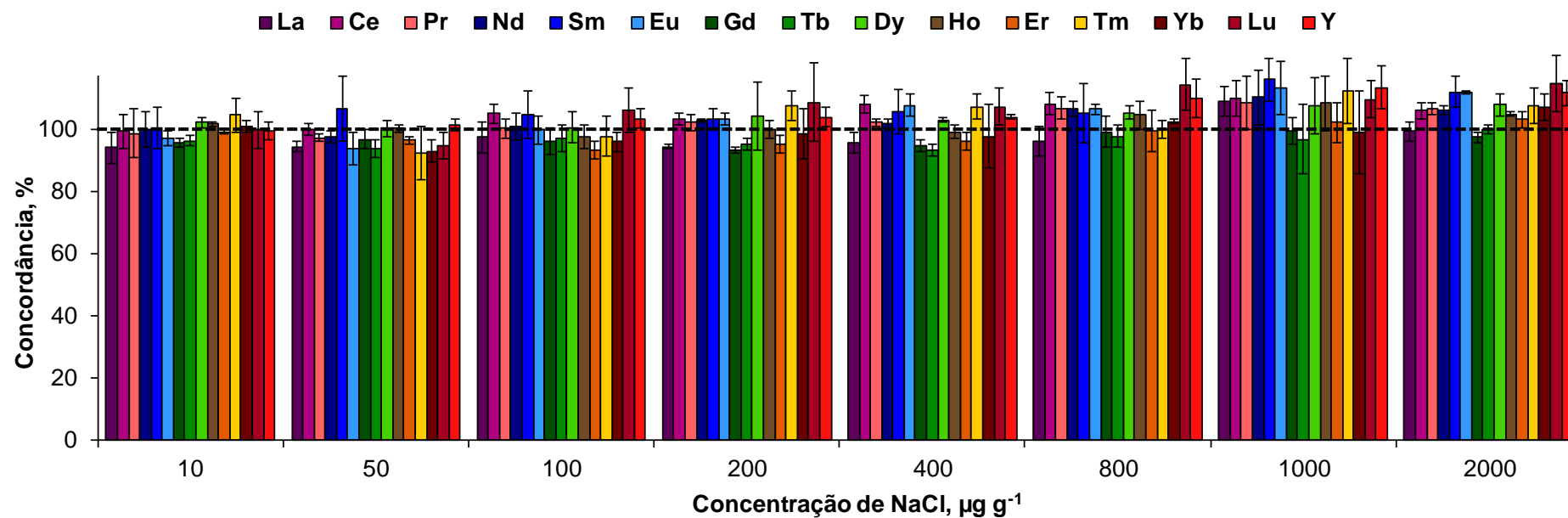
Segundo a determinação da DTG das emulsões sintéticas com diferentes concentrações de NaCl feita antes e depois da análise por ETV-ICP-MS, as mesmas permaneceram estáveis. Visto que, os resultados da DTG antes da análise da emulsão por ETV-ICP-MS foram entre 0,060 e 1,355  $\mu\text{m}$  e depois da análise os valores da DTG foram entre 0,089 e 1,296  $\mu\text{m}$ . Dessa maneira, as emulsões utilizadas foram adequadas para avaliar a influência da concentração de NaCl na determinação de REE em petróleo por ETV-ICP-MS.

<sup>19</sup> Speight, J. G., in: J. G. Speight (Ed.) *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. (2001) 25-29.

<sup>81</sup> Moraes, D. P. *et al.*, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

<sup>100</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99 (2015).

<sup>101</sup> Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-99 (2004).



**Figura 40.** Avaliação da influência da concentração de NaCl (10, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 e 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da emulsão sintética de petróleo, contendo 5% de água, sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS ( $n = 3$ ). A linha tracejada representa o valor de referência obtido a partir da emulsão sintética de petróleo com 5% (m/m) de água e sem a adição de NaCl. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$ ; gás carreador de 0,40 L  $\text{min}^{-1}$ ; Freon R-12 de 2,0 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Como pode ser observado na Figura 40, os resultados obtidos para os REE a partir das emulsões sintéticas de petróleo contendo diferentes concentrações de NaCl (10, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 e 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) apresentaram concordâncias entre 92 e 114% em relação aqueles obtidos para a emulsão sem a adição de NaCl. Ademais, baixos valores de RSD (<13%) foram observados para todos os REE, independente da concentração de NaCl avaliada na emulsão sintética de petróleo. Assim, o método proposto por ETV-ICP-MS pode ser aplicado para petróleo com concentrações de NaCl de até 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Esse resultado pode ser explicado pelo fato que o NaCl é, comumente, empregado como carreador nos métodos analíticos desenvolvidos com o sistema de ETV.<sup>58,73,74,85</sup> Uma vez que, o uso de NaCl melhora a sensibilidade de muitos analitos, inclusive os REE e compensa a diferença de comportamento entre os analitos provenientes de matrizes distintas.<sup>58,85</sup> Nesse sentido, Pinto *et al.*<sup>58</sup> empregaram NaCl para auxiliar no transporte dos REE (Dy, Eu, Sm, Tm e Yb) vaporizados da solução aquosa para o equipamento de ICP-MS. Com o emprego de NaCl foi possível determinar os REE em amostras geológicas, utilizando calibração externa com solução aquosa. Cabe destacar ainda, nesse estudo, quantidades de até 50  $\mu\text{g}$  de NaCl foram utilizadas sem causar supressão na intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS. Além disso, os íons de cloreto não influenciam na intensidade dos sinais dos analitos, uma vez que esses são eliminados durante a etapa de pirólise em baixa temperatura (300 °C).<sup>102</sup>

Dessa forma, a quantidade de NaCl introduzida no sistema de ETV a partir da emulsão sintética de petróleo foi correlacionada com a concentração máxima de NaCl (50  $\mu\text{g}$ ), que pode ser utilizada sem causar interferência, conforme o trabalho desenvolvido por Pinto *et al.*<sup>58</sup>. Assim, constatou-se que mesmo utilizando 20 mg da emulsão sintética de petróleo contendo 2000  $\mu\text{g g}^{-1}$  de NaCl, essa quantidade de NaCl não foi suficiente para causar interferência na determinação de REE por ETV-ICP-MS e foi inferior a 50  $\mu\text{g}$  de NaCl. Além disso, nesse estudo foram utilizadas massas entre 3 e 5 mg de emulsão sintética de petróleo e dessa forma foram introduzidas no equipamento de ETV quantidades entre 0,03 e 10  $\mu\text{g}$  de NaCl.

<sup>58</sup> Pinto, F. G. *et al.*, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959

<sup>73</sup> Dias, L. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>74</sup> Maia, S. M. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>85</sup> Grégoire, D. C., Sturgeon, R. E., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.

<sup>102</sup> Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., *Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut* 19 (1998) 80-88.

#### 4.10 Avaliação da faixa linear de calibração para os REE

Com base nas condições estabelecidas para o programa de aquecimento (Tabela 6), vazão de gás *bypass* ( $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ), gás carreador ( $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ) e Freon R-12 ( $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), bem como a quantidade de massa de ácido cítrico utilizada com a solução de referência aquosa, foi feita a avaliação da faixa linear de calibração do equipamento de ICP-MS com introdução da solução (analitos) por ETV. Para isso, massas dos REE entre  $0,5 \text{ pg}$  e  $50000 \text{ pg}$  (a partir de alíquotas de  $10 \text{ }\mu\text{L}$  de solução de referência em  $\text{HNO}_3$  5%) foram adicionadas com  $6 \text{ mg}$  de ácido cítrico (a partir de  $10 \text{ }\mu\text{L}$  da solução em  $\text{H}_2\text{O}$ ) diretamente na plataforma de grafite e após a etapa de secagem das soluções, a mesma foi inserida no forno de grafite.

Considerando que os REE estão em baixas concentrações nas amostras de petróleo, RAT e RV, no primeiro momento foi estudada a menor faixa possível para a calibração do equipamento. Assim, a faixa linear obtida para Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, e Lu foi entre  $0,5$  e  $100 \text{ pg}$ , para Nd, Ho, Sm, Yb foi entre  $2,5$  e  $100 \text{ pg}$  e para La, Ce e Y entre  $10$  e  $500 \text{ pg}$ . O coeficiente de correlação linear da curva de calibração foi melhor do que  $0,999$  para todos os analitos. No segundo momento, foi avaliada outra faixa de calibração (de  $100$  até  $50000 \text{ pg}$ ) para a determinação de REE em concentrações maiores. A partir dessa avaliação, foi possível obter uma faixa linear para os REE compreendida entre  $100$  e  $10000 \text{ pg}$ , com coeficiente de correlação linear da curva de calibração melhor que  $0,999$  para Y, La, Ce, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e melhor que  $0,99$  para os demais REE.

Cabe destacar ainda que, durante a avaliação da linearidade foi feita a leitura do branco ( $10 \text{ }\mu\text{L}$  de solução sem os REE em  $\text{HNO}_3$  5% e  $10 \text{ }\mu\text{L}$  da solução de ácido cítrico em  $\text{H}_2\text{O}$ ) após a leitura de cada solução de referência aquosa contendo os REE para verificar a possibilidade de efeito de memória. As intensidades obtidas para todos os brancos na faixa linear de calibração apresentaram valores menores que aqueles obtidos nos primeiros pontos da curva de calibração ( $0,5 \text{ pg}$ ,  $2,5 \text{ pg}$  ou  $10 \text{ pg}$ ). Assim, não foi observado efeito de memória para os REE a partir da solução de referência aquosa, mesmo utilizando elevada quantidade de analitos ( $10000 \text{ pg}$  de REE).



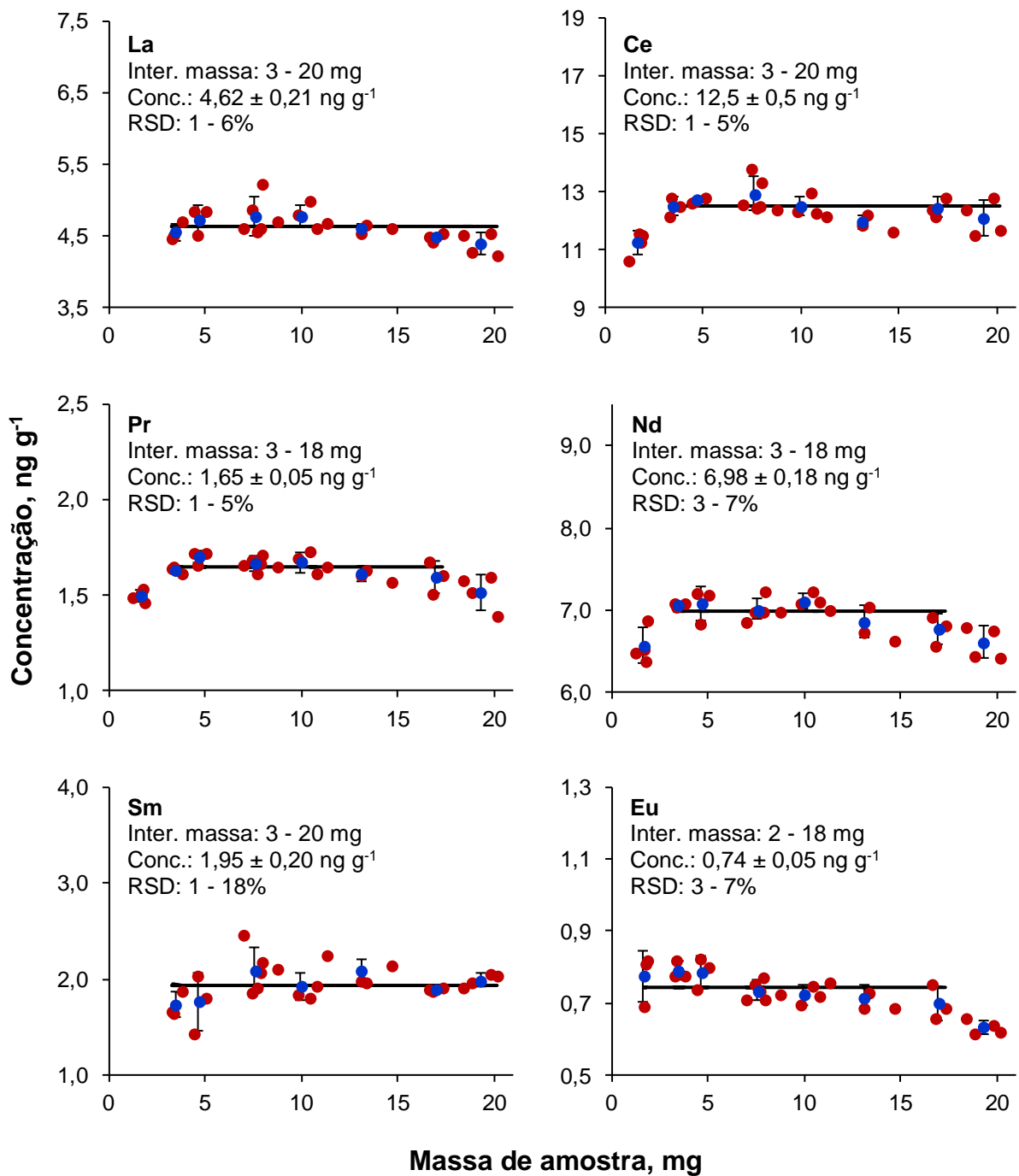
#### 4.11 Avaliação da influência da massa de amostra de petróleo, RAT e RV para a determinação de REE por ETV-ICP-MS

A massa de amostra introduzida no sistema de ETV é um parâmetro importante a ser avaliado para assegurar resultados exatos. De acordo com trabalhos publicados na literatura envolvendo a determinação de metais e de REE por ETV-ICP-MS, a massa de amostra pode aumentar ou diminuir a intensidade dos sinais dos analitos em razão dos efeitos de transporte que ocorrem no sistema de ETV e de mudanças nas características do plasma.<sup>48,75</sup>

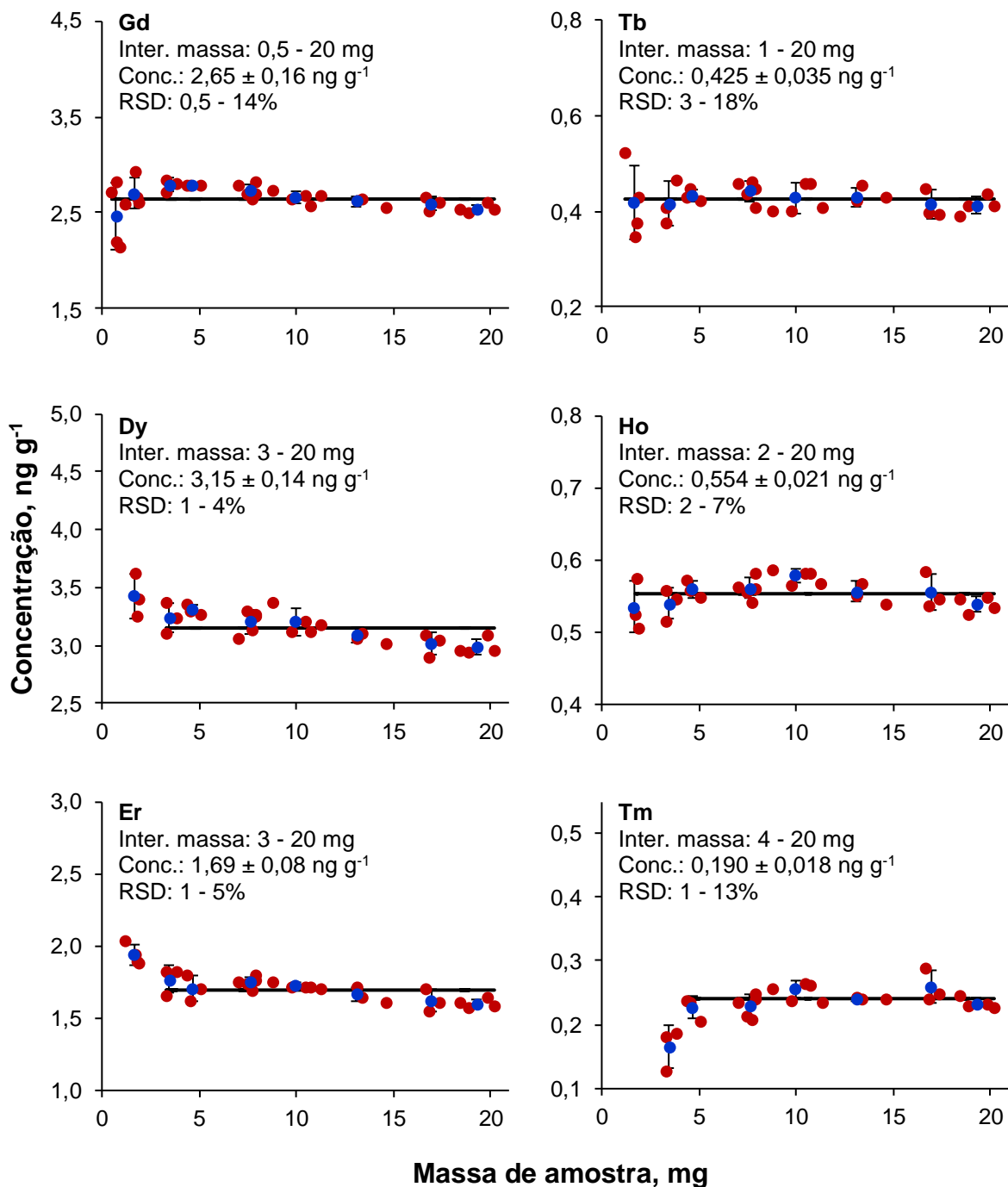
Para avaliar a influência da massa de amostra de petróleo (Petróleo-A) na determinação de REE por ETV-ICP-MS foram pesadas massas no intervalo de 0,5 e 20 mg. Esse intervalo de massa de amostra foi estabelecido para obter valores dentro da faixa linear de calibração e sem interferência de matriz. A calibração foi feita com solução de referência aquosa contendo os REE na faixa de 0,5 pg a 500 pg. Os resultados obtidos em concentração dos REE em função da massa de amostra estão apresentados nas Figuras 41, 42 e 43. Os resultados individuais da concentração dos REE obtidos para cada massa de amostra analisada foram agrupados em pequenos intervalos de massa (0,5 a 0,9; 1,0 a 2,0; 3,0 a 3,9; 4,0 a 5,0; 7,0 a 7,9; 8,0 a 10; 11 a 15; 16 a 17 e 18 a 20 mg). A partir disso foi obtida a concentração média para cada intervalo de massa. As concentrações médias dos REE foram comparadas estatisticamente entre si e aquelas que apresentaram diferença significativa, não foram consideradas no intervalo de massa. Após estabelecer o intervalo de massa adequado para a determinação dos analitos, foi obtida a concentração média desse intervalo utilizando os resultados individuais. Essa concentração média do intervalo de massa está representada nos gráficos na forma de uma linha horizontal e numericamente. Também estão representados numericamente os valores de RSD das concentrações médias obtidas a partir dos pequenos intervalos de massas de amostra.

<sup>48</sup> Grégoire, D. C., in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier (2000) 347-444.

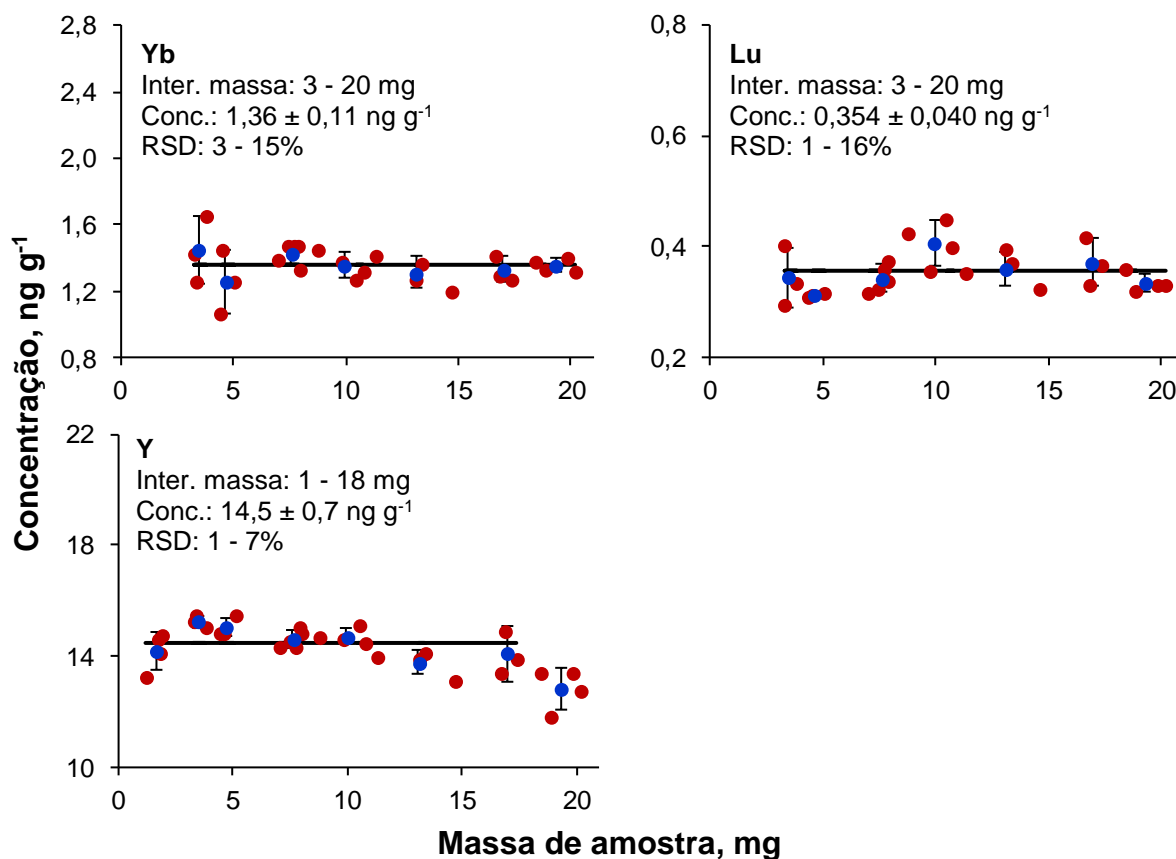
<sup>75</sup> Grégoire, D. C. *et al.*, *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.



**Figura 41.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. ( ● ) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. ( ● ) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. ( — ) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 42.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

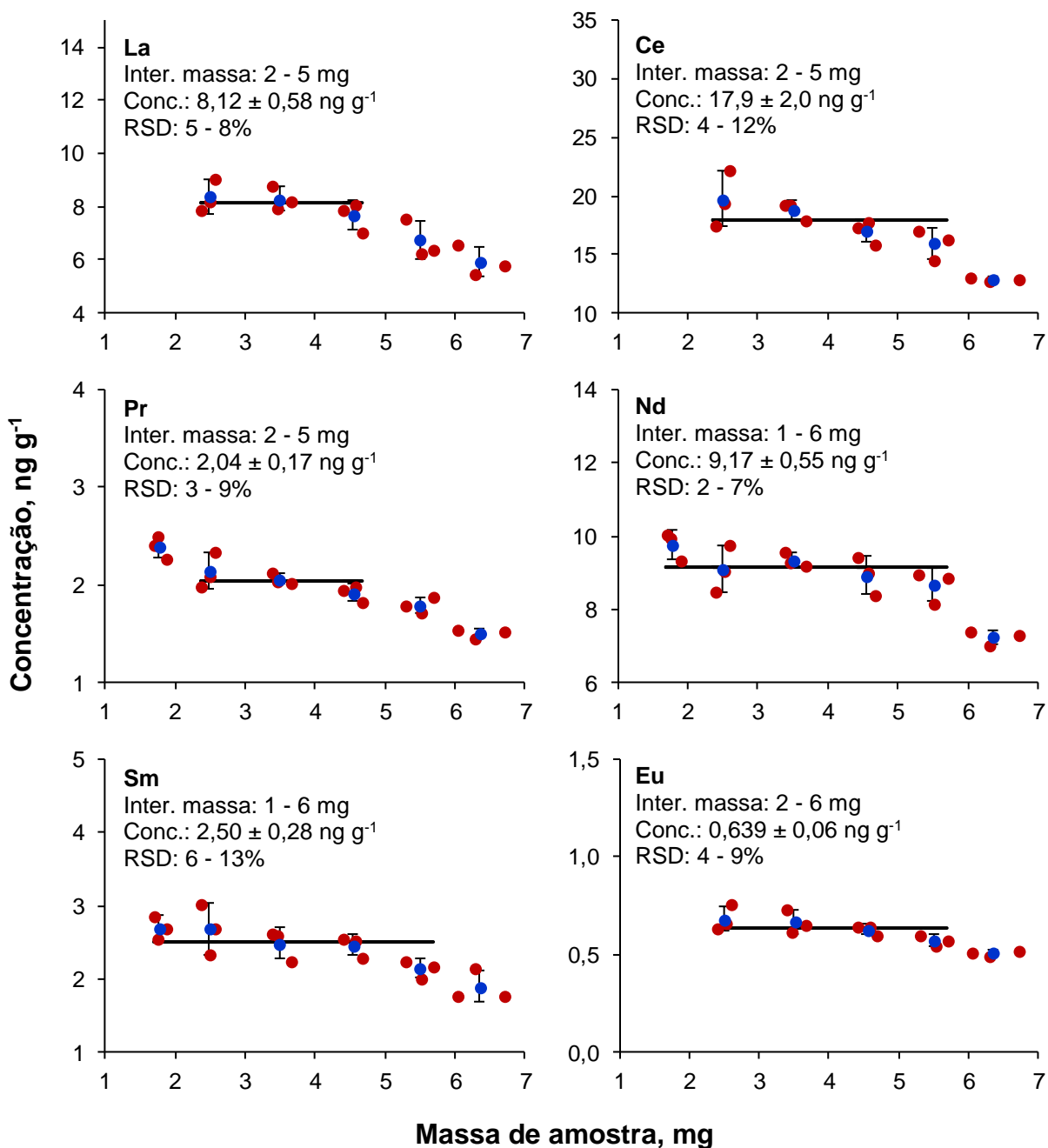


**Figura 43.** Influência da massa de amostra de Petróleo-A utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

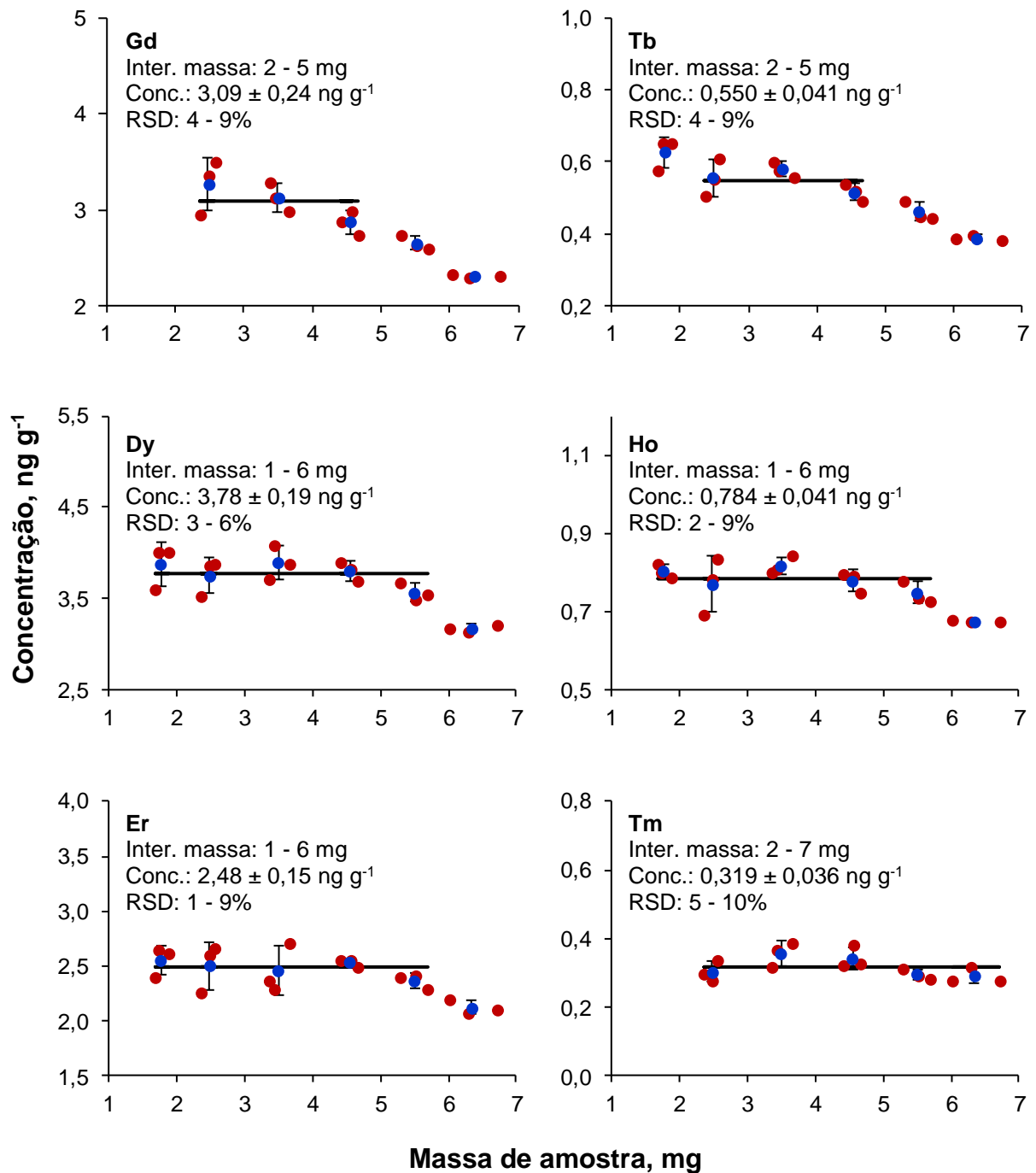
Conforme os resultados apresentados nas Figuras 41, 42 e 43, pode ser observado que após a comparação entre as concentrações obtidas a partir dos seguintes intervalos de massa de petróleo: 3 a 20 mg para La, Ce, Sm, Dy, Er, Yb e Lu, 3 a 18 mg para Pr e Nd, 2 a 18 mg para Eu, 0,5 a 20 mg para Gd, 1 a 20 mg para Tb, 2 a 20 mg para Ho, 4 a 20 mg para Tm e 1 a 18 mg para Y, foram consideradas estatisticamente semelhantes (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Para esses intervalos de massa, as concentrações médias (obtidas a partir de pequenos intervalos) apresentaram valores de RSD entre 0,5 e 18%.

O mesmo tratamento de dados feito para a amostra de petróleo, foi aplicado para a amostra de RAT, porém utilizando um intervalo menor de massa de amostra, o qual foi dividido em pequenos intervalos (1,0 a 1,9; 2,0 a 2,9; 3,0 a 3,9; 4,0 a 4,9;

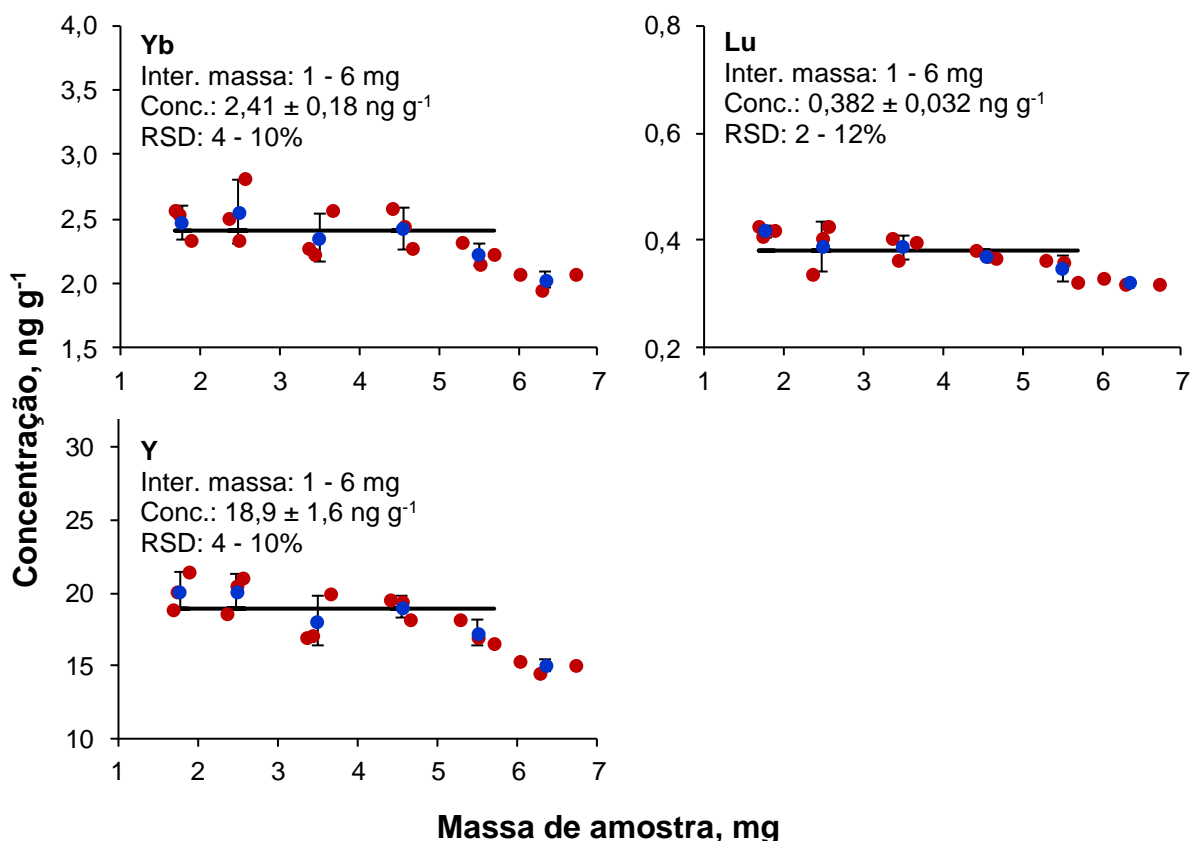
5,0 a 5,9 e 6,0 a 7,0 mg). Os resultados da concentração dos REE em função da massa de amostra de RAT-E estão apresentados nas Figuras 44, 45 e 46.



**Figura 44.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 45.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  e vaporização de  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; vazão do gás *bypass* de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ; gás carreador de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ; e Freon R-12 de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

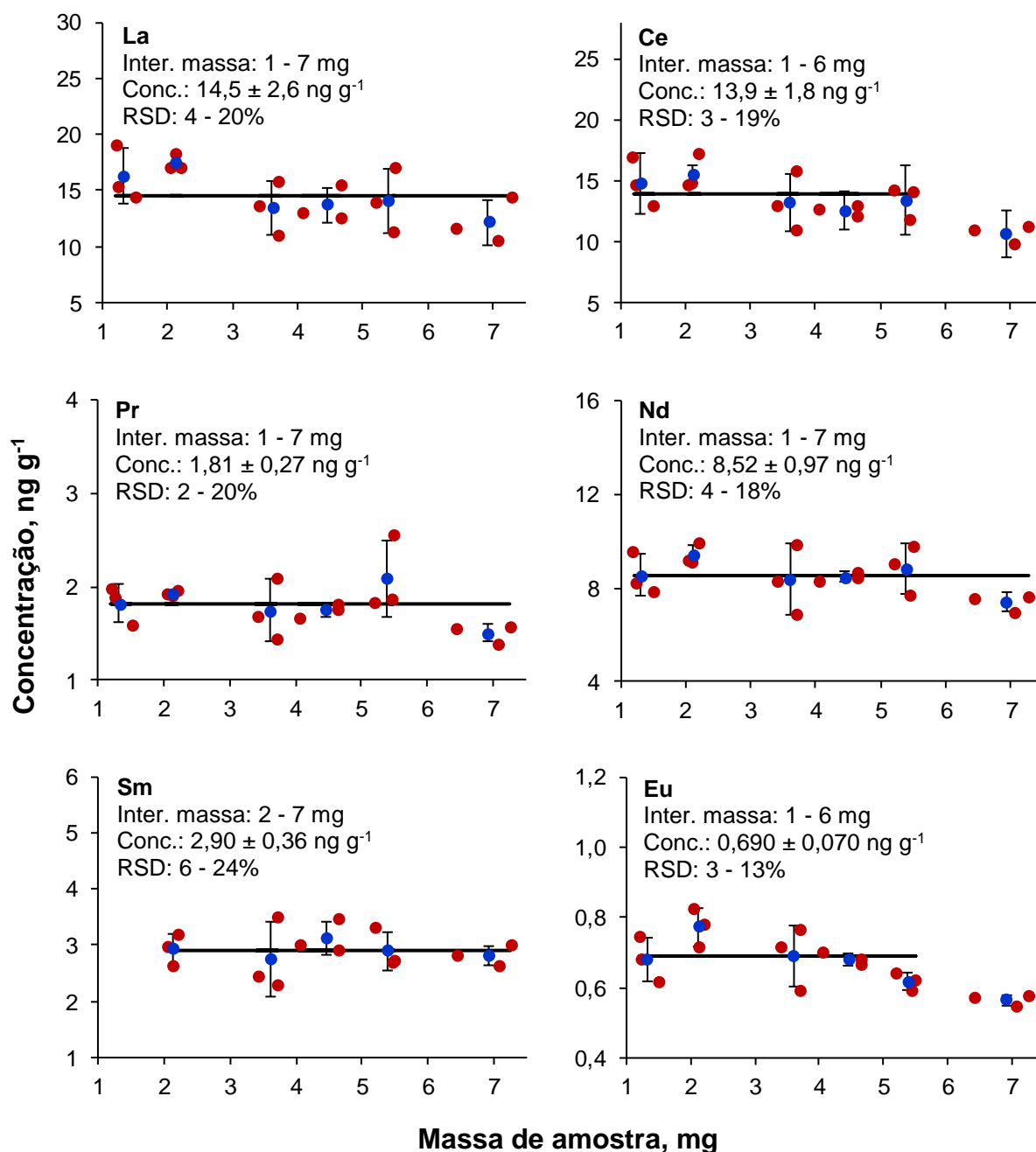


**Figura 46.** Influência da massa de amostra de RAT-E utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado nas Figuras 44 a 46, as concentrações obtidas nos intervalos de massa de amostra que seguem: 2 a 5 mg para La, Ce, Pr, Gd e Tb, 1 a 6 mg para Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e Y, 2 a 6 mg para Eu e 2 a 7 mg para Tm, foram consideradas estatisticamente semelhantes (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Para esses intervalos de massa, as concentrações médias (obtidas a partir de pequenos intervalos) apresentaram RSDs entre 1 e 13%.

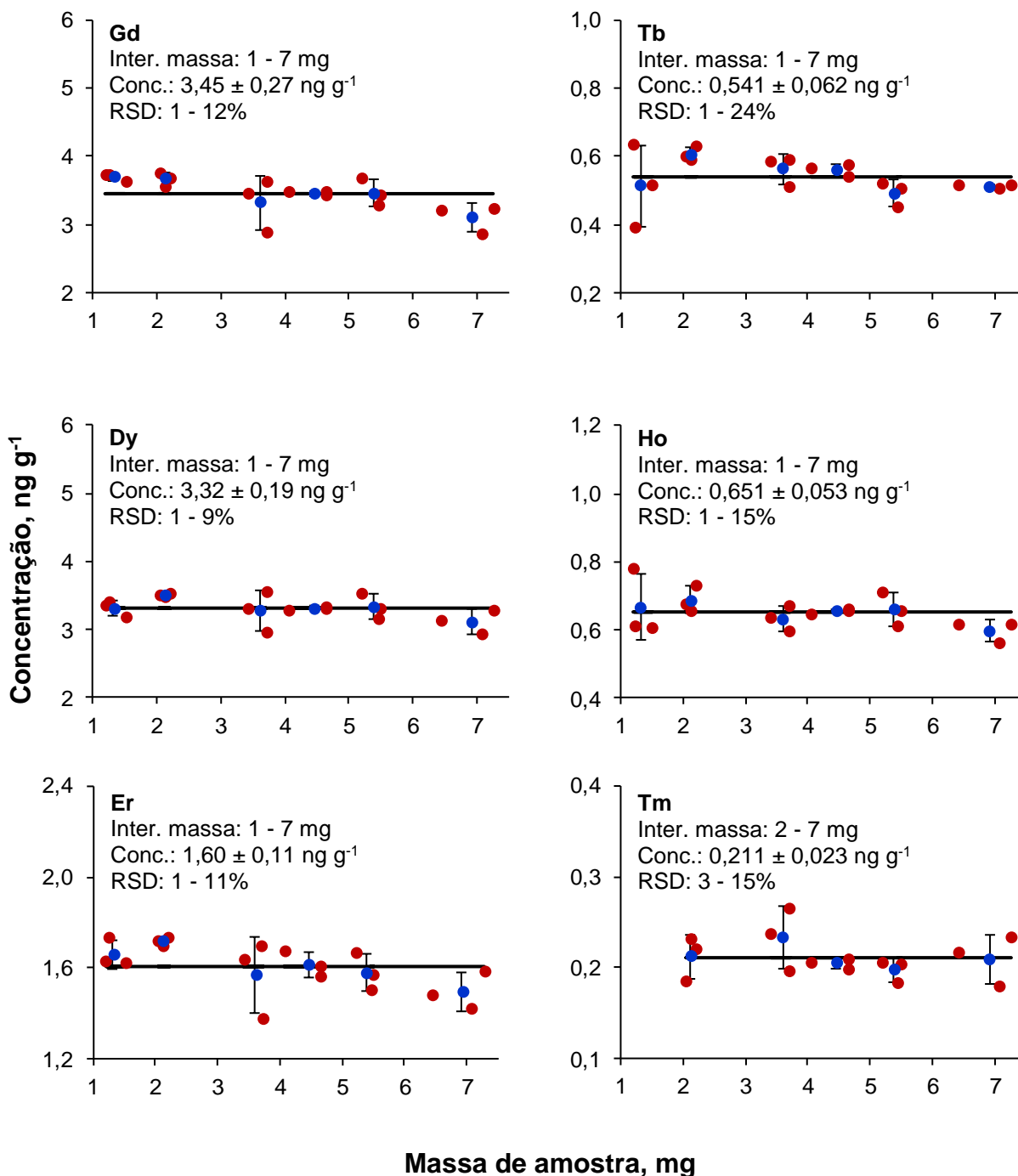
O estudo da influência da massa de amostra também foi feito para a amostra de RV, aplicando o mesmo tratamento de dados feito para as amostras de petróleo e RAT. Nesse estudo, os seguintes intervalos de massas foram empregados: 1,0 a 1,9; 2,0 a 2,9; 3,0 a 3,9; 4,0 a 4,9; 5,0 a 5,9 e 6,0 a 7,0 mg. Os resultados obtidos em

concentração para cada analito em função da massa de RV-G estão apresentados nas Figuras 47, 48 e 49.

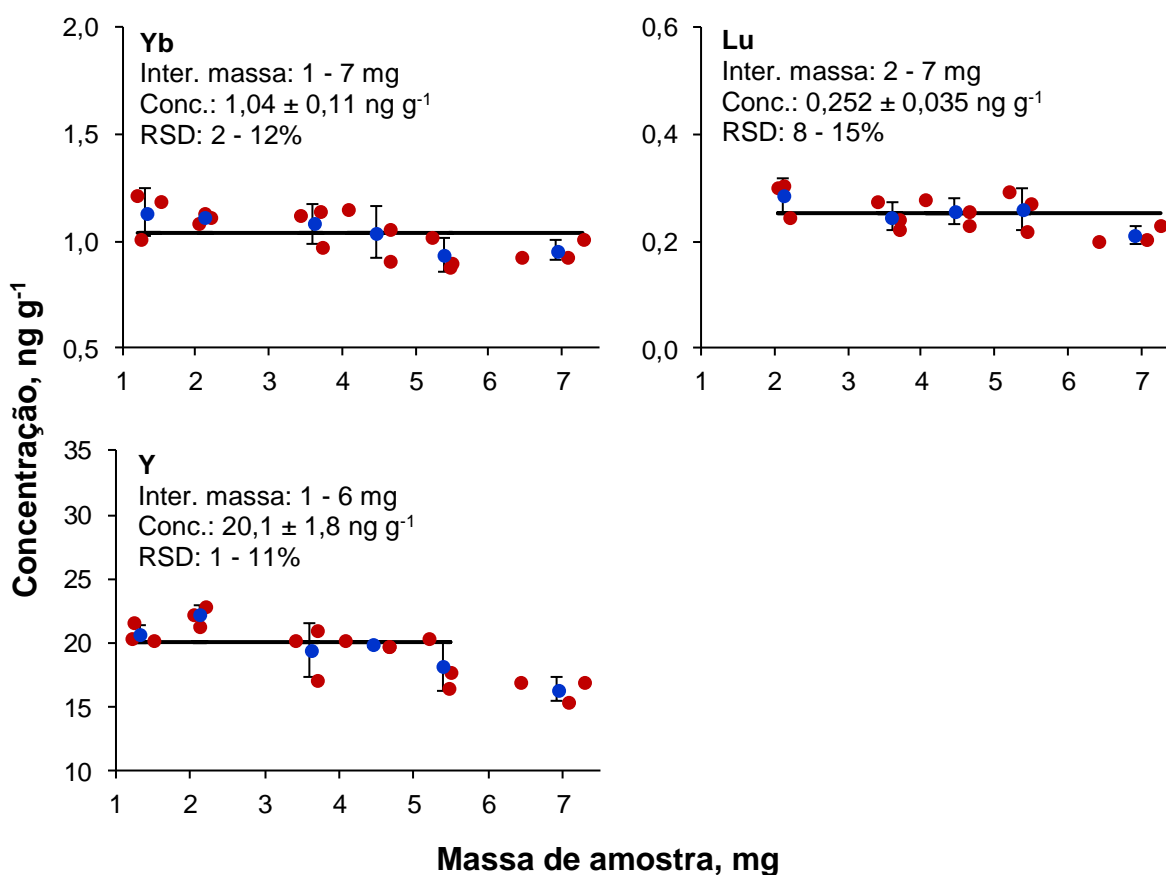


**Figura 47.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  e vaporização de  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; vazão do gás *bypass* de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ; gás carreador de  $0,40 \text{ L min}^{-1}$ ; e Freon R-12 de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .





**Figura 48.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) por ETV-ICP-MS. (●) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (●) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 49.** Influência da massa de amostra de RV-G utilizada para a determinação de REE (Yb, Lu e Y) por ETV-ICP-MS. (•) Resultado individual da concentração dos REE para cada massa de amostra. (•) Resultado da concentração média dos REE para cada intervalo de massa de amostra. (—) Resultado da concentração média dos REE obtido a partir do intervalo de massa adequado para a análise. Condições: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>; gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup>; e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

Conforme os resultados mostrados nas Figuras 47, 48 e 49 foi possível avaliar o intervalo de massa de amostra de RV que pode ser empregado sem causar interferência na determinação de REE por ETV-ICP-MS. A comparação entre as concentrações obtidas a partir dos seguintes intervalos: 1 a 7 mg para La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb, 1 a 6 mg para Ce, Eu e Y e 2 a 7 mg para Sm, Tm, Lu, foram consideradas estatisticamente semelhantes (ANOVA, com nível de confiança de 95%) para a maioria dos REE. Para os intervalos de massa estabelecidos para os REE, as concentrações médias (obtidas a partir de pequenos intervalos) apresentaram valores de RSD entre 1 e 24%.

De acordo com o estudo de massa de amostra, pode-se concluir que houve maior efeito de matriz para as amostras de RAT e RV, visto que permanece maior quantidade de resíduo na plataforma após a etapa de pirólise em relação à amostra de petróleo. Cabe ressaltar que os resultados obtidos por meio da avaliação do efeito da temperatura de pirólise sobre a massa residual, apresentado na Figura 5 (onde valores crescentes de massa residual foram observados para petróleo, RAT e RV), corroboram com os resultados do estudo de massa. Dessa forma, menor quantidade de massa de RAT e RV comparado ao petróleo pode ser utilizada para a determinação de REE por ETV-ICP-MS. Outro aspecto importante observado entre os resultados do estudo da influência da massa de amostra está relacionado com os RSDs. De modo geral, foram obtidos maiores valores de RSD para as amostras de RAT e RV em relação à amostra de petróleo.

Portanto, podem ser empregadas elevadas massas de amostras (de até 20 mg de petróleo, 6 mg de RAT e 7 mg de RV) para a determinação da maioria dos REE por ETV-ICP-MS. Isso foi possível devido à otimização da etapa de pirólise e o uso de uma válvula de três vias (posicionada entre o sistema de ETV e o tubo de PTFE), que contribuíram para o emprego de massas relativamente elevadas sem causar efeito de matriz e depósitos de carbono na interface do equipamento de ICP-MS. Adicionalmente, o uso de elevadas massas de petróleo, RAT e RV possibilitará menores LOQs, fundamental para a determinação de REE nessas amostras, uma vez que esses elementos estão, na maioria das vezes, em baixas concentrações.

#### **4.12 Determinação de REE em amostras de petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS**

Baseado nas condições estabelecidas durante o desenvolvimento do método de ETV-ICP-MS foi feita a determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y em amostras de petróleo, RAT e RV, utilizando calibração externa com solução de referência aquosa. Devido à baixa concentração dos REE nas amostras analisadas, foi feita a calibração do equipamento na faixa linear entre 0,5 e 500 pg. A aplicabilidade do método proposto foi avaliada para três amostras de petróleo, nomeadas como Petróleo-A, Petróleo-B e Petróleo-C, sendo que as características dessas amostras estão apresentadas na Tabela 4. Também foram

---

analisadas duas amostras de RAT e três amostras de RV, nomeadas como RAT-D, RAT-E, RV-F, RV-G e RV-H. Destaca-se que as amostras de RAT e RV não são derivadas dos processos de destilação das mesmas amostras de petróleo. Ademais, a exatidão do método proposto foi avaliada por meio da comparação dos resultados obtidos por ETV-ICP-MS com aqueles obtidos por USN-ICP-MS após a decomposição das amostras por MAWD utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados dos REE por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS após MAWD, para as amostras de petróleo, RAT e RV estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9, respectivamente.

**Tabela 7.** Resultados (média e desvio padrão em ng g<sup>-1</sup>, n = 3) obtidos para os REE em amostras de petróleo por ETV-ICP-MS<sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD<sup>b</sup>. Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.

Elemento	Petróleo-A		Petróleo-B		Petróleo-C	
	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS
<b>La</b>	4,72 ± 0,20 (4)	4,90 ± 0,40 (8)	4,68 ± 0,39 (8)	4,14 ± 0,46 (11)	3,77 ± 0,35 (9)	7,85 ± 0,55 (7)
<b>Ce</b>	12,7 ± 0,4 (3)	12,5 ± 0,9 (7)	9,92 ± 1,01 (10)	11,2 ± 0,7 (6)	6,42 ± 0,78 (12)	12,0 ± 1,2 (10)
<b>Pr</b>	1,69 ± 0,09 (5)	1,65 ± 0,09 (5)	1,53 ± 0,19 (12)	1,52 ± 0,12 (8)	0,747 ± 0,070 (10)	1,19 ± 0,12 (10)
<b>Nd</b>	7,08 ± 0,21 (3)	7,05 ± 0,35 (5)	6,85 ± 0,47 (7)	7,15 ± 0,66 (9)	2,39 ± 0,23 (10)	< 2,0
<b>Sm</b>	2,10 ± 0,23 (11)	2,23 ± 0,18 (8)	2,10 ± 0,14 (7)	2,02 ± 0,11 (5)	0,352 ± 0,031 (9)	< 0,9
<b>Eu</b>	0,736 ± 0,028 (4)	< 0,8	0,725 ± 0,064 (9)	< 0,8	0,122 ± 0,012 (10)	< 0,8
<b>Gd</b>	2,72 ± 0,07 (3)	2,78 ± 0,15 (5)	3,19 ± 0,27 (8)	2,93 ± 0,12 (4)	0,549 ± 0,067 (12)	< 0,9
<b>Tb</b>	0,433 ± 0,013 (3)	< 0,6	0,501 ± 0,043 (9)	< 0,6	0,079 ± 0,005 (6)	< 0,6
<b>Dy</b>	3,31 ± 0,12 (4)	2,98 ± 0,24 (8)	2,96 ± 0,15 (5)	2,90 ± 0,16 (6)	0,472 ± 0,036 (8)	< 0,9
<b>Ho</b>	0,559 ± 0,018 (3)	< 0,8	0,569 ± 0,031 (5)	< 0,8	0,115 ± 0,008 (7)	< 0,8
<b>Er</b>	1,71 ± 0,09 (5)	1,74 ± 0,12 (7)	1,27 ± 0,06 (5)	< 1,0	0,315 ± 0,027 (9)	< 1,2
<b>Tm</b>	0,206 ± 0,013 (6)	< 0,6	0,152 ± 0,006 (4)	< 0,6	< 0,05	< 0,6
<b>Yb</b>	1,43 ± 0,07 (5)	1,21 ± 0,08 (7)	0,696 ± 0,026 (4)	< 0,9	0,246 ± 0,027 (11)	< 0,9
<b>Lu</b>	0,314 ± 0,009 (3)	< 0,6	0,160 ± 0,012 (8)	< 0,6	0,067 ± 0,007 (10)	< 0,6
<b>Y</b>	15,1 ± 1,2 (8)	16,4 ± 1,0 (6)	13,0 ± 1,0 (8)	14,6 ± 1,1 (8)	2,61 ± 0,18 (7)	3,60 ± 0,19 (5)

<sup>a</sup> ETV-ICP-MS: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>; massa de amostra de até 18 mg.

<sup>b</sup> MAWD: massa de amostra de 500 mg; solução de decomposição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; temperatura e pressão máxima de 280 °C e 80 bar.

**Tabela 8.** Resultados (média e desvio padrão em ng g<sup>-1</sup>, n = 3) obtidos para os REE em amostras de RAT por ETV-ICP-MS<sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD<sup>b</sup>. Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.

Elemento	RAT-D		RAT-E	
	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS
<b>La</b>	461 ± 43 (9)	513 ± 30 (6)	7,89 ± 0,30 (4)	7,73 ± 0,32 (4)
<b>Ce</b>	1016 ± 90 (9)	960 ± 38 (4)	21,0 ± 1,5 (7)	18,5 ± 0,9 (5)
<b>Pr</b>	127 ± 4 (3)	124 ± 7 (6)	2,15 ± 0,07 (3)	2,25 ± 0,15 (7)
<b>Nd</b>	531 ± 51 (10)	533 ± 36 (7)	9,70 ± 0,58 (6)	9,96 ± 0,60 (6)
<b>Sm</b>	126 ± 12 (10)	125 ± 6 (5)	3,07 ± 0,35 (11)	2,42 ± 0,22 (9)
<b>Eu</b>	32,8 ± 3,0 (9)	31,5 ± 2,9 (9)	0,774 ± 0,036 (5)	< 0,8
<b>Gd</b>	132 ± 13 (10)	138 ± 5 (4)	2,90 ± 0,11 (4)	2,99 ± 0,09 (3)
<b>Tb</b>	21,9 ± 3,0 (14)	21,1 ± 2,3 (11)	0,557 ± 0,015 (3)	< 0,6
<b>Dy</b>	121 ± 8 (7)	118 ± 6 (5)	3,64 ± 0,16 (4)	3,98 ± 0,17 (4)
<b>Ho</b>	24,9 ± 1,6 (6)	24,0 ± 2,1 (9)	0,832 ± 0,060 (7)	0,93 ± 0,02 (2)
<b>Er</b>	60,3 ± 1,8 (3)	57,7 ± 2,0 (4)	2,28 ± 0,22 (10)	2,70 ± 0,18 (7)
<b>Tm</b>	7,22 ± 0,36 (5)	7,01 ± 0,54 (8)	0,357 ± 0,034 (10)	< 0,6
<b>Yb</b>	38,3 ± 1,8 (5)	35,4 ± 2,2 (6)	2,29 ± 0,18 (8)	2,51 ± 0,13 (5)
<b>Lu</b>	5,90 ± 0,47 (8)	5,49 ± 0,38 (7)	0,404 ± 0,018 (4)	< 0,6
<b>Y</b>	590 ± 53 (9)	565 ± 40 (7)	17,5 ± 1,4 (8)	17,9 ± 0,8 (5)

<sup>a</sup> ETV-ICP-MS: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>; massa de amostra de até 5 mg.

<sup>b</sup> MAWD: massa de amostra de 500 mg; solução de decomposição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; temperatura e pressão máxima de 280 °C e 80 bar.

**Tabela 9.** Resultados (média e desvio padrão em  $\text{ng g}^{-1}$ ,  $n = 3$ ) obtidos para os REE em amostras de RV por ETV-ICP-MS<sup>a</sup> e USN-ICP-MS após MAWD<sup>b</sup>. Os valores de RSD, em %, estão apresentados entre parênteses.

Elemento	RV-F		RV-G		RV-H	
	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	MAWD + USN-ICP-MS
La	21,3 ± 1,5 (7)	25,4 ± 2,7 (11)	17,4 ± 1,6 (9)	18,9 ± 1,9 (10)	4,05 ± 0,24 (6)	4,53 ± 1,29 (29)
Ce	17,4 ± 2,5 (14)	19,3 ± 3,0 (15)	14,7 ± 1,9 (13)	15,5 ± 0,8 (5)	4,75 ± 0,18 (4)	5,10 ± 1,81 (35)
Pr	2,16 ± 0,18 (8)	2,60 ± 0,40 (15)	1,93 ± 0,30 (15)	2,14 ± 0,33 (15)	0,651 ± 0,015 (2)	< 0,9
Nd	8,79 ± 0,65 (7)	10,5 ± 0,9 (9)	9,44 ± 0,42 (4)	10,0 ± 0,7 (7)	2,74 ± 0,07 (3)	2,87 ± 0,51 (18)
Sm	2,56 ± 0,20 (8)	2,20 ± 0,20 (9)	3,13 ± 0,29 (9)	3,21 ± 0,16 (5)	0,834 ± 0,104 (12)	< 0,9
Eu	0,677 ± 0,042 (6)	< 0,8	0,773 ± 0,054 (7)	0,850 ± 0,070 (8)	0,264 ± 0,013 (5)	< 0,8
Gd	2,61 ± 0,20 (8)	2,20 ± 0,16 (7)	3,66 ± 0,29 (8)	4,33 ± 0,28 (7)	0,770 ± 0,018 (2)	< 0,9
Tb	0,445 ± 0,017 (4)	< 0,6	0,606 ± 0,022 (4)	0,680 ± 0,050 (7)	0,134 ± 0,003 (2)	< 0,6
Dy	2,38 ± 0,09 (9)	2,70 ± 0,50 (18)	3,51 ± 0,30 (9)	4,27 ± 0,10 (2)	0,745 ± 0,030 (4)	< 0,9
Ho	0,487 ± 0,028 (6)	< 0,8	0,690 ± 0,040 (6)	< 0,8	0,160 ± 0,008 (5)	< 0,8
Er	1,11 ± 0,07 (6)	< 1,2	1,72 ± 0,02 (11)	1,84 ± 0,09 (5)	0,380 ± 0,044 (12)	< 1,2
Tm	0,188 ± 0,037 (20)	< 0,6	0,233 ± 0,035 (15)	< 0,6	< 0,2	< 0,6
Yb	0,856 ± 0,047 (5)	< 0,9	1,08 ± 0,09 (8)	1,20 ± 0,02 (2)	0,273 ± 0,042 (15)	< 0,9
Lu	0,297 ± 0,015 (5)	< 0,6	0,285 ± 0,033 (12)	< 0,6	0,109 ± 0,011 (10)	< 0,6
Y	14,1 ± 0,9 (6)	12,6 ± 2,0 (16)	19,5 ± 2,1 (11)	21,4 ± 0,7 (3)	3,81 ± 0,30 (8)	3,56 ± 0,16 (5)

<sup>a</sup> ETV-ICP-MS: temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização de 2200 °C ; vazão do gás *bypass* de 0,40 L min<sup>-1</sup>, gás carreador de 0,40 L min<sup>-1</sup> e Freon R-12 de 2,0 mL min<sup>-1</sup>; massa de amostra de até 6 mg.

<sup>b</sup> MAWD: massa de amostra de 500 mg; solução de decomposição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; temperatura e pressão máxima de 280 °C e 80 bar.

A comparação dos resultados empregando ETV-ICP-MS e aqueles obtidos por USN-ICP-MS após a MAWD foi feita a partir da avaliação estatística (*t-Student*, com nível de confiança de 95%). Foi possível observar que grande parte dos valores obtidos por ETV-ICP-MS não apresentaram diferenças significativas em relação aos resultados obtidos por USN-ICP-MS após a decomposição. Entretanto, foram observadas diferenças significativas entre os resultados dos REE obtidos por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS após MAWD, para a amostra de Petróleo-C. O motivo para a diferença dos resultados entre os métodos avaliados pode estar associado, principalmente, ao elevado teor de água da amostra ( $34,8 \pm 1,2\%$ ). O elevado teor de água na amostra de petróleo pode causar perdas dos analitos e baixa reprodutibilidade durante a etapa de vaporização e transporte dos REE para o equipamento de ICP-MS. Dessa forma, o método proposto não foi adequado para amostra de petróleo com elevado teor de água, condizendo com o estudo feito na emulsão sintética de Petróleo-A (item 4.8 *Influência do teor de água da emulsão sintética de petróleo sobre a determinação de REE por ETV-ICP-MS*). Para as demais amostras de petróleo (Petróleo-A e Petróleo-B) com teores de água menores que 2,02%, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados dos REE obtidos por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS após MAWD.

Em geral, as amostras de petróleo, RAT e RV analisadas por ETV-ICP-MS apresentaram baixas concentrações dos REE. As concentrações foram entre 0,152 (Tm) e 14,1 (Y)  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de petróleo, entre 0,357 (Tm) e 590 (Y)  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de RAT e entre 0,109 (Lu) e 21,3 (La)  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostra de RV. Ademais, ao comparar as concentrações entre os REE para cada amostra, nota-se que maiores concentrações foram obtidas para os REE classificados como leves (La, Ce, Pr, e Nd) e para Y. Embora esses analitos estejam presentes em baixas concentrações nas amostras de petróleo, RAT e RV, pode-se observar que os valores de RSDs dos resultados obtidos por ETV-ICP-MS foram satisfatórios (entre 2 e 20%). Isso demonstra que o método proposto foi adequado para a determinação de REE em petróleo (teor de água < 5%), RAT e RV.

Também é importante destacar que, para as amostras de Petróleo-A, Petróleo-B, RAT-E, RV-F e RV-G, foi possível determinar todos os analitos por ETV-ICP-MS, mesmo quando esses estão presentes em baixas concentrações. Por outro lado, não foi possível o mesmo por USN-ICP-MS após a decomposição das amostras por MAWD. Uma das razões para isso está relacionada com a



necessidade de diluir a solução obtida após a MAWD, no mínimo de quatro vezes, para evitar interferências na etapa de determinação por ICP-MS com sistema USN. Essas interferências são causadas, principalmente, pela elevada acidez residual das soluções. Para as soluções resultantes da decomposição das amostras de petróleo, RAT e RV, foram obtidos teores de acidez residual entre 56 e 63%, enquanto que os teores de carbono residual foram entre 12 e 19 mg de C/100 mg de amostra. Portanto, mesmo empregando um sistema de decomposição que permite trabalhar com elevada pressão (80 bar) e temperatura (220 °C), associado ao uso de HNO<sub>3</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não foi possível obter uma solução adequada para a introdução no equipamento de ICP-MS, sem etapa prévia de diluição.

Os valores para os LOQs para o método proposto e para o método de referência estão apresentados na Tabela 10. Para ambos os métodos o LOQ foi estimado conforme recomendado pela Eurachem e descrito pela IUPAC. Para o método de referência foi considerado a massa de amostra, aferição, bem como o fator de diluição das soluções obtidas após a decomposição, enquanto que, para o método de ETV-ICP-MS, foi considerada a massa máxima de amostra que pode ser utilizada na determinação de todos os analitos avaliados. Assim, foram utilizadas as massas de 18, 5 e 6 mg para as amostras de petróleo, RAT e RV, respectivamente.

**Tabela 10.** Comparação dos limites de quantificação ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para REE obtidos por ETV-ICP-MS e USN-ICP-MS.

Elemento	ETV-ICP-MS			MAWD + USN-ICP-MS
	Petróleo*	RAT*	RV*	
La	0,4	1,3	1,1	1,8
Ce	0,8	2,7	2,3	3,7
Pr	0,07	0,2	0,2	0,9
Nd	0,2	0,6	0,5	2,0
Sm	0,2	0,6	0,5	0,9
Eu	0,1	0,2	0,2	0,8
Gd	0,04	0,1	0,1	0,9
Tb	0,03	0,1	0,09	0,6
Dy	0,1	0,5	0,4	0,9
Ho	0,02	0,07	0,05	0,8
Er	0,09	0,3	0,3	1,2
Tm	0,05	0,2	0,1	0,6
Yb	0,07	0,3	0,2	0,9
Lu	0,02	0,08	0,07	0,6
Y	0,2	0,6	0,5	0,8

\* Massas de petróleo, RAT e RV de 18, 5 e 6 mg, respectivamente.

Como pode ser observado na Tabela 10, os LOQs para todos os analitos obtidos por ETV-ICP-MS foram menores quando comparados aqueles obtidos por USN-ICP-MS após a MAWD. No caso das amostras de petróleo, os LOQs foram entre 4 e 45 vezes menores do que aqueles obtidos por USN-ICP-MS. Para RAT e RV, os LOQs foram 3 a 15 vezes menores do que os LOQs obtidos por USN-ICP-MS, com exceção de La, Ce, Sm, Dy e Y, que os LOQs obtidos por ETV-ICP-MS foram ligeiramente menores (menores que 2 vezes) em relação aqueles obtidos pelo método de referência.

Os baixos LOQs obtidos por ETV-ICP-MS foram consequências dos baixos valores de brancos e do emprego de massas, relativamente, elevadas de petróleo, RAT e RV na determinação de REE por ETV-ICP-MS. Outro aspecto que contribuiu para os baixos LOQs está relacionado com a alta eficiência de transporte dos analitos do sistema de ETV para o equipamento de ICP-MS, além de não ser necessária a diluição da amostra. Dessa forma, os LOQs obtidos para o método de

ETV-ICP-MS foram adequados para a determinação de REE em baixas concentrações em amostra de petróleo, RAT e RV.

Outra vantagem do método proposto está relacionada com a frequência de determinação, aproximadamente quatorze determinações de REE (15 analitos por determinação) por hora. Adicionalmente, durante o desenvolvimento deste trabalho a plataforma utilizada para as amostras de petróleo, RAT e RV apresentou durabilidade menor em relação à plataforma utilizada para a solução de referência aquosa e ácido cítrico. A plataforma empregada para as amostras, apresentou tempo de vida útil de aproximadamente 100 ciclos. Enquanto que, a plataforma utilizada com solução de referência aquosa e o tubo de grafite (empregada tanto para as amostras quanto para a solução) apresentaram tempo de vida útil de aproximadamente 200 ciclos.

## 5 CONCLUSÕES

---

No presente trabalho buscou-se desenvolver um método analítico para atender a necessidade de determinar os REE em baixas concentrações em amostras de petróleo e resíduos de destilação. Para isso, foi proposto pela primeira vez um método envolvendo a técnica de ICP-MS com a introdução direta das amostras por meio de um sistema de ETV, para a determinação de REE em petróleo, RAT e RV. Assim, foi necessário apenas o aquecimento das amostras para facilitar a homogeneização e transferência das mesmas para folhas de papel vegetal ou frascos de polipropileno. Essa minimização da etapa de pré-tratamento, simplificou a sequência analítica envolvida no método proposto, bem como reduziu os riscos de contaminação por manuseio e uso de reagentes concentrados, resultando em baixos valores de brancos. Além disso, não foi necessária uma etapa prévia de decomposição, o que evitou a utilização de sistemas pressurizados e de ácidos (tal como  $\text{HNO}_3$ ), contribuindo para a redução do consumo de reagentes e da geração de resíduos.

A determinação de REE por ETV-ICP-MS foi possível em virtude da utilização de Freon R-12 como modificador para promover a vaporização e transporte dos REE para o plasma, possibilitando sensibilidade elevada e valores de brancos desprezíveis, mesmo sem etapa de limpeza. Ademais, o emprego de ácido cítrico permitiu a calibração com solução de referência aquosa, compensando a diferença de vaporização e transporte entre os analitos da solução e das amostras sem comprometer os baixos valores de brancos. Assim, foi possível empregar a calibração externa com solução de referência aquosa, o que contribuiu para tornar o método proposto simples, rápido e de baixo custo frente a outras metodologias de calibração. Outro aspecto importante desse método está relacionado à otimização da etapa de pirólise aliada ao uso de uma válvula de três vias, que possibilitaram o emprego de massas, relativamente, elevadas (até 20 mg) na análise direta por ETV-ICP-MS. Isso minimizou o efeito de matriz e depósitos de carbono na interface do equipamento. Adicionalmente, a otimização da vazão do gás *bypass* e do gás carreador assegurou a formação de um aerossol estável, favorecendo o transporte adequado dos analitos para o equipamento de ICP-MS. Todos esses parâmetros avaliados contribuíram para a obtenção de baixos valores de LOQs (entre 0,02 e 2,7

ng g<sup>-1</sup>) e, conseqüentemente, a determinação de REE em baixas concentrações em petróleo, RAT e RV por ETV-ICP-MS.

O método desenvolvido pode ser aplicado para emulsões sintéticas de petróleo com até 10% (m/m) de água e 2000 µg g<sup>-1</sup> de NaCl sem influenciar na intensidade dos sinais dos REE por ETV-ICP-MS. Além disso, a aplicabilidade do método de ETV-ICP-MS foi demonstrada para três amostras de petróleo com características diferentes (variando o teor de água e concentração de NaCl) e para duas amostras de RAT e três amostras de RV. Os resultados da aplicabilidade do método proposto foram comparados estatisticamente com aqueles resultados obtidos pelo método de referência (USN-ICP-MS após MAWD). A partir disso, pode-se concluir que o método proposto foi adequado para a determinação de REE em baixas concentrações nas amostras de petróleo com baixo teor de água (tal como 0,12 e 2,02%), RAT e RV com precisão (entre 2 e 20%) e exatidão consideradas satisfatórias. Portanto, o método de ETV-ICP-MS demonstrou ser uma alternativa promissora para a determinação de REE em petróleo e resíduos de destilação.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Nakada, R., Takahashi, Y., Zheng, G., Yamamoto, Y., Shimizu, H., Abundances of rare earth elements in crude oils and their partitions in water, *Geochemical Journal* 44 (2010) 411-418.
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. Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., Pereira, L. S. F., Guimaraes, 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 ICP-MS in crude oils, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.
4. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimaraes, 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.
5. Druzian, G. T., 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, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.
6. Szatmari, P., Fonseca, T. C. O., Miekeley, N. F., Mantle-like trace element composition of petroleum - contributions from serpentinizing peridotites, in: D. Closson (Ed.) *Tectonics*, InTech, Rijeka, 2011, p. 331-358.
7. 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.
8. 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.
9. Gorbatenko, A. A., Revina, E. I., A review of instrumental methods for determination of rare earth elements, *Inorganic Materials* 51 (2015) 1375-1388.
10. Druzian, G. T., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1185-1191.
11. 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.
12. 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.
13. Aramendía Marzo, M., Resano, M., Vanhaecke, F., ETV-ICP-MS for analysis of polymers, in: M. S. Lee (Ed.) *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2012, p. 1061-1077.
  14. Sturgeon, R. E., Lam, J. W., The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.
  15. Martín-Esteban, A., Slowikowski, B., Electrothermal vaporization - inductively coupled plasma - mass spectrometry (ETV-ICP-MS): a valuable tool for direct multielement determination in solid samples, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33 (2003) 43-55.
  16. Limbeck, A., Bonta, M., Nischkauer, W., Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.
  17. Beauchemin, D., Inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 82 (2010) 4786-4810.
  18. Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a versatile tool for tackling challenging samples a critical review, *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.
  19. Speight, J. G., Chemical composition, in: J. G. Speight (Ed.) *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2001, p. 25-29.
  20. Zhang, L., Zhao, Y., Jin, Z., Bai, G., 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.
  21. Ivanov, K., Fedorov, Y. N., Petrov, L., Shishmakov, A., The nature of biomarkers in oils, *Doklady Earth Sciences* 432 (2010) 626-630.
  22. Farah, M. A., O Petróleo, in: N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, E. C. M. Sousa (Eds.) *Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e Seus Derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente*, LTC, Rio de Janeiro, 2012, p. 6-22.
  23. Berna, A. C. S., Moran, V. C., Guzman, E. T. R., Yacaman, M. J., Asphaltene aggregation from vacuum residue and its content of inorganic particles, *Petroleum Science and Technology* 24 (2006) 1055-1066.
  24. Khan, Z. H., Alassi, S. H., Madouh, H. A., Almuhareb, E., Compositional analysis of a vacuum residue, *Fuel Science & Technology International* 12 (1994) 1413-1424.
  25. Duyck, C., Miekeley, N., Silveira, C. L. P., Aucelio, R. Q., Campos, R. C., Grinberg, P., Brandão, G. P., The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 939-951.

26. Luo, C., Dai, S. J., Ye, J. M., Determination of rare earth elements in crude oil by ICP-MS, *Advances in Energy Science and Equipment Engineering* (2015) 211-214.
27. Maryutina, T. A., Savonina, E. Y., Katasonova, O. N., A combined method of sample preparation for the determination of the total element composition of oils, *Journal of Analytical Chemistry* 71 (2016) 1126-1130.
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. Takeda, K., Arikawa, Y., Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.
30. Fonseca, T. C. O., Caracterização inorgânica de petróleos pela técnica de ICP-MS para fins de exploração geoquímica, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2000.
31. Montaser, A., Minnich, M. G., McLean, J. A., Liu, H., Sample introduction in ICP-MS, in: A. Montaser (Ed.) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., Washington, 1998, p. 83 - 264.
32. 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, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2011.
33. Barnes, R. M., Junior, D. S., Krug, F. J., Introduction to sample preparation for trace element determination, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 1-58.
34. 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.
35. Dulski, P., Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.
36. Müller, E. I., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Korn, M. G. A., Flores, E. M. M., Wet digestion using microwave heating, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 99-142.
37. Bizzi, C. A., Nóbrega, J. A., Barin, J. S., Diluted acids in microwave-assisted wet digestion, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 179-204.
38. Barin, J. S., Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Microwave-induced combustion, in: E. M. M. Flores (Ed.) *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 143-177.



39. Becker, J. S., *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2007, 496 p.
40. Brenner, I. B., Mermert, 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.
41. Stewart, I. I., Olesik, J. W., The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1249-1256.
42. May, T. W., Wiedmeyer, R. H., A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 150-155.
43. 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.
44. 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.
45. Pozebon, D., Scheffler, G. L., Dressler, V. L., Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 890-919.
46. Roy, P., Balaram, V., Kumar, A., Satyanarayanan, M., Gnaneshwar Rao, T., New REE and trace element data on two Kimberlitic reference materials by ICP-MS, *Geostandards and Geoanalytical Research* 31 (2007) 261-273.
47. Strnad, L., Mihaljevic, M., Sebek, O., Laser ablation and solution ICP-MS determination of rare earth elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials, *Geostandards and Geoanalytical Research* 29 (2005) 303-314.
48. Grégoire, D. C., Electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma-mass spectrometry, in: D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Gloucester, 2000, p. 347-444.
49. Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry - a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.
50. Hu, B., Li, S., Xiang, G., He, M., Jiang, Z., Recent progress in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 203-234.
51. Baumann, H., Solid sampling with inductively coupled plasma-mass spectrometry - a survey, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 342 (1992) 907-916.

52. Gray, A. L., Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 41 (1986) 151-167.
53. Gray, A. L., Date, A. R., Inductively coupled plasma source-mass spectrometry using continuum flow ion extraction, *Analyst* 108 (1983) 1033-1050.
54. Gunn, A. M., Millard, D. L., Kirkbright, G. F., Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device. Part I. Instrumental assembly and performance characteristics, *Analyst* 103 (1978) 1066-1073.
55. Park, C. J., Vanloon, J. C., Arrowsmith, P., French, J. B., Design and optimization of an electrothermal vaporizer for use in plasma source-mass spectrometry, *Canadian Journal of Spectroscopy* 32 (1987) 29-36.
56. Majidi, V., Smith, R. G., Xu, N., McMahon, M. W., Bossio, R., Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1787-1821.
57. Spectral Systems, Operation manual, Electrothermal vaporization ETV 4000c, Software Version 0407e, Alemanha, 2009.
58. Pinto, F. G., Lepri, F. G., Saint'Pierre, T. D., Silva, J. B. B., Costa, L. M., Curtius, A. J., Direct determination of Dy, Sm, Eu, Tm, and Yb in geological samples by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Letters* 43 (2010) 949-959.
59. Zhang, Y., Jiang, Z., He, M., Hu, B., Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling, *Environmental Pollution* 148 (2007) 459-467.
60. Arslan, Z., Paulson, A. J., Solid phase extraction for analysis of biogenic carbonates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): an investigation of rare earth element signatures in otolith microchemistry, *Analytica Chimica Acta* 476 (2003) 1-13.
61. Xiang, G., Jiang, Z., He, M., Hu, B., Direct determination of trace rare earth elements in ancient porcelain samples with slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1342-1348.
62. Buseth, E., Wibetoe, G., Martinsen, I., Determination of endogenous concentrations of the lanthanides in body fluids and tissues using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1039-1049.
63. Bettinelli, M., Spezia, S., Terni, C., Ronchi, A., Balducci, C., Minoia, C., Determination of rare earth elements in urine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16 (2002) 579-584.
64. Mello, P. A., Pedrotti, M. F., Cruz, S. M., Müller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of rare earth elements in graphite by solid sampling

- electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.
65. Kántor, T., Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1523-1563.
66. Shibata, N., Fudagawa, N., Kubota, M., Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 636-640.
67. He, M., Hu, B., Jiang, Z. C., Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace amount of lanthanides and yttrium in soil with polytetrafluoroethylene emulsion as a chemical modifier, *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 105-112.
68. Guo, X. Q., Tang, X. T., He, M., Chen, B. B., Nan, K., Zhang, Q. Y., Hu, B., Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples, *RSC Advances* 4 (2014) 19960-19969.
69. Yin, J., Hu, B., He, M., Jiang, Z. C., Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5, *Analytica Chimica Acta* 594 (2007) 61-68.
70. Chen, S. Z., Cheng, X. L., He, Y. Y., Zhu, S. P., Lu, D. B., Determination of the rare earth elements La, Eu, and Yb using solidified floating organic drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS, *Microchimica Acta* 180 (2013) 1479-1486.
71. Wu, S. W., He, M., Hu, B., Jiang, Z. C., Determination of trace rare earth elements in natural water by electrothermal vaporization ICP-MS with pivaloyltrifluoroacetone as chemical modifier, *Microchimica Acta* 159 (2007) 269-275.
72. Zhang, Y. F., Jiang, Z. C., Hu, B., Determination of refractory elements in atmospheric particulates using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry with polyvinylidene fluoride as chemical modifier, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006) 2091-2098.
73. Dias, L. F., Saint'Pierre, T. D., Maia, S. M., Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., Welz, B., Curtius, A. J., Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.
74. Maia, S. M., Silva, J. B. B., Curtius, A. J., Welz, B., Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.
75. Grégoire, D. C., Ansdell, K. M., Goltz, D. M., Chakrabarti, C. L., Trace analysis of single zircons for rare-earth elements, U and Th by electrothermal

- vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Chemical Geology* 124 (1995) 91-99.
76. Kántor, T., Sample introduction with graphite furnace electrothermal vaporization into an inductively coupled plasma: effects of streaming conditions and gaseous phase additives, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 431-448.
  77. Vanhaecke, F., Galbacs, G., Boonen, S., Moens, L., Dams, R., Use of the Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 1047-1052.
  78. Beauchemin, D., McLaren, J. W., Herman, S. S., Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 42 (1987) 467-490.
  79. Chen, X., Houk, R. S., Polyatomic ions as internal standards for matrix corrections in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 837-841.
  80. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377 - Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2000.
  81. Moraes, D. P., Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Barin, J. S., Mesko, M. F., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Microwave-assisted procedure for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2227-2232.
  82. Enders, M. S. P., Gomes, A. O., Oliveira, R. F., Guimarães, R. C. L., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Müller, E. I., Determination of chlorine in crude oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using AlCl, InCl, and SrCl molecules, *Energy & Fuels* 30 (2016) 3637-3643.
  83. Magnusson, B., Örnemark, U., Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics, 2<sup>nd</sup> ed., 2014.
  84. Currie, L. A., Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 1699-1723.
  85. Grégoire, D. C., Sturgeon, R. E., Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.
  86. Goltz, D. M., Grégoire, D. C., Chakrabarti, C. L., Mechanism of vaporization of yttrium and rare earth elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 1365-1382.
  87. Dean, J. A., Lange, N. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1999, 1424 p.
  88. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84<sup>th</sup> ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, 2616 p.

89. Sadiq, N., Beauchemin, D., Optimization of the operating conditions of solid sampling electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the sensitive direct analysis of powdered rice, *Analytica Chimica Acta* 851 (2014) 23-29.
90. Burguera, M., Burguera, J. L., Rondón, C., Carrero, P., Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1845-1857.
91. Mattos, J. C. P., Nunes, A. M., Martins, A. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Influence of citric acid as chemical modifier for lead determination in dietary calcium supplement samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 687-692.
92. Volynskii, A. B., Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 905-921.
93. Imai, S., Hasegawa, N., Nishiyama, Y., Hayashi, Y., Saito, K., Effect of ascorbic acid and sucrose on electrothermal atomic absorption signals of indium, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 601-606.
94. Imai, S., Nishiyama, Y., Hayashi, Y., Yield and pore-size distribution of pyrolysis products of organic compounds as chemical modifiers in electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Chemical Research* (1998) 218-219.
95. Imai, S., Nishiyama, Y., Tanaka, T., Hayashi, Y., Investigations of pyrolysed ascorbic acid in an electrothermal graphite furnace by inductively coupled argon plasma mass spectrometry and Raman spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 439-442.
96. Kántor, T., Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 43 (1988) 1299-1320.
97. Venable, J. D., Holcombe, J. A., Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 753-766.
98. Inorganic and Organic Certified Reference Materials. Disponível em: <<https://www.spexcertiprep.com/MSDS/CLMS-1.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2017.
99. Kántor, T., Zaray, G., Improved design and optimization of an electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Microchemical Journal* 51 (1995) 266-277.
100. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6470-99 (reapproved 2015) - Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), 2015.
101. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3230-99 (reapproved 2004) - Standard Test Method for salt in crude oils (Electrometric method), 2004.
102. Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., Study of interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS, *Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut* 19 (1998) 80-88.