

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE
COQUE DE PETRÓLEO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS**

KATHERINE KELLERMANN

Porto Alegre
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KATHERINE KELLERMANN

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE
COQUE DE PETRÓLEO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Juliana S. F. Pereira
Orientadora

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Co-orientador

Porto Alegre, março de 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2014 e março de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Juliana Severo Fagundes Pereira e co-orientação do Professor Doutor Diogo Pompéu de Moraes. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Márcia Foster Mesko

Profa. Dra. Dirce Pozebon

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Profa. Dra. Juliana S. F. Pereira

Katherine Kellermann

Dedico esta dissertação a minha avó
Irma Kist (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Ao PPGQ-UFRGS pela oportunidade de cursar o mestrado e à CAPES pela bolsa de estudos.

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões para finalização do trabalho.

À professora Juliana pela orientação, presença e apoio constantes em todas as etapas do trabalho e principalmente pela paciência e companheirismo.

Ao professor Diogo por sempre estar disposto a prestar qualquer auxílio e pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento do trabalho.

À professora Dirce por disponibilizar vários equipamentos e materiais indispensáveis para execução deste trabalho e pelo aprendizado durante a docência orientada.

Aos colegas do laboratório K219, D216 e D217 pelo apoio, compreensão e amizade; em especial à Pâmela pela parceria, à Bianca pela ajuda nos experimentos, ao Guilherme pela ajuda no ICP OES, às três Camilas pela grande amizade construída nestes dois anos de convivência, pelos conselhos e ajuda direta no trabalho.

Ao Allan pelo Mendeley, ao Gustavo pelos melhores abraços e às amigas Luana M., Raiana, Adri, Camila, Luana F. e Rayane que, mesmo longe, estiveram comigo.

A minha avó Nelci pelo carinho e preocupação

Aos meus pais Isolde e Marcílio e ao meu irmão Nathan por me darem base, força e motivação em todos os momentos, e por estarem ao meu lado em cada passo dado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. IMPORTÂNCIA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS	4
2.2. OBTENÇÃO E COMPOSIÇÃO DO COQUE DE PETRÓLEO	9
2.3. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA EMPREGADOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE COQUE	11
2.3.1. Decomposição por fusão	12
2.3.2. Decomposição por combustão	14
2.3.3. Decomposição por via úmida	16
2.3.4. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	17
2.3.5. Métodos oficiais	20
2.4. DETERMINAÇÃO DE REE POR ICP OES	20
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1. INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS	27
3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E GASES	30
3.3. MATERIAIS E VIDRARIAS	31
3.4. OTIMIZAÇÕES DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP OES.....	31
3.5. PREPARO DAS AMOSTRAS	32
3.5.1. Decomposição por via seca (procedimento A)	32
3.5.2. Decomposição por via úmida com aquecimento condutivo em sistema fechado (procedimento B).....	32
3.5.3. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob média pressão (procedimento C)	33
3.5.4. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob alta pressão (procedimento D)	34
3.5.5. Combustão iniciada por radiação micro-ondas (procedimento E).....	34
3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL	36
3.7. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP OES.....	37
4.2. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DA AMOSTRA.....	42
4.2.1. Decomposição por via seca (procedimento A)	43

4.2.2.	Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento condutivo (procedimento B)	45
4.2.3.	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob média pressão (procedimento C)	47
4.2.4.	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob alta pressão (procedimento D)	48
4.2.5.	Combustão iniciada por micro-ondas (procedimento E).....	51
4.2.6.	Comparação entre os métodos de decomposição	54
4.2.7.	Determinação de La e Ce nas amostras de coque	56
4.3.	AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS	57
4.3.1.	Uso de padrão interno nas determinações por ICP OES	61
4.4.	EXATIDÃO DOS RESULTADOS	63
5.	CONCLUSÕES	64
6.	REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura de uma zeólita a base de La. ²³ (adaptado).....	6
Figura 2.	Uso mundial de óxidos de REE estimado no ano de 2008, de acordo com diversos ramos de aplicação. Onde: (1) ímãs, (2) catalisadores FCC, (3) polimento de superfícies especiais, (4) baterias, (5) aditivos em vidros, (6) metalurgia, (7) materiais luminescentes, (8) catalisadores automobilísticos, (9) outros, (10) indústria cerâmica.	6
Figura 3.	Esquema ilustrativo do processo de craqueamento catalítico fluido. ³³ (adaptado).....	8
Figura 4.	Esquema simplificado de uma UCR.....	9
Figura 5.	Formação de coque via reações radicalares que ocorrem na UCR. ¹² (adaptado)	10
Figura 6.	Relação do número e período das publicações (banco de dados Scopus) referentes a métodos de decomposição empregados para análise inorgânica de coque (petróleo e carvão). MUV: decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e UV, MIC: combustão iniciada por micro-ondas, MAWD decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	12
Figura 7.	Procedimento de combustão em frasco de Schöninger. ¹¹ (adaptado)	15
Figura 8.	Contribuições relativas das técnicas instrumentais nos trabalhos desenvolvidos para determinação de REE. ICP-MS: espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, NAA: análise por ativação neutrônica. ⁹¹ (adaptado).....	21
Figura 9.	Representação esquemática do sistema <i>APEX-Q</i> . ^{136,137} (adaptado)	27
Figura 10.	Sistema empregado para MIC, incluindo frascos, suportes, haste, válvula para pressurização e rotor. ¹³⁸	29
Figura 11.	Resumo esquemático dos procedimentos. Os blocos apresentam (de cima para baixo): código do procedimento, método empregado, massa de amostra e material do frasco, reagentes para etapa de decomposição, equipamento, temperatura ou pressão máxima aplicadas	35
Figura 12.	Intensidades relativas dos sinais de emissão dos analitos em função da vazão do gás de nebulização (a) e (c) e da potência aplicada (b) e (d), para o nebulizador <i>GemCone</i> (a) e (b) e <i>APEX-Q</i> (c) e (d).	39
Figura 13.	Intensidades dos sinais dos analitos (em ordem decrescente de número atômico) obtidas nas condições otimizadas para os diferentes nebulizadores avaliados.	40

Figura 14.	Resíduo obtido após aquecimento da amostra de coque a 500 °C em forno mufla.....	43
Figura 15.	Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após decomposição por via seca da amostra 1, utilizando diferentes temperaturas e massa de amostra, n = 2.	44
Figura 16.	Soluções obtidas após decomposição do coque de petróleo por via úmida com aquecimento condutivo utilizando-se 100 mg de amostra e 5 mL de HNO ₃ (A) e com etapa adicional de aquecimento na presença de 1 mL H ₂ O ₂ (B).	46
Figura 17.	Estrutura do ácido melítico.....	46
Figura 18.	Soluções obtidas após MAWD de coque de petróleo, sob média pressão, para 100 mg de amostra adicionados de 6 mL de HNO ₃ e aquecimento a 200 °C (A) e a 220 °C (B).	47
Figura 19.	Temperatura, pressão e potência em função do tempo (até 25 minutos), no programa de aquecimento, utilizando-se 0,3 bar s ⁻¹ (A) e 0,8 bar s ⁻¹ (B) como limite de aumento de pressão, para a decomposição de 500 mg de amostra por MAWD.	49
Figura 20.	Solução obtida após MAWD de coque de petróleo, sob alta pressão, utilizando-se (A) 500 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ , (B) 375 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃ , (C) 375 mg de amostra 5 mL de HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ e (D) 250 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃	50
Figura 21.	Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após MAWD sob alta pressão da amostra 1 (375 mg de amostra e 6 mL de HNO ₃), para diferentes fatores de diluição da solução da amostra, n = 2.	50
Figura 22.	Temperatura, pressão e potência em função do tempo (até 5 minutos), no programa de aquecimento de MIC, na decomposição de 375 mg de amostra.	52
Figura 23.	Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após MIC da amostra 1, para diferentes concentrações de HNO ₃ na solução absorvedora e massa de amostra, n = 2.	53
Figura 24.	Redução da intensidade do sinal de emissão dos analitos em solução (50 µg L ⁻¹ dos elementos) na presença de HNO ₃ 30% (v/v) em relação ao sinal medido para HNO ₃ 5% (v/v).	60
Figura 25.	Comparação dos resultados, em µg g ⁻¹ , obtidos com uso do padrão interno na calibração (A-PI, D-PI e E-PI) e sem (A, D e E); n = 2.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Propriedades dos REE (em ordem crescente de número atômico). ¹⁶ (adaptado)	4
Tabela II.	Produção anual de REE e reservas estimadas por país de origem. ²⁶	7
Tabela III.	Publicações envolvendo métodos de fusão para a decomposição de coque.....	14
Tabela IV.	Publicações envolvendo métodos de combustão para a decomposição de coque.	16
Tabela V.	Publicações envolvendo MAWD ou MUV para a decomposição de coque. ...	20
Tabela VI.	Publicações envolvendo a determinação de REE por ICP OES, no período de 2000 a 2016 (ordem cronológica decrescente).	25
Tabela VII.	Principais parâmetros da operação e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.	28
Tabela VIII.	Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras por via úmida com aquecimento condutivo em sistema fechado.	33
Tabela IX.	Programa de aquecimento utilizado para MAWD sob média pressão.	34
Tabela X.	Limites de quantificação, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidos para os dois nebulizadores (decomposição da amostra por via seca).	42
Tabela XI.	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos após decomposição por via seca e determinação de REE por ICP OES, $n = 2$, os limites de quantificação foram calculados com base na decomposição de 0,5 g de amostra.	44
Tabela XII.	Comparação entre os procedimentos de decomposição da amostra de coque de petróleo.	54
Tabela XIII.	Limites de quantificação, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos para os analitos por meio de diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por ICP OES.	55
Tabela XIV.	Tempo gasto, em minutos, nas diferentes etapas do preparo da amostra de coque de petróleo, para os procedimentos de decomposição avaliados.	56
Tabela XV.	Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos após decomposição por via seca e determinação de La e Ce por ICP OES, $n = 2$	57
Tabela XVI.	Concentração aproximada, em mg L^{-1} , de alguns metais na solução da amostra de coque de petróleo (amostra 1) decomposta por via seca.	58
Tabela XVII.	Concentrações de La e Ce na amostra 1, determinadas por diferentes técnicas.	63

LSTA DE ABREVIATURAS

ANOVA, do inglês *analysis of variance* (análise de variância)

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

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

FCC, do inglês *fluid catalytic cracking* (craqueamento catalítico fluido)

GLP, gás liquefeito de petróleo

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

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

IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

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

LAQIA, Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais

LQ, limite de quantificação

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

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

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

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

PFA, perfluoroalcóxido

PTFE, politetrafluoroetileno

RCC, do inglês *residual carbon content* (teor de carbono residual)

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

TFM[®]PTFE, politetrafluoroetileno modificado

UCR, unidade de coqueamento retardado

USN, do inglês *ultrasonic nebulization* (nebulização ultrassônica)

XRFS, do inglês *x-ray fluorescence spectrometry*, espectrometria de fluorescência de raios-x)

Z, número atômico

RESUMO

Neste trabalho é proposta a determinação de elementos terras raras (REE) em coque de petróleo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), após diferentes métodos de preparo de amostra. Para decomposição por via seca, foram avaliadas diferentes temperaturas para o procedimento (800 a 1100 °C) e quantidade de amostra (0,5 e 2 g). Todas estas condições se mostraram adequadas para aplicação do método e foi necessária uma etapa de filtração previamente as determinações por ICP OES. Para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), parâmetros como a massa de amostra (250, 375 e 500 mg) e uso de HNO₃, associado ou não ao H₂O₂, foram avaliados. Foi observado que a adição de H₂O₂ não melhorou consideravelmente a decomposição da amostra (verificada pela determinação do teor de carbono residual nos digeridos) quando 375 mg de amostra foram decompostos e por isso este reagente não foi empregado em estudos posteriores. A aplicação do método MAWD exigiu a diluição da solução da amostra (pelo menos 2 vezes) para atenuar interferências na etapa de determinação por ICP OES. Para avaliação da combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foram estudadas diferentes concentrações de HNO₃ como solução absorvedora (2,3, 4,7 e 7,0 mol L⁻¹) e massas de amostra (200, 375 e 500 mg). Com uso da MIC resultados similares foram obtidos segundo a análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95%, entre as soluções absorvedoras avaliadas. Para 200 mg, foram encontrados resultados mais concordantes com os anteriormente obtidos por outros métodos. Dos quatorze elementos estudados, apenas as concentrações de La e Ce nas amostras de coque de petróleo eram maiores que os limites de quantificação dos métodos utilizados. Em relação à etapa de determinação por ICP OES, parâmetros como potência do plasma e vazão do gás de nebulização para diferentes nebulizadores (com e sem sistema de dessolvatação do aerossol) foram otimizados, sendo que o nebulizador com sistema de dessolvatação foi capaz de reduzir em, aproximadamente, cinco vezes os limites de detecção. Além disso, foram investigadas algumas possíveis interferências e a adequabilidade da calibração por padronização interna. A exatidão dos resultados foi avaliada por meio de ensaios interlaboratoriais e comparação dos resultados obtidos com os anteriormente encontrados mediante análise por ativação neutrônica.

ABSTRACT

In this work, the determination of rare earth elements (REE) is proposed in petroleum coke samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES) after several sample preparation methods. For sample digestion by dry ashing, variable temperatures (800 to 1100 °C) and sample mass (0.5 to 2 g) were investigated. All operational conditions evaluated were suitable for sample digestion and it was necessary to apply a filtration step previous analytes determination by ICP OES. For microwave-assisted wet digestion (MAWD) parameters as sample mass (250, 375 and 500 mg) and the use of HNO₃, combined or not with H₂O₂ were evaluated. It was observed that the use of H₂O₂ did not change the efficiency of sample digestion (verified by the residual carbon content in digests) when 375 mg of sample were digested and due this, this reagent was not used in further studies. The use of this method (MWAD) requires a dilution step (at least 2 times) to minimize interferences in determination step by ICP OES. For evaluation of microwave-induced combustion (MIC) method variable concentration of HNO₃ was investigated as absorbing solution (2.33, 4.67 and 7.00 mol L⁻¹) and sample mass (200, 375 and 500 mg). Similar results (ANOVA, confidence level of 95%) were obtained for all absorbing solutions evaluated and the sample mass of 200 mg presented better agreement with results obtained by other sample preparation methods. Among the analytes investigated, only La and Ce were quantified in the petroleum coke samples using the sample preparation methods evaluated. Regarding the analytes determination by ICP OES, parameters as radiofrequency power and nebulization gas for different nebulizers (with and without desolvation system) were optimized and the nebulizer with desolvation system was capable to reduce the limits of detection, at least, five times. Additionally, some possible interferences and the suitability of the internal standardization procedure for calibration were investigated. The accuracy of results was evaluated by comparison with results obtained with those informed by other laboratory and by neutron activation analysis.

1. INTRODUÇÃO

O coque de petróleo é um material constituído basicamente de carbono, obtido principalmente nas unidades de coqueamento retardado (UCR) em refinarias de petróleo.¹ O óleo decantado, um sub-produto obtido do craqueamento catalítico fluido (FCC), é uma das cargas comumente utilizadas na UCR.² Os catalisadores usados na unidade de FCC podem conter elementos terras raras (REE) em sua estrutura,³ que por sua vez, podem ser transferidos para os produtos obtidos no processo de FCC (como, por exemplo, para o óleo decantado). Desta forma, o coque de petróleo pode conter REE caso a carga utilizada na UCR tenha entrado em contato com os catalisadores do processo FCC. Sendo assim, uma vez que os REE são essenciais para manter a estabilidade térmica do catalisador,³ a perda destes durante o processo de refino do petróleo é uma grande desvantagem, pois leva à necessidade de entrada constante de catalisador no processo FCC, aumentando os custos. Além disso, as perdas dos REE de forma irreversível tornam inviável uma utilização sustentável destes elementos, causando uma constante demanda de mineração e, conseqüentemente, aumentando problemas ambientais.⁴ Diante disso, a determinação de REE em coque de petróleo visa, principalmente, avaliar a degradação de catalisadores a base de REE no processo de refino do petróleo,⁵ além de acrescentar algum conhecimento sobre o ciclo destes importantes elementos após ação antropogênica.⁶ Também, como o coque de petróleo é utilizado como fonte de carbono em aplicações diversas (como produção de eletrodos) a presença de metais ou outros constituintes inorgânicos são parâmetros a ser controlados.⁷

São raros os casos em que os REE se encontram em teores elevados, o que acarreta na necessidade da aplicação de técnicas de determinação bastante sensíveis. Uma das alternativas é o emprego da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), que permite análise multielementar, baixos limites de detecção e ampla faixa linear.⁸ Além disso, a sensibilidade da técnica de ICP OES pode ser potencializada com a utilização de sistemas mais eficientes para o transporte da amostra até o plasma.⁹ Apesar das vantagens, erros causados por sobreposições de linhas espectrais e/ou diferenças nas constituições das soluções de calibração e das amostras são comuns. Estas interferências dependem do método de preparo de amostra utilizado e da própria composição química da amostra, dentre muitos outros fatores.¹⁰

O desenvolvimento de métodos de preparo de amostra adequados para a técnica de determinação utilizada e que causem o mínimo possível de interferências é importante para obtenção de resultados exatos.¹¹ Neste sentido, a decomposição da amostra de coque de petróleo ainda possui um desafio adicional, que se deve a grande complexidade e estabilidade de sua estrutura química,¹² dificultando sua decomposição (destruição da matéria orgânica). Por isso, até mesmo métodos de preparo de amostra modernos e que costumam apresentar alta eficiência para os mais diversos tipos de matrizes podem resultar em dificuldades quando aplicados para a decomposição de coque de petróleo.^{13,14}

Diante disso, neste trabalho foram avaliados diferentes métodos de preparo de amostra para decomposição de coque de petróleo, visando a posterior determinação de REE por ICP OES. Considerando a revisão da literatura desta dissertação, será destacada a importância econômica e tecnológica dos REE, a relevância da determinação destes elementos em matrizes diversas, bem como a possível causa da presença destes no coque de petróleo. Não foram encontrados trabalhos na literatura referentes ao estudo destes elementos em coque de petróleo, porém, elementos como Ni, V e S (entre outros) já foram estudados neste tipo de amostra. Mesmo considerando outros elementos, há poucas publicações que reportam a análise de coque de petróleo e, por isso, trabalhos focados na análise de coque de carvão também foram considerados na revisão de métodos clássicos de preparo de amostra (fusão, decomposição por via seca e decomposição por via úmida com aquecimento convencional) e que empregam radiação micro-ondas (decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas – MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e UV – MUV e combustão iniciada por micro-ondas – MIC). No que diz respeito a técnica de ICP OES, a determinação de REE em amostras diversas (geológicas, ambientais) recebeu atenção na presente revisão da literatura. Já na etapa experimental deste trabalho, os métodos de decomposição por via seca, decomposição por via úmida com aquecimento convencional, MAWD e MIC foram avaliados, variando-se a massa de amostra, o programa de aquecimento e/ou reagentes utilizados. Enquanto isso, parâmetros operacionais do equipamento de ICP OES foram otimizados e algumas possíveis interferências estudadas.

Resumidamente, pode-se dizer que este trabalho abrange os seguintes objetivos: (i) avaliar diferentes métodos de preparo de amostras para decomposição de coque de petróleo, utilizando diferentes formas de aquecimento (condutivo e assistido por radiação micro-ondas), (ii) efetuar a determinação de REE nas soluções obtidas utilizando a técnica de ICP OES utilizando sistema de nebulização com dessolvatação do aerossol, (iii) investigar possíveis interferências causadas da determinação dos analitos devido a presença de elevadas

concentrações de ácido nos digeridos e também interferências espectrais associadas à sobreposição de linhas, bem como (iv) contornar as possíveis interferências observadas com uso de padrão interno.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. IMPORTÂNCIA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os lantanídeos constituem um grupo de quinze elementos químicos que, juntamente com o ítrio e escândio, são comumente conhecidos como “terras raras”, *rare earths metals* de acordo com a IUPAC¹⁵ ou ainda pela sigla REE (*rare earth elements*), difundida na literatura. Apesar desta terminologia antiga ainda ser amplamente utilizada, atualmente sabe-se que a maioria destes elementos na verdade não são tão raros como se imaginava. A Tabela I lista algumas propriedades dos REE como número atômico (*Z*), seus respectivos símbolos, nomes, abundâncias naturais na crosta terrestre e número de elétrons 4f dos íons trivalentes.

Tabela I. Propriedades dos REE (em ordem crescente de número atômico).¹⁶ (adaptado)

Símbolo	Nome	Abundância natural na crosta terrestre (mg kg ⁻¹)	Nº de elétrons no orbital 4f do íon 3+
₂₁ Sc	Escândio	22	0
₃₉ Y	Ítrio	33	0
₅₇ La	Lantânio	39	0
₅₈ Ce	Cério	66,5	1
₅₉ Pr	Praseodímio	9,2	2
₆₀ Nd	Neodímio	41,5	3
₆₁ Pm	Promécio	-	4
₆₂ Sm	Samário	7,05	5
₆₃ Eu	Európio	2,0	6
₆₄ Gd	Gadolínio	6,2	7
₆₅ Tb	Térbio	1,2	8
₆₆ Dy	Disprósio	5,2	9
₆₇ Ho	Hólmio	1,3	10
₆₈ Er	Érbio	3,5	11
₆₉ Tm	Túlio	0,52	12
₇₀ Yb	Itérbio	3,2	13
₇₁ Lu	Lutécio	0,8	14

(-) radioativo

Em 1787, Carl Axel Arrhenius encontrou uma rocha de coloração preta em uma mina na cidade de Ytterby na Suécia. Arrhenius enviou amostra do mineral para Johan Gadolin que, ao analisar a composição química deste mineral, constatou a presença de um óxido (ou “terra”, denominação da época) de um elemento desconhecido.¹⁷ Os resultados foram

publicados em 1794 e posteriormente o elemento recebeu o nome de *yttrium*. Inspirados pela descoberta de Gadolin, Wilhelm Hisinger e Jöns Jacob Berzelius analisaram uma rocha proveniente de outra região rica em minerais da Suécia, esperando também encontrar ítrio.¹⁷ Entretanto, eles não obtiveram o elemento com as características descritas por Gadolin, mas descobriram um novo elemento, mais tarde denominado *cerium* – o primeiro lantanídeo encontrado.¹⁷ A partir dos minérios que foram nomeados gadolinita e cerita, e também de outros encontrados ao longo dos anos, exaustivos processos de separação e recristalização foram realizados em busca de elementos químicos desconhecidos.¹⁷ O surgimento da espectroscopia facilitou essa pesquisa e dezesseis REE foram encontrados até 1907.¹⁷ O elemento promécio foi detectado apenas em 1943 em um reator nuclear, mas este elemento não existe naturalmente.¹⁷

A história da descoberta dos REE¹⁷ ressalta que o processo de separação e isolamento desses elementos foi um dos maiores desafios para seu estudo científico e também para as aplicações industriais que foram posteriormente desenvolvidas. Esta dificuldade se deve ao fato que estes elementos ocorrerem associados uns aos outros em seus minerais, além de possuírem propriedades químicas muito semelhantes.^{18,19} Dentre as similaridades entre os REE, vale destacar seus baixos potenciais de ionização, formando com facilidade compostos iônicos onde, majoritariamente, possuem estado de oxidação +3. Entretanto, a característica mais peculiar deste grupo é a presença de orbitais f energeticamente acessíveis. O Sc e Y não possuem elétrons em orbitais f, já no La os orbitais f encontram-se “vazios”, mas ao decorrer do sexto período os orbitais f apresentam-se gradualmente preenchidos, com um elétron f (f^1) no caso do Ce e até quatorze elétrons (f^{14}), no caso do Lu.²⁰ Os orbitais f eletronicamente incompletos conferem propriedades magnéticas excepcionais aos REE, que resultaram na aplicação desses elementos na fabricação de ímãs permanentes,¹⁸ atualmente amplamente empregados, constituindo a maior utilização dos REE.²¹ O ímã de NdFeB é aplicado em turbinas eólicas, motores elétricos, alto-falantes, separações magnéticas, aparelhos de exames médicos, entre outros ramos importantes.¹⁸ A segunda maior aplicação²¹ está na manufatura de catalisadores para o processo de craqueamento catalítico fluido (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC) em refinarias de petróleo.^{3,22} Os catalisadores aplicados no FCC são zeólitas, estruturas complexas formadas por átomos de Si e Al no centro de tetraedros de átomos de oxigênio. O Si forma um sítio neutro, enquanto o Al resulta em um sítio com carga -1 que deve ser contrabalanceado por um íon positivo. Quando este íon é o Na^+ , a zeólita não é estável termicamente. Quando alguns dos íons Na^+ são trocados por REE (principalmente La e Ce) a estrutura é mais coesa e se torna mais resistente às altas temperaturas do processo de

craqueamento, tendo em vista que estes íons trivalentes formam “pontes” na estrutura,³ como pode ser visto na Figura 1.

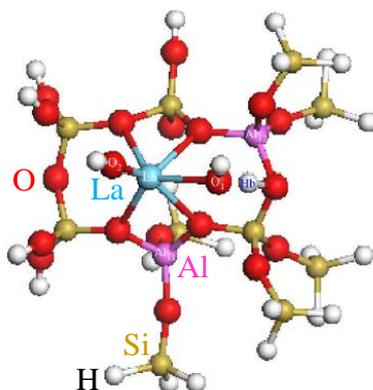


Figura 1. Estrutura de uma zeólita a base de La.²³ (adaptado)

A Figura 2 mostra as diferentes aplicações dos REE na forma de óxidos (baseado nos dados apresentados na referência 21), elementos que entraram para a lista de “materiais críticos” ou “estratégicos” em alguns países.^{24,25} O gráfico também mostra que Ce, La e Nd constituem a parcela mais significativa de aplicações, em parte devido a maior abundância destes três elementos e conseqüente menor preço.²⁶

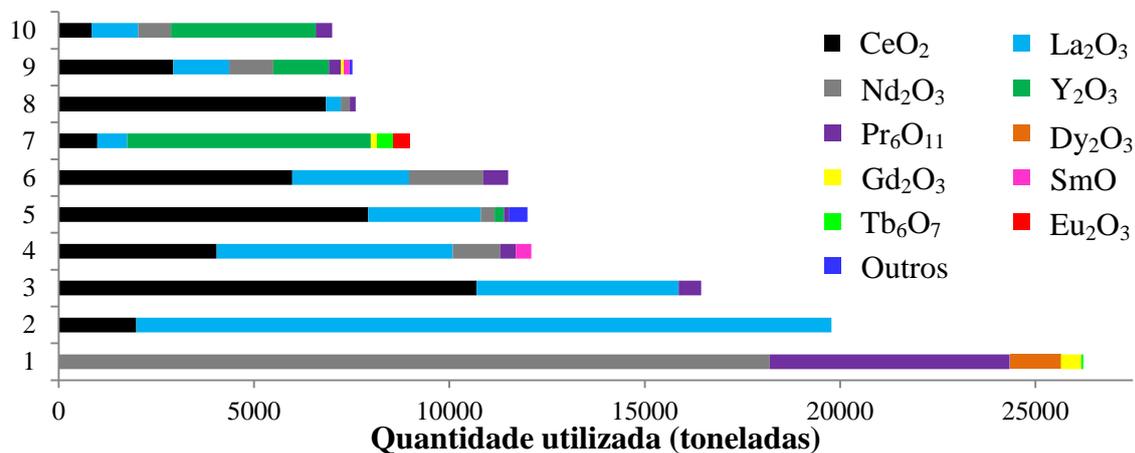


Figura 2. Uso mundial de óxidos de REE estimado no ano de 2008, de acordo com diversos ramos de aplicação. Onde: (1) ímãs, (2) catalisadores FCC, (3) polimento de superfícies especiais, (4) baterias, (5) aditivos em vidros, (6) metalurgia, (7) materiais luminescentes, (8) catalisadores automobilísticos, (9) outros, (10) indústria cerâmica.

As diversas e crescentes aplicações dos REE geraram uma demanda em larga escala. Sua produção nos últimos anos e também as reservas existentes, estimadas em massa de

óxido, estão apresentadas na Tabela II, de acordo com os respectivos países.²⁶ Os dois principais minerais explorados economicamente são a bastnasita e a monazita, constituídas basicamente por fluorocarbonatos e fosfatos de REE, respectivamente. Nestes, Ce e La são encontrados em concentração mais elevada do que os demais.^{18,19}

Tabela II. Produção anual de REE e reservas estimadas por país de origem.²⁶

País	Produção (toneladas)		Reservas (toneladas)
	2013	2014	
Austrália	2.000	2.500	3.200.000
Brasil	330	0	22.000.000
China	9.000	95.000	55.000.000
Estados Unidos	5.500	7.000	1800.000
Índia	2.900	3.000	3.100.000
Malásia	180	200	30.000
Rússia	2.500	2.500	*
Tailândia	800	1.100	-
Vietnã	220	200	*
Outros países	-	-	41.000.000

(-) não determinado (*) inclusos em “outros países”.

Apesar da considerável abundância de reservas, a bastnasita e a monazita ocorrem distribuídas em misturas com outras formações rochosas, o que é um dos obstáculos para sua exploração, além da própria dificuldade na obtenção dos óxidos de cada elemento separadamente. Assim, em contraste com os benefícios trazidos pela introdução de REE na indústria, a atividade de mineração de tais elementos gera volumes alarmantes de resíduos, advindos das inúmeras etapas de tratamentos químicos necessários para sua purificação. No caso da monazita, há a extração concomitante de tório e urânio, elementos radiativos que necessitam uma destinação adequada.^{18,19} Cabe ressaltar que a China, que detém aproximadamente 95% da produção mundial de REE, possui um enorme volume de resíduo tóxico disposta no ambiente (gerado dos processos de mineração de REE), o que tem recebido atenção da população mundial, decorrente da contaminação causada.^{4,27,28}

Devido a estes fatores e a necessidade de utilização sustentável dos recursos naturais,²⁹ há interesse em determinar a concentração de REE nos produtos em que são aplicados, para presumir a viabilidade econômica da reciclagem de tais produtos.³⁰ Além disso, a determinação de REE em outros diversos materiais e amostras ambientais permite o posterior estudo de quanto, onde e em que forma estes elementos voltam para o meio ambiente em diversas formas após a ação antropogênica.⁶ Considerando esta situação, merece destaque o

caso dos catalisadores empregados no FCC, produto que contribui largamente para a exploração de REE. A destinação final destes catalisadores em uma refinaria brasileira foi tema de estudo que abordou diversos meios pelos quais os catalisadores são perdidos durante o processo de FCC.³¹

2.1.1. FCC e destino final dos catalisadores

Resumidamente, o processo de FCC em uma refinaria de petróleo possui o objetivo de produzir derivados mais leves (gasolina, diesel, nafta, entre outros) a partir de resíduos contendo hidrocarbonetos pesados. Esse processo ocorre a altas temperaturas e tem como inconveniente a produção de coque. Entretanto, o coque é consumido no próprio processo, pois se encontra depositado no catalisador.^{1,32} O processo está representado de maneira ilustrativa na Figura 3.

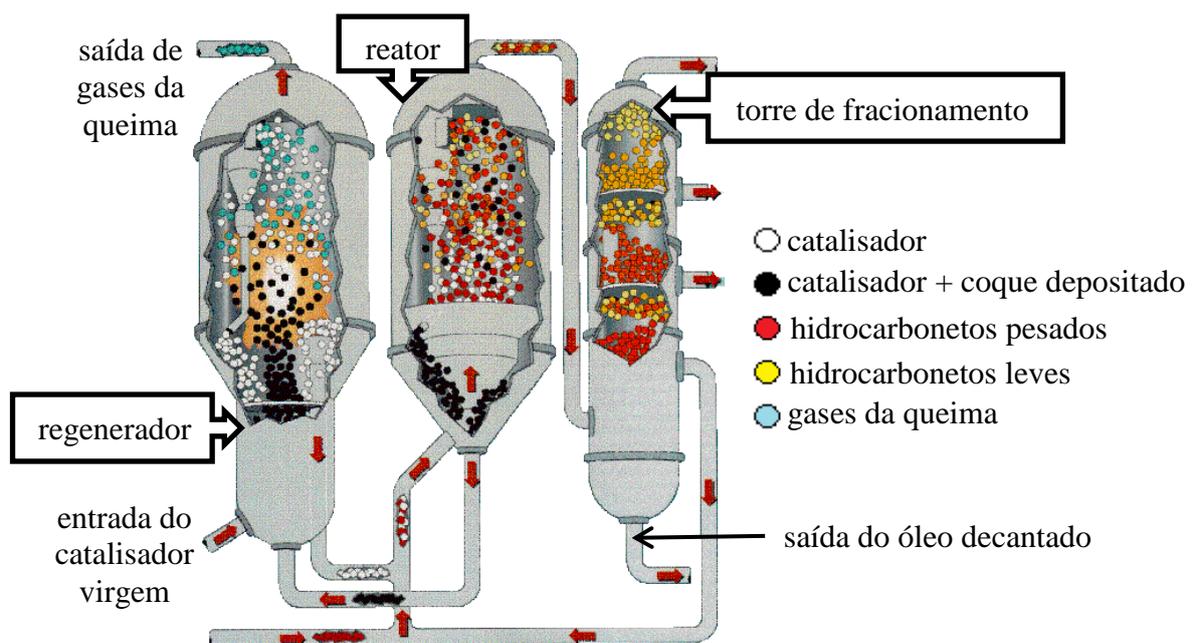


Figura 3. Esquema ilustrativo do processo de craqueamento catalítico fluido.³³ (adaptado)

Como pode ser visto na Figura 3, há um processo cíclico em que o catalisador sai do reator e passa para o regenerador, onde ocorre a combustão do coque depositado. Porém, parte do catalisador gasto não volta para o processo, havendo necessidade de entrada constante de catalisador virgem para manter a eficiência catalítica. Desta forma, aproximadamente 300 kg de REE são consumidos diariamente em uma refinaria, quando o catalisador utilizado é a base

de REE, o que pode variar de acordo com o teor destes elementos no catalisador e a capacidade da unidade de FCC.³⁴ Os catalisadores gastos, na maioria dos casos, acabam sendo descartados ou, alternativamente, são consumidos na produção de cimento e cerâmicas, como agente filtrante no tratamento de efluentes e como aditivos em asfalto.³⁵ A recuperação de REE em catalisadores já foi reportada por alguns autores.^{30,36} Em alguns trabalhos, foi feita a relação entre a concentração de REE presente em emissões atmosféricas de uma refinaria com a concentração encontrada nos catalisadores,^{5,37,38} pois apesar do uso de ciclones para separação de material particulado no regenerador, parte do catalisador é carregado juntamente com o gás da queima do coque.

Além disso, partículas de catalisador podem ser carregadas juntamente com os produtos do craqueamento, concentrando-se na fração mais pesada, o óleo decantado. Este óleo contém grande quantidade de compostos aromáticos,³⁹ e é um dos aglomerados de hidrocarbonetos residuais pesados utilizados como carga em uma outra unidade da refinaria, denominada Unidade de Coqueamento Retardado (UCR).⁴⁰⁻⁴³ Por isto, o coque produzido na UCR a partir de óleo decantado, pode conter REE advindos de quantidades residuais do catalisador.

2.2. OBTENÇÃO E COMPOSIÇÃO DO COQUE DE PETRÓLEO

Em uma UCR, hidrocarbonetos pesados são aquecidos em um reator à aproximadamente 500 °C. Para que o processo seja contínuo, são utilizados dois reatores; enquanto um está sob aquecimento, o coque formado no segundo é removido por meio de jatos de água.^{1,7,44} A Figura 4 apresenta um esquema simplificado deste processo.

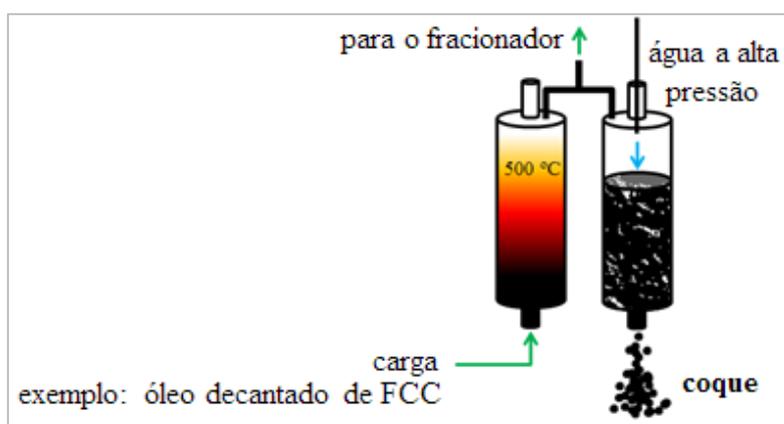


Figura 4. Esquema simplificado de uma UCR.

Na UCR ocorrem reações de craqueamento via formação de radicais, que produzem os derivados mais leves (GLP, nafta),¹ mas também ocorrem reações paralelas responsáveis pela formação de moléculas ainda maiores (Figura 5), com anéis aromáticos condensados e com elevado peso molecular, que constituem o coque.¹²

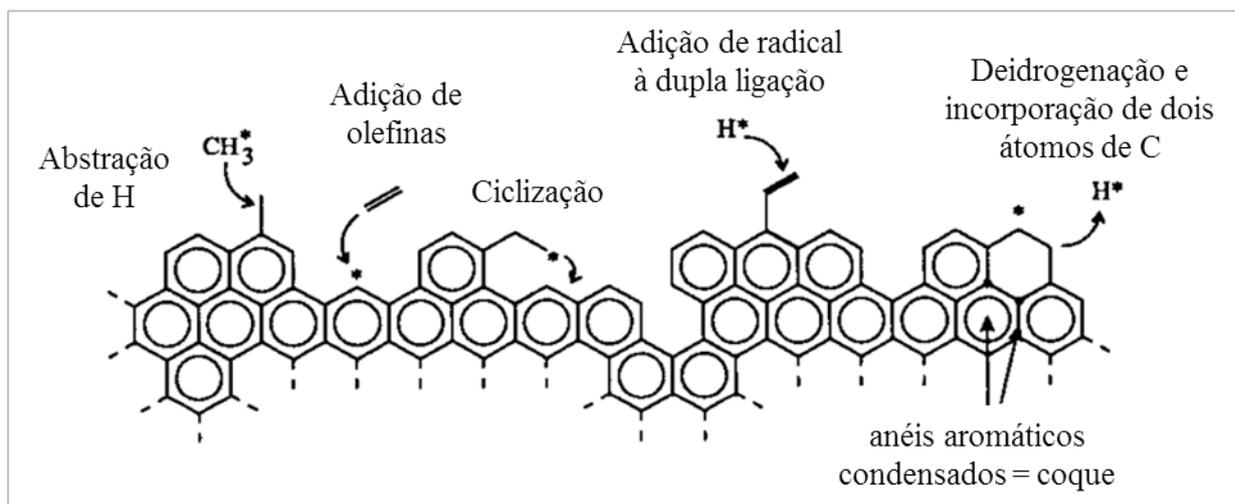


Figura 5. Formação de coque via reações radicais que ocorrem na UCR.¹² (adaptado)

Apesar de ser considerado um subproduto da produção dos derivados de petróleo, o coque possui diversas aplicações importantes, tais como a manufatura de eletrodos de grafite de alta qualidade, de ânodos para indústria do Al, uso como combustível, entre outras, as quais dependem do teor de impurezas (S e metais).⁷ Por sua vez, este teor e também a estrutura química do coque varia de acordo com a carga utilizada (óleo decantado, resíduo de vácuo) e as condições do processo.⁴⁵ O coque produzido a partir de óleo decantado de FCC é preferencialmente utilizado para a produção de eletrodos de grafite de alta pureza para uso em fornos de arco elétrico na indústria do aço.^{7,46} As concentrações limites estabelecidas para Fe, Ni, S, V e cinzas para esta aplicação são 0,013, 0,02, 0,5-10, 0,01 e 0,25%, respectivamente.⁷ No entanto, não foram encontrados limites estabelecidos para os REE em coque de petróleo quando este é utilizado para a produção de eletrodos de grafite de alta pureza.

2.3. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA EMPREGADOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE COQUE

A maioria das técnicas de espectrometria atômica exige uma etapa de pré-tratamento da amostra, tanto para transformá-la em uma solução, pois nem sempre a análise de sólidos é compatível com o instrumento utilizado nas determinações, quanto para eliminar a matéria orgânica causadora de interferências e outros inconvenientes. Idealmente, se a decomposição for completa, os analitos são solubilizados enquanto os compostos orgânicos são oxidados a H_2O , CO_2 e outros gases.¹¹ A conhecida estabilidade de anéis aromáticos⁴⁷ dificulta a análise química inorgânica do coque, pois técnicas como ICP OES e muitas outras exigem que a introdução da amostra esteja na forma de solução, necessitando aplicar uma etapa de pré-tratamento da amostra.

Muitos dos trabalhos focados na decomposição de coque têm por objetivo a determinação de S em coque de carvão, que é utilizado para a redução de minério de ferro (o S presente acaba sendo transferido para o ferro e por isso a concentração deste elemento é um parâmetro a ser controlado).⁴⁸ Para coque de petróleo, a maioria dos trabalhos têm por objetivo a determinação de Ni, V e S, impurezas presentes em maiores quantidades e que são restringidas pelas indústrias que utilizam este material como fonte de C. Também, quando o coque de petróleo é usado como combustível, existem limites para as impurezas, principalmente S, tendo em vista que esse elemento é responsável pela poluição ambiental (emissão de gases SO_x).^{7,46}

Como pode ser constatado na Figura 6, os métodos reportados para decomposição de coque de petróleo e de carvão, publicados no período de 1901 a 1985, correspondem aos métodos clássicos de decomposição (fusão, combustão e decomposição por via úmida com aquecimento condutivo). A partir de 1990, houve aplicação de métodos de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas. De 2008 em diante, foram publicados alguns trabalhos relatando a aplicação da combustão iniciada por micro-ondas e a partir de 2015, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta também foi utilizada.

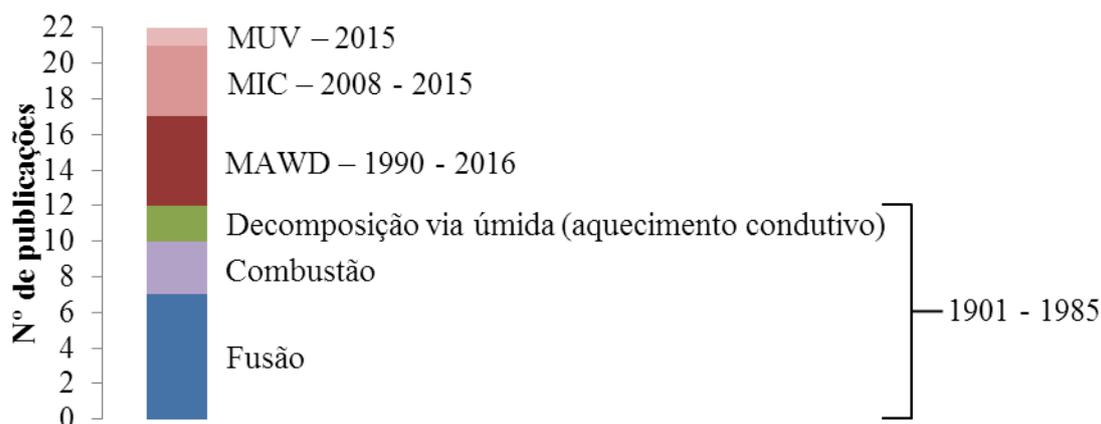


Figura 6. Relação do número e período das publicações (banco de dados Scopus) referentes a métodos de decomposição empregados para análise inorgânica de coque (petróleo e carvão). MUV: decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e UV, MIC: combustão iniciada por micro-ondas, MAWD decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.

2.3.1. Decomposição por fusão

O método de decomposição por fusão consiste na mistura de uma porção da amostra com um fundente, geralmente em um cadinho, de platina ou níquel, seguida por aquecimento a temperatura igual ou maior ao ponto de fusão do fundente utilizado, ocorrendo a “solubilização” da amostra no fundente. Após resfriada a mistura, esta pode ser analisada tanto na forma sólida como também é possível transformá-la em uma solução.⁴⁹ A decomposição por fusão é eficiente devido às altas temperaturas requeridas no processo (aproximadamente 1000 °C) e pela presença do fundente em grandes proporções em relação a amostra (entre 2 e 20 vezes), formando um ambiente com elevada concentração de eletrólitos.⁵⁰

Entre as variáveis do método estão a forma de aquecimento (em forno mufla ou sobre chama), o fundente (carbonatos, boratos), a necessidade de adição de um oxidante (peróxidos, cloratos) e a proporção destes, a temperatura (de acordo com o ponto de fusão do fundente), o material de fabricação do cadinho (platina, grafite), entre outros.^{49,50}

O primeiro trabalho encontrado que reporta análise de coque cita o uso da fusão no preparo da amostra para posterior determinação de As.⁵¹ Neste trabalho foi utilizada uma mistura de 0,5 a 2 g de amostra com 2 g de MgO e 0,5 g de Na₂CO₃. Após 1 h de aquecimento na chama, 0,5 g de NH₄NO₃ foram adicionados, com objetivo de eliminar os

sulfetos formados. O sólido resultante foi diluído em H_2SO_4 concentrado e a determinação foi feita pelo método de Marsh-Berzelius.⁵¹

Dois anos mais tarde, em 1903, duas publicações citam a fusão como método de preparo de amostra de coque de carvão.^{52,53} Ambos os pesquisadores utilizaram Na_2O_2 como fundente, misturado com 0,7 g da amostra em cadinho de Ni. Em um dos trabalhos foi usada nitrocelulose como material para auxiliar a ignição⁵² e no outro foi apenas utilizado um fio incandescente para iniciar o processo.⁵³ Em 1940,⁵⁴ também para decomposição de coque de carvão, foram utilizados 0,5 g de amostra, 2 g de MgO/1 g de Na_2CO_3 (mistura de Eschka) e 0,2 g de KClO_4 . O aquecimento foi efetuado em forno mufla a 760 °C.⁵⁴ Método similar foi empregado por Tomkins em 1942 para o mesmo tipo de amostra.⁵⁵ Todos estes trabalhos publicados visavam a determinação de S em coque de carvão. No ano de 1915, fusão com 3 a 6 g da mistura de Eshka adicionada a 2,5 a 5 g de coque de carvão foi realizada previamente a determinação de cloreto.⁵⁶

A fusão foi ainda aplicada em 1979 para decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de V. Neste trabalho, a matéria orgânica foi eliminada previamente por combustão de 1 a 5 g de amostra a 650 °C em forno mufla, seguida de fusão com 5 g de Na_2CO_3 e alguns cristais de KNO_3 a 950 °C.⁵⁷

A grande maioria destes trabalhos relata a solubilização dos fundidos resultantes em água ou ácidos diluídos, seguida por uma etapa de filtração. A principal vantagem da fusão é sua aplicabilidade para matrizes que não são facilmente atacadas por ácidos, que é o caso de óxidos refratários. Dentre as desvantagens deste método cabe citar a baixa frequência analítica, as possíveis perdas dos analitos por volatilização e a presença de sais em grandes quantidades.¹¹ Este último problema recebe atenção no caso da utilização de técnicas com plasma, em que a presença excessiva de eletrólitos reflete em alterações no sinal dos analitos.⁵⁸

Na Tabela III foram listadas algumas informações destes trabalhos citados, os quais aplicam a fusão como método de decomposição da amostra de coque.

Tabela III. Publicações envolvendo métodos de fusão para a decomposição de coque.

Analito	Coque	Fundente	Determinação	Ref.
As	carvão	MgO, Na ₂ CO ₃	Marsh-Berzelius	51
Cl	carvão	MgO, Na ₂ CO ₃	Volumetria	56
S	carvão	MgO, Na ₂ CO ₃	Volumetria	55
S	carvão	MgO, Na ₂ CO ₃ , KClO ₄	Volumetria	54
V	petróleo	Na ₂ CO ₃ , KNO ₃	Fotometria	57
S	carvão	Na ₂ O ₂	Gravimetria	52
S	carvão	Na ₂ O ₂	Volumetria	53

2.3.2. Decomposição por combustão

A decomposição por via seca realizada em fornos tipo mufla é uma das formas mais simples de decomposição, onde a queima da matéria orgânica se dá pelo oxigênio do ar e a energia de ativação da combustão é alcançada devido às altas temperaturas atingidas no forno.¹¹ As cinzas resultantes do processo de queima são dissolvidas em água ou ácidos diluídos na maioria dos casos. Apesar da facilidade no manuseio, a amostra permanece sob aquecimento por um período longo, aumentando o tempo necessário na etapa de preparo da amostra. Também, as altas temperaturas acarretam em consideráveis perdas dos analitos,¹¹ impossibilitando a aplicação da combustão para elementos que são ou formam espécies voláteis na temperatura de trabalho. Zamilova *et al*⁵⁹ utilizaram este método de decomposição da amostra de coque de petróleo, para posterior determinação de V, Fe, Cr e Mn. O procedimento consistiu na combustão de 0,5 g da amostra em cadinho de Pt a 850 °C e as cinzas resultantes foram dissolvidas em HCl diluído. Neste caso, a determinação foi quantitativa apesar das altas temperaturas de decomposição.

A combustão em sistemas fechados evita possíveis perdas por volatilização e minimiza a contaminação, ao mesmo tempo que exige maior perícia no manuseio. Uma das formas de executar este método é com o uso do frasco de combustão de Schöninger.^{49,50} Oxigênio é adicionado ao frasco contendo solução absorvedora e a tampa (onde se encontra fixado o suporte metálico com amostra envolta em papel filtro) é colocada após se dar ignição na extremidade do papel.¹¹ Este processo está esquematizado na Figura 7.

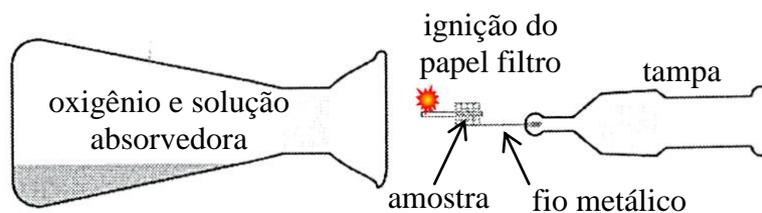


Figura 7. Procedimento de combustão em frasco de Schöniger.¹¹ (adaptado)

Em 1972 a combustão em frasco de Schöniger foi aplicada para decomposição de 10 mg de coque de carvão, com 10 mL de solução absorvedora constituída por 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, mostrando-se adequada para a posterior determinação de P (na forma de fosfomolibdato por espectrofotometria).⁶⁰

Com relação ao frasco de Schöniger cabe destacar que uma das limitações do sistema é o uso de massas de amostra muito pequenas (na faixa de 2 a 200 mg).⁴⁹ Este problema pode ser contornado pelo uso de bombas calorimétricas para o processo de combustão, pois estas possuem paredes metálicas, mais resistentes à pressões elevadas.

Na combustão em bomba calorimétrica, a amostra é colocada na forma de comprimido sobre o sistema e este é fechado, O₂ é adicionado através das válvulas específicas e então a ignição é feita através de contato elétrico dos eletrodos de Pt com a amostra.¹¹ Em 1933 este método foi aplicado para combustão de 1 g de coque de carvão, utilizando água como solução absorvedora e posterior determinação de S por volumetria.⁶¹ Tomkins também empregou este método, reportado juntamente com a aplicação da fusão já citada.⁵⁵

Apesar da elevada eficiência da decomposição de sistemas clássicos de combustão em sistemas fechados, estes permitem a decomposição de apenas uma amostra por vez. Ainda, no caso da bomba, a etapa de lavagem e lixiviação dos analitos das paredes internas é dificultada.¹¹

Em 2004, um método desenvolvido por Flores *et al* uniu as vantagens da decomposição por combustão com a potencialidade da radiação micro-ondas.⁶² Pela sua eficiência em promover rápido aquecimento interno e uniforme, a radiação micro-ondas é capaz de iniciar reações de combustão, fenômeno que foi explorado na síntese de vários compostos e materiais.⁶³ No método desenvolvido pelos autores, a amostra, na forma de comprimido, é colocada em um suporte de quartzo, juntamente com papel filtro umedecido com solução de NH₄NO₃. O suporte é introduzido no frasco contendo uma solução absorvedora adequada, onde é feita a pressurização do sistema com O₂ e, então, a irradiação com micro-ondas é iniciada.⁶²

De 2008 a 2015, quatro trabalhos foram publicados com respeito à aplicação de MIC para decomposição de coque de petróleo e determinação de diversos elementos. Em todos eles, foram utilizados de 0,1 a 0,5 g da amostra, papel filtro umedecido com 50 µl de solução contendo 6 mol L⁻¹ de NH₄NO₃, pressurização com 20 bar de O₂ e aquecimento por 5 minutos, com 1400 W de potência.⁶⁴⁻⁶⁷ Para determinação de cloreto, água foi utilizada como solução absorvedora;⁶⁴ para S, solução de (NH₄)₂CO₃ 0,5 mol l;⁶⁵ para Ni, V e S, solução de HNO₃ 2 mol L⁻¹⁶⁶ e para S e Cl, solução de NH₄OH 50 mmol L⁻¹.⁶⁷ Em todos estes casos, a MIC se mostrou um método adequado para decomposição de coque de petróleo e posterior determinação dos elementos de interesse por técnicas diversas. A escolha da solução absorvedora depende da sua eficiência para recuperação dos analitos e também da técnica de determinação a ser utilizada.

Na Tabela IV são mostradas, resumidamente, algumas informações dos trabalhos publicados na literatura referentes a aplicação da combustão para decomposição da amostra de coque e posterior determinação de analitos diversos.

Tabela IV. Publicações envolvendo métodos de combustão para a decomposição de coque.

Analito	Coque	Aparato/ sol. abs. ou temperatura	Determinação	Ref.
S	carvão	bomba calorimetria/ H ₂ O	Volumetria	61
S	carvão	bomba calorimetria/ H ₂ O	Volumetria	55
P	carvão	frasco Shöniger/ H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹	Espectrofotometria	60
Cr Fe Mn V	petróleo	forno mufla/ 850 °C	GF AAS ^a	59
S	petróleo	MIC ^d / (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹	ICP OES ^b	65
Ni S V	petróleo	MIC ^d / HNO ₃ 2 mol L ⁻¹	ICP OES ^b	66
Cl S	petróleo	MIC ^d / NH ₄ OH 50 mmol L ⁻¹	Fotometria	67
Cl	petróleo	MIC ^d / H ₂ O	IC ^c	64

^a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

^b espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

^c cromatografia iônica

^d combustão iniciada por micro-ondas

2.3.3. Decomposição por via úmida

A decomposição da amostra por via úmida é um dos métodos mais empregados,⁵⁰ o qual sofreu muitas modificações e aperfeiçoamentos ao longo dos anos.

A maneira mais simples de proceder uma decomposição por via úmida é transferir a amostra para um frasco, adicionar o ácido (ou mistura de ácidos) adequado e submeter ao aquecimento em bloco ou chapa metálica próprios para este fim.⁶⁸ Entretanto, a decomposição em sistemas fechados é mais vantajosa e vários tipos de frascos foram desenvolvidos ao longo dos anos, constituídos por materiais poliméricos resistentes, e também por quartzo.¹¹ Dentre os ácidos comumente utilizados estão os oxidantes (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4) e não oxidantes ou complexantes (HCl , HF , H_2SO_4 diluído, HClO_4 diluído e H_3PO_4). Estes ácidos são aplicados individualmente ou misturados em diferentes proporções. Em alguns casos, outros reagentes (H_2O_2 , por exemplo) são adicionados para melhorar a eficiência da decomposição.⁵⁰

A decomposição de coque por via úmida, com aquecimento convencional, foi recomendada apenas em dois trabalhos publicados. Em 1941, para determinação de S e P, foi reportada a decomposição, em sistema aberto, de 1 g de coque por meio de várias etapas com adições sucessivas de diversos reagentes (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , HClO_4 , Br_2 , HF , HCl , entre outros) e aquecimento.⁶⁹ Em 1957, foi empregado aparato com frasco de Kjeldahl para determinação de As, cujo método consistiu na adição de 7 mL de H_2SO_4 e 3,5 mL de HNO_3 a 1 g de amostra, aquecimento com bico de Bunsen, seguida de adições sucessivas de HNO_3 . A solução resultante tinha coloração amarelo-esverdeado após longos períodos sob aquecimento.⁷⁰

Estes trabalhos evidenciaram que a decomposição por via úmida com aquecimento convencional se mostrou um método trabalhoso, devido à complexidade da estrutura química do coque. Alguns dos problemas enfrentados no uso de métodos de decomposição por via úmida são a decomposição incompleta da matéria orgânica e o elevado teor de ácido na solução final obtida, que podem interferir nas posteriores determinações dos elementos de interesse. Entretanto, o advento da MAWD alavancou estudos com objetivo de contornar estas dificuldades.⁷¹

2.3.4. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

O campo elétrico oscilante das micro-ondas, radiação que compreende frequências de 300 a 300000 MHz, promove agitação das moléculas por meio de rotação dipolar e condução iônica. O aquecimento por radiação micro-ondas é uniforme, rápido e a perda de energia térmica para o ambiente é baixa. Estes benefícios foram aproveitados em diversos ramos de aplicações das micro-ondas.⁷² A aplicação da radiação micro-ondas como fonte de energia

para promover aquecimento nos processos de decomposição por via úmida levou a resultados muito promissores para os mais variados tipos de amostras.

Nos primeiros trabalhos envolvendo a radiação micro-ondas para decomposição de amostras, equipamentos domésticos foram adaptados, com algumas medidas de segurança.⁷³ Em 1990, um aparato adaptado foi utilizado para extração de V em coque de petróleo em frascos de quartzo com tampa. Neste caso, 0,1 a 1,5 g de amostra, 5 mL de HNO₃, 2 mL de HCl foram adicionados ao frasco, com aquecimento durante 15 minutos. Foi necessária uma etapa de filtração para separar o resíduo sólido, mas a extração foi quantitativa.⁷⁴ Desde então, diversos modelos de fornos micro-ondas específicos para uso em laboratório foram desenvolvidos. Frascos capazes de suportar temperatura e pressão elevadas, juntamente com sensores para as mesmas e variados dispositivos de segurança, fizeram da MAWD um método muito utilizado.

Em 2007, As, Br e I foram determinados em coque de petróleo após MAWD, sendo que 0,1 g de amostra, 7 a 8 mL de HNO₃ fumegante, 1 a 2 mL de HF e 2 mL H₂O₂ foram utilizados, com aquecimento a 1000 W de potência, por 70 min e temperatura máxima de 200 °C. O digerido final tinha aspecto transparente e coloração amarela pálida. Foi necessário adicionar H₃BO₃ para remoção do HF.⁷⁵ No mesmo ano foi proposto um método para determinação de Si, Fe e V em coque de petróleo, sendo 0,05 g de amostra e 2,5 mL HNO₃ utilizados na etapa de MAWD. O tempo de irradiação foi 1 h e a pressão e potência máximas estipuladas em 8 bar e 425 W, respectivamente. Posteriormente, foi realizada remoção do ácido em banho térmico. O método se mostrou adequado para determinação dos analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).⁷⁶

Dois anos mais tarde foi publicado um método para determinação de Pt em coque de carvão. Primeiramente, a amostra foi aquecida a 600 °C, em mufla, por 3 ou 6 dias. Para a MAWD foram utilizados 50 a 100 mg do sólido obtido da amostra calcinada, 2 mL HNO₃, 6 mL HCl e temperatura máxima de 200 °C. Ácido fluorídrico foi adicionado após esta etapa e a mistura aquecida a 210 °C, seguida der adição de HCl até secura e aferição do volume da solução com HCl 2 mol L⁻¹. Resíduos sólidos foram observados na solução final.¹⁴ Já em 2015, para determinação de Hg em coque de petróleo, no procedimento MAWD foram utilizados 0,1 g de amostra, 4 mL de HNO₃, 1 mL de HCl, 0,5 mL de HF e programa de aquecimento com tempo total de 32 minutos e temperatura máxima de 180 °C. Resíduos sólidos foram observados no digerido resultante.¹³

Diante da complexidade da matriz de coque de petróleo, nota-se que mesmo com emprego da radiação micro-ondas associada a ácidos concentrados ou (misturas de ácidos), as

decomposições foram pouco eficientes (presença de resíduo sólido). O uso excessivo de ácidos concentrados pode resultar em posteriores interferências na etapa de determinação do analito, além de não seguir os princípios da química verde.⁷⁷ Neste sentido, a utilização de ácidos diluídos foi um dos focos de estudos que aliaram as vantagens da radiação ultravioleta (UV) com a MAWD para decomposição da matéria orgânica. Lâmpadas que, pela irradiação com micro-ondas, são capazes de emitir radiação com comprimentos de onda na região UV haviam sido desenvolvidas para aplicações diversas⁷⁸ e agora também utilizadas para o preparo de amostras. A formação de radicais pela absorção de energia UV, principalmente por moléculas como H₂O₂, já era bastante explorada para degradação de matéria orgânica.⁷⁹

Recentemente foi desenvolvido um novo sistema para decomposição, combinando a radiação micro-ondas e a UV, onde as lâmpadas para emissão de radiação UV são introduzidas nos frascos de alta pressão usados para MAWD.⁸⁰ A lâmpada contém gás nobre e algum elemento excitável, que pode ser Cd, por exemplo. Alguns elétrons livres no interior da lâmpada são acelerados devido ao campo elétrico gerado pela radiação micro-ondas.⁷⁸ Os choques dos elétrons acelerados com o Cd, excita os elétrons deste elemento para níveis mais energéticos, que ao retornarem para o estado fundamental, emitem fótons com energia correspondente à faixa da radiação UV.⁷⁸

Em uma publicação recente, a decomposição de 500 mg de coque de petróleo foi efetuada por MUV (micro-ondas associada a UV), para posterior determinação de Ni, V e S por ICP OES. Foram necessários 4 mL de H₂O₂ 30% (m/m), 4 mL de HNO₃ 63 % (m/m) e 7 mL de água para decomposição das amostras. O tempo total do programa de aquecimento foi 60 minutos. Nestas condições, não foram observados resíduos sólidos na solução da amostra e o teor de carbono residual (RCC) foi menor que 23%.⁸¹

A Tabela V apresenta de maneira resumida estes trabalhos citados, que utilizam MAWD (ou MUV, neste último caso), em sistemas fechados, para decomposição de coque.

Tabela V. Publicações envolvendo MAWD ou MUV para a decomposição de coque.

Analito	Coque	Reagentes/ tempo de aquecimento (min.)	Determinação	Ref.
Fe Si V	petróleo	HNO ₃ / 60	MIP OES ^a	76
V	petróleo	HNO ₃ , HCl/ 15	GF AAS ^b	74
Hg	petróleo	HNO ₃ , HCl, HF/ 30	CV AFS ^c	13
Pt	carvão	HNO ₃ , HCl, HF/ -	ICP-MS ^d	14
As Br I	petróleo	HNO ₃ , HF, H ₂ O ₂ , H ₃ BO ₃ / 70	ICP-MS ^d	75
Ni S V	petróleo	HNO ₃ , H ₂ O ₂ / 60	ICP OES ^e	81

^a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

^b espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

^c espectrometria de fluorescência atômica por vapor frio

^d espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

^e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

2.3.5. Métodos oficiais

Os métodos oficiais recomendados pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para determinação de elementos-traço (metais diversos, que variam de acordo com a norma) em coque citam a aplicação de diferentes métodos de decomposição das amostras. Na maioria das normas ASTM, é indicado procedimento prévio de decomposição por via seca, seguida por fusão⁸²⁻⁸⁵ ou por decomposição ácida das cinzas resultantes.^{86,87} Também existe a possibilidade de análise direta, quando se aplica a técnica de XRF (Espectrometria de Fluorescência de Raios-X).⁸⁸ Para determinação de S em coque, uma das normas recomenda o uso da combustão em bomba calorimétrica ou fusão para decomposição da amostra.⁸⁹

2.4. DETERMINAÇÃO DE REE POR ICP OES

Os procedimentos para a determinação de REE em concentrações da ordem de mg L⁻¹ são razoavelmente simples (por métodos espectrofotométricos, por exemplo).⁹⁰ Entretanto, muitas amostras contém REE em quantidades bem inferiores a partes por milhão, o que leva à necessidade de melhor sensibilidade para determinação destes analitos.

A Figura 8 mostra a contribuição relativa de cada técnica instrumental nos trabalhos desenvolvidos para determinação de REE em matrizes diversas. A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é a mais utilizada, mas sabe-se que o custo desta última muitas vezes impossibilita seu uso para alguns laboratórios e em análise

de rotina. Por outro lado, a técnica de ICP OES é mais amplamente encontrada em laboratórios e pode ser apropriada para a determinação de REE, se for combinada a um método de preparo das amostras de maneira adequada, principalmente no caso de analitos presentes em baixas concentrações.

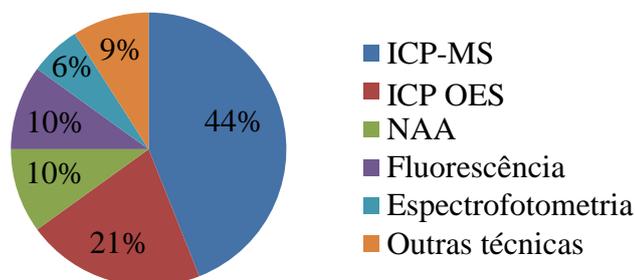


Figura 8. Contribuições relativas das técnicas instrumentais nos trabalhos desenvolvidos para determinação de REE. ICP-MS: espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, NAA: análise por ativação neutrônica.⁹¹ (adaptado)

A aplicação de ICP OES permite análise multielementar, ampla faixa linear de trabalho e baixos limites de detecção. Além disso, os espectros de emissão permitem vastas possibilidades de escolha de comprimentos de onda e a fonte de excitação (plasma de argônio) minimiza interferências químicas.⁸

O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado.⁹² Em um ICP, o plasma é formado na tocha, constituída por três tubos concêntricos com orifícios separados para introdução de gás (geralmente Ar) em diferentes vazões.⁹³ Pelo tubo mais interno (injetor, que pode ser constituído de quartzo ou alumina), é introduzido o aerossol da amostra formado e carregado pelo gás de nebulização. Pelo tubo intermediário (quartzo) passa o gás auxiliar, responsável por “empurrar” o plasma da extremidade da tocha. Pelo tubo mais externo (quartzo) percorre gás em alta vazão que causa a própria formação do plasma, além de resfriar a tocha e focalizar o plasma formado.⁹³ Externamente a tocha, há uma bobina de cobre onde é aplicada uma potência típica entre 0,5 e 1,5 kW, que induz um campo magnético oscilante, cujas linhas de força são orientadas axialmente no interior da tocha. Entretanto, para causar a ionização inicial do gás é necessária uma faísca, depois, a ionização se mantém pelos constantes choques entre as partículas e elevadas temperaturas (6000 a 10000 K) são alcançadas.⁹⁴ A referência 95 detalha de forma significativa o funcionamento do ICP.⁹⁵

Quando a solução da amostra atinge o plasma, ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, ionização e excitação. As transições eletrônicas dão origem a emissões de radiação com variados comprimentos de onda, e ocorrem tanto na forma atômica como na forma iônica dos elementos.⁹⁶

A nebulização pneumática é o processo mais utilizado para introdução da amostra no ICP. Este procedimento requer gás (geralmente Ar) a alta velocidade colidindo com o jato da solução da amostra para formação de pequenas gotículas, gerando um aerossol.⁹ Existem muitos modelos de nebulizadores, com diferentes ângulos de choque entre o gás e a solução da amostra e outras variáveis. A escolha do nebulizador mais adequado depende de vários fatores.⁹ Entretanto, o aerossol produzido pelo nebulizador ainda possui gotas grosseiras, que podem causar “esfriamento” do plasma, o que por sua vez pode acarretar em redução e instabilidade do sinal de emissão dos analitos. Isto ocorre porque o processo de dessolvatação de gotas maiores no plasma exige mais energia.⁹ Para reduzir a entrada de solvente no ICP são utilizadas câmaras de nebulização, onde, através de choques com as paredes da câmara, pela própria força da gravidade e por coalescência, as gotas maiores são separadas e drenadas. Variados formatos e tamanhos de câmaras de nebulização encontram-se disponíveis comercialmente.⁹

Foram desenvolvidos diversos sistemas de nebulização, acompanhados ou não de sistema de dessolvatação, com intuito de minimizar ainda mais o volume de solvente no aerossol e também elevar a quantidade do analito que atinge o plasma. Por exemplo, etapas de aquecimento ou resfriamento do aerossol, ou ainda, ambos em sequência, se mostraram bem sucedidas para remoção do solvente.⁹ Este último processo é o que ocorre no sistema comercial *APEX-Q*® (micronebulizador/câmara de nebulização equipado com sistema de dessolvatação), em que a câmara de nebulização é aquecida e, posteriormente, o aerossol passa por condensadores para remoção do solvente.⁹ Alternativas à nebulização pneumática, são a nebulização ultrassônica (USN) e a vaporização eletrotérmica (ETV), ambas utilizadas em ICP OES.⁹⁷

Apesar das várias vantagens da técnica de ICP OES, problemas de interferências nas determinações podem ocorrer.^{10,93,97} As interferências costumam ser divididas em dois grupos: espectrais e não-espectrais. As primeiras resultam das sobreposições de linhas de emissão que acontecem devido a coincidência de linhas dos emitidos por diferentes elementos. Um fato conflitante é que, ao mesmo tempo que as inúmeras possibilidades de transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia de um dado elemento ocasionam

liberdade para escolha do comprimento de onda de trabalho, também aumentam a probabilidade de coincidência entre as linhas de emissão de diferentes elementos.

As interferências espectrais são bastante significativas nas determinações de REE, pois a sobreposição de linhas espectrais dos elementos do grupo é comum devido suas semelhantes configurações eletrônicas. Por isso, deve-se tomar cuidado com a seleção das linhas a serem monitoradas nas determinações. Uma série de artigos publicados indicam a linha mais adequada para cada REE na presença de elevadas concentrações de outros elementos do grupo.⁹⁸⁻¹⁰⁴ Além disso, as baixas concentrações de REE agravam estes problemas, pois interferências espectrais causadas por elementos majoritários na amostra acabam sendo intensificadas. As interferências espectrais foram em parte minimizadas devido ao aperfeiçoamento dos espectrômetros, que atualmente apresentam uma maior resolução.

As interferências não-espectrais ou de matriz, são originadas pelas diferenças existentes entre as soluções de calibração e as amostras.¹⁰⁵ Estas diferenças podem ser causadas, por exemplo, por alterações na viscosidade e densidade da solução, que alteram os processos de nebulização.¹⁰⁶ Também, os constituintes da matriz podem modificar de diversas formas os processos de atomização, ionização e excitação no plasma.¹⁰⁶ As interferências não-espectrais mais comuns são causadas por ácidos,¹⁰⁷ elementos facilmente ionizáveis¹⁰⁸ e carbono orgânico em solução.¹⁰⁹

Uma das formas de atenuar este tipo de interferência é diluir a amostra, procedimento inviável no caso da determinação de elementos em baixas concentrações. Alternativamente, a de calibração com adição padrão e/ou padronização interna podem ser eficientes na compensação de efeitos de matriz.⁸ Neste último método, considera-se que as modificações causadas pela matriz têm igual magnitude para o elemento escolhido como padrão interno e para o analito, o que torna difícil sua aplicação no caso da determinação multielementar, pois em muitos casos as interferências de matriz são distintas de um elemento para outro. Por isso, a pré-concentração do analito e separação da matriz têm sido bastante aplicados para determinação de REE. Isto pode ser realizado de várias maneiras, sendo as mais comuns a passagem da amostra ou solução da mesma por resinas trocadoras de íons ou materiais adsorventes diversos. Em parte, a grande aplicação de métodos de separação/pré-concentração é justificada pelos tipos de amostra em que os REE são mais estudados. As amostras geológicas, por exemplo, contém vários elementos potencialmente causadores de interferências e o mesmo é válido para amostras de água.¹¹⁰

Diante destas considerações, as publicações referentes à determinação de REE por ICP OES dos últimos quinze anos encontram-se resumidas na Tabela VI, onde foram destacadas

as amostras, a aplicação ou não de etapa de separação da matriz e/ou pré-concentração do analito, o procedimento para contornar interferências e também o sistema de introdução da amostra utilizado. Conforme pode ser observado na Tabela VI, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura correspondem a determinação de REE em amostras de água e de origem geológica. Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura visando a determinação de REE em amostras de coque, incluindo coque de petróleo e também de carvão, evidenciando a importância de se desenvolver métodos para determinação desses elementos neste tipo de amostra.

Tabela VI. Publicações envolvendo a determinação de REE por ICP OES, no período de 2000 a 2016 (ordem cronológica decrescente).

Analitos	Amostras	(x) separação da matriz [x] pré-concentração do analito	Procedimento para contornar interferências de matriz e/ou espectrais	Nebulizador/ câmara nebulização	Ref.
La-Lu, Y, U	Óxido Zr	(x)	Precipitação	Concêntrico/ciclônica	111
Ce, Nd, Sm, Eu-Ho, Yb, Lu	Água	(x)[x]	Resina trocadora de íons	Fluxo cruzado/-	112
La-Lu	Baterias		Diluição e estudo de linhas espectrais	<i>GemCone</i> ®/ciclônica	113
La-Lu, Y	Óxido U	(x)[x]	Precipitação/carvão ativo	Concêntrico/-	114
La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb	Geológicas		Planejamento experimental de condições operacionais	Fluxo cruzado/ <i>Scott</i>	115
La-Lu	Vinho	(x)[x]	Extração no ponto nuvem	<i>APEX-Q</i>	116
La, Ce, Nd-Gd, Dy, Er, Yb, Y	Geológicas		Estudo de linhas espectrais/padrão interno (Lu)	Concêntrico/ciclônica e USN	117
Ce-Lu, Y, Sc	Biológicas	(x)[x]	Extração no ponto nuvem	Concêntrico/ciclônica	118
La-Lu	Ambientais		Estudo linhas espectrais/condições operacionais	USN	119
La-Lu, Y	Água	(x)[x]	Resina trocadora de íons	Concêntrico/ciclônica	120
La, Ce, Sm, Dy, Yb, Y	Água	[x]	Complexante/C18	<i>V-groove</i> /-	121
La, Ce, Nd-Gd, Dy, Er, Yb, Lu	Água	(x)[x]	Resina trocadora de íons	-	122

(-) não informado

Tabela VI. Continuação.

Analitos	Amostras	(x) separação da matriz [x] pré-concentração do analito	Procedimento para contornar interferências de matriz e/ou espectrais	Nebulizador/ câmara nebulização	Ref.
La, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb, Y	Geológicas	(x)[x]	TiO ₂ (nano) suportado em sílica	-	123
La, Ce, Sm, Dy, Y	Água	(x)[x]	Sílica modificada	V-groove/-	124
La, Ce, Nd, Sm,-Gd, Dy, Yb, Lu	Geológicas	(x)	Resina trocadora de íons	Concêntrico/-	125
La, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb	Água	(x)[x]	Nanotubos de C	-	126
La, Eu, Yb	Água	(x)[x]	Sílica modificada	Fluxo cruzado/-	127
Sm, Tm, Ho, Nd	Geológicas	(x)[x]	TiO ₂ (nano)	-	128
La, Nd, Sm, Eu, Er, Yb, Y	Geológicas	[x]	Extração líquido-líquido	-	129
La-Lu, Y, Sc	Geológicas	(x)	Resina trocadora de íons e correções matemáticas	USN	130
Ce Dy Eu Gd La Nd Sm Tb YbY	Geológicas	(x)	Resina trocadora de íons	Concêntrico/-	131
La-Lu, Y	Metalúrgicas	(x)[x]	Precipitação/extração líquido-líquido	Concêntrico/-	132
Ce-Lu, Y	Óxido La	(x)[x]	Complexante/HPLC(resina trocadora)	ETV	133
La, Pr-Lu	Óxido Ce	(x)[x]	Complexante/HPLC(resina trocadora)	ETV	134
La, Eu, Yb, Y	Biológica	(x)[x]	Resina trocadora de íons	ETV	135

(-) não informado

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS

A determinação de REE nas amostras de coque foi feita utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo *Optima 2000 DV* (PerkinElmer). Para introdução da amostra no ICP foi utilizado um micronebulizador concêntrico de perfluoroalcoóxido (PFA), acoplado a uma câmara de nebulização de vidro, associada com sistema de dessolvatação do aerossol (modelo *APEX-Q*[®], Elemental Scientific), esquematizado na Figura 9. Para operação do sistema *APEX-Q*, a câmara de nebulização, do tipo ciclônica, foi mantida em 140 °C, enquanto que os condensadores permaneceram a temperatura ambiente (condensador 1) e a 2 °C (condensador 2). Um nebulizador pneumático modelo *GemCone*[®] (PerkinElmer) acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica (PerkinElmer) também foi utilizado para introduzir a solução da amostra no ICP.

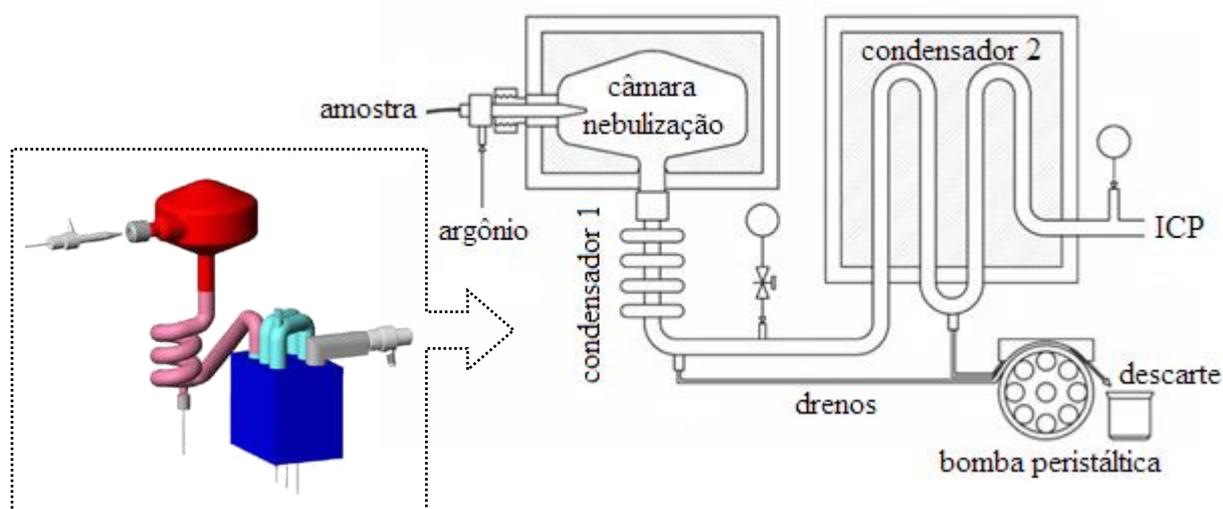


Figura 9. Representação esquemática do sistema *APEX-Q*.^{136,137} (adaptado)

Os principais parâmetros estabelecidos e acessórios utilizados para as medidas por ICP OES estão resumidos na Tabela VII.

Tabela VII. Principais parâmetros da operação e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES.

Parâmetro	Condição	
Sistema de nebulização	<i>GemCone</i>	<i>APEX-Q</i>
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,5	0,60
Câmara de nebulização	ciclônica	ciclônica
Temperaturas de aquecimento e resfriamento (°C)	-	140 e 2
	Nebulização	0,60 – 0,85
	Plasma	0,55 – 0,85
Vazão de argônio (L min ⁻¹)	Auxiliar	15
		0,2
Injetor		Alumina
Potência de radiofrequência (W)		1200 – 1400
Replicatas		2
Processamento do sinal		7 pontos por pico
Vista de observação do plasma		Axial
Comprimento de onda das linhas de emissão (nm)		La (II) 398,852
		Ce (II) 413,764
		Pr (II) 390,844
		Nd (II) 406,109
		Sm (II) 359,260
		Eu (II) 381,967
		Gd (II) 376,839
		Tb (II) 350,917
		Dy (II) 353,170
		Ho (II) 345,600
		Er (II) 369,265
		Tm (II) 313,126
		Yb (II) 328,937
		Yb (II) 369,419
		Lu (II) 261,542

Para o preparo das amostras, os equipamentos e acessórios descritos a seguir foram empregados. Para decomposição da amostra por via seca foi usado um forno mufla (Quimis) com temperatura máxima de operação de 1200 °C, cadinhos de platina com capacidade para 20 mL e também uma chapa de aquecimento (Multitec) para remoção do resíduo da amostra nos cadinhos, após a etapa de calcinação.

Para decomposição da amostra por via úmida, com aquecimento condutivo, foi utilizado um bloco metálico *TE 007D* (Tecnal) com controlador eletrônico de temperatura e

acompanhado de frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com volume interno de 50 mL e tampa rosca.

Para as amostras decompostas mediante MAWD foram utilizados dois fornos micro-ondas: *Speedwave 4* (Berghof) equipado com frascos de PTFE modificado (TFM[®]PTFE), com capacidade máxima de 30 mL, e *Multiwave PRO* (Anton Paar), acompanhado de frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. Esses fornos de micro-ondas operam com pressão de máxima de 35 bar (Berghof) e 80 (Anton Paar).

A MIC foi também conduzida no forno *Multiwave PRO*, utilizando-se suportes comerciais de quartzo e um sistema para pressurização dos frascos, fornecidos pelo mesmo fabricante do forno micro-ondas (Figura 10). Os comprimidos, obtidos a partir da amostra introduzida no suporte de quartzo para a decomposição por MIC foram confeccionados com auxílio de prensa hidráulica modelo C (Carver).



Figura 10. Sistema empregado para MIC, incluindo frascos, suportes, haste, válvula para pressurização e rotor.¹³⁸

Para a determinação do teor de carbono residual foi empregado o analisador *Multi N/C[®] 2100/2100 S* (Analytik Jena), com detector de infravermelho (*Focus Radiation NDIR Detector[®]*) e amostrador automático integrado. As determinações foram conduzidas segundo as condições que seguem: reator da combustão contendo catalisador de platina, temperatura do forno de 800 °C, vazão de oxigênio a 350 mL s⁻¹, volume de amostra de 500 µL e tempo de integração de 7 minutos.

Uma balança *AUY 220* (Shimadzu), com precisão de 0,1 mg, foi utilizada em todas as pesagens efetuadas neste trabalho. Toda a água utilizada para o preparo de soluções e

amostras foi previamente destilada e ainda purificada em sistema *Milli-Q* (Millipore) até resistividade de 18,2 M Ω cm. Um destilador de ácidos que opera em temperaturas abaixo do ponto de ebulição, *Distillacid* (Berghof), foi empregado para purificação do ácido nítrico utilizado em todo trabalho.

3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E GASES

Para investigação dos procedimentos de decomposição foi utilizado ácido nítrico 65% m/m (Tedia) destilado abaixo do ponto de ebulição e peróxido de hidrogênio 30% m/m (Merck).

Uma solução contendo 6 mol L⁻¹ de nitrato de amônio foi preparada a partir do reagente sólido (Merck) para uso como iniciador de combustão no procedimento de MIC. Oxigênio (99,999% de pureza, Air Liquide) foi utilizado na decomposição por MIC.

Para escolher as melhores condições de potência do plasma e vazão do gás de nebulização para os dois nebulizadores investigados, foi preparada uma solução contendo 50 μ g L⁻¹ dos analitos, preparada a partir da solução estoque contendo 10 mg L⁻¹ de REE, *CLMS-1* (SPEX CertiPrep).

Para o preparo das soluções de calibração do equipamento de ICP OES, uma solução estoque multielementar de REE a 10 mg L⁻¹, foi diluída em HNO₃ 5% (v/v), sendo que a concentração final das soluções preparadas variou de 5 a 100 μ g L⁻¹. Quando foi usado padrão interno nas determinações, foram adicionados volumes adequados de solução estoque contendo 10 mg L⁻¹ de Yb (Merck) às soluções de calibração e amostras, de modo que a concentração final do elemento fosse 250 μ g L⁻¹. Neste caso, as soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque de Ce e La a 10 mg L⁻¹ (Merck), obtendo-se soluções contendo 1 a 100 μ g L⁻¹ destes elementos. O argônio necessário para o funcionamento do ICP foi fornecido em grau de pureza de 99,999% (Air Liquide).

Possíveis interferências causadas pelo HNO₃ foram estudadas preparando-se soluções teste contendo 50 μ g L⁻¹ dos analitos em HNO₃ 5 e 30% (v/v).

Visando a avaliação de algumas interferências espectrais (sobreposição de linhas), foram preparadas cinco soluções contendo 10 μ g L⁻¹ dos analitos em HNO₃ 5% (v/v), a partir da mesma solução estoque já utilizada anteriormente. Em duas destas soluções foram previamente adicionadas quantidades conhecidas de solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ni, para obter concentrações finais de Ni contendo 1000 e 4000 μ g L⁻¹ do elemento. De

maneira análoga, soluções de V contendo 1000 e 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ do elemento na presença de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos também foram preparadas.

Para calibração do analisador de carbono, hidrogenofalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) sólido (Merck) foi devidamente pesado para o preparo de solução estoque contendo 10 g L^{-1} de carbono, que foi diluída para se obter soluções contendo 1 a 2500 mg L^{-1} de carbono. Para a queima da amostra na determinação de carbono, utilizou-se oxigênio com 99,999% de pureza (Air Liquide).

3.3. MATERIAIS E VIDRARIAS

Toda vidraria e materiais de laboratório foram descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) por, pelo menos, 48 horas. Para a MIC, papéis filtro (quantitativo, teor de cinzas de 0,01% - Unifil) foram cortados em círculos com, aproximadamente, 2 cm de diâmetro e descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) por 24 horas e então secos em estufa. Em alguns procedimentos, foram utilizados filtros de seringa (FilterPro) com membranas de polietersulfona (PES), com 25 mm de diâmetro e poro de 0,45 μm .

3.4. OTIMIZAÇÕES DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP OES

Para otimização das condições operacionais do ICP OES foi avaliada a vazão do gás de nebulização e a potência do plasma para os diferentes nebulizadores utilizados. No caso do sistema de nebulização APEX, a vazão da amostra foi fixada em 0,7 mL min^{-1} e a potência do plasma em 1300 W, enquanto que a vazão do gás de nebulização foi variada de 0,55 até 0,85 L min^{-1} . A intensidade do sinal de emissão dos analitos foi medida para cada incremento de 0,05 L min^{-1} . De maneira análoga, quando a vazão do gás de nebulização foi mantida em 0,75 L min^{-1} , a potência do plasma foi variada em incrementos de 50 W, no intervalo de 1200 até 1400 W, medindo-se a intensidade do sinal para cada incremento de 50 W. Para o nebulizador *GemCone*, a vazão da amostra foi mantida em 1,5 mL min^{-1} , a do gás de nebulização entre 0,60 e 0,85 L min^{-1} e a potência do plasma entre 1200 e 1400 W.

3.5. PREPARO DAS AMOSTRAS

Sete amostras de coque de petróleo foram cedidas pela gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleos/(TAP/CENPES/PDEDS) PETROBRAS, as quais foram cominuídas em moinho criogênico (até tamanho de partícula < 100 µm), no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria (LAQIA – UFSM). As amostras foram indicadas pelos números 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7. A amostra 1 foi utilizada em todos os procedimentos de decomposição avaliados, como descritos nos itens a seguir.

3.5.1. Decomposição por via seca (procedimento A)

Conforme procedimento utilizado por Pereira,¹³⁹ cadinhos de platina, contendo 500 mg de amostra, foram levados ao forno mufla e submetidos a aquecimento com taxa de aproximadamente 3 °C min⁻¹, permanecendo a 800 °C por 2 h. Após resfriamento do forno, os cadinhos foram removidos, sendo adicionados 10 mL de HNO₃ 5% (v/v) e os mesmos foram mantidos em chapa de aquecimento a 100 °C durante 20 minutos. As soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno, cujo volume foi aferido a 20 mL com HNO₃ 5% (v/v).

Para avaliação da decomposição por via seca foram estudadas a temperatura máxima de aquecimento e a massa de amostra. Para o estudo da temperatura, a massa de amostra foi fixada em 500 mg e as temperaturas de 500, 800, 900, 1000 e 1100 °C foram avaliadas. Além disso, foi avaliada a possibilidade de decomposição de maior quantidade de amostra (2000 mg), fixou-se a temperatura a 800 °C.

Com objetivo de verificar a recuperação dos analitos segundo este método de decomposição, foi adicionado a 500 mg de amostra, 50 µL de solução multielementar contendo 10 mg L⁻¹ de REE; a decomposição foi conduzida a 800 °C (taxa de aquecimento de aproximadamente 3 °C min⁻¹).

3.5.2. Decomposição por via úmida com aquecimento condutivo em sistema fechado (procedimento B)

Para decomposição por via úmida com aquecimento condutivo foram transferidos 100 mg de amostra para frascos de PTFE que, após adição de 5 mL de HNO₃, foram fechados e

colocados nos orifícios do bloco metálico e submetidos a aquecimento conforme programa apresentado na Tabela VIII.

Tabela VIII. Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras por via úmida com aquecimento condutivo em sistema fechado.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min.)
1	60	20
2	90	30
3	120	60
4	140	120

Após arrefecimento dos frascos, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno e o volume aferido com água ultrapura a 30 mL.

Visando uma melhor avaliação para este método de decomposição, o mesmo procedimento foi repetido com uma etapa adicional após o arrefecimento dos frascos, em que foi acrescentado 1 mL de H₂O₂ 30% (m/m) e a solução resultante aquecida a 140 °C por mais 4 horas.

3.5.3. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob média pressão (procedimento C)

Para decomposição da amostra por MAWD sob média pressão (no forno *Speedwave 4*, Berghof), foi adicionado 6 mL de HNO₃ a frascos de TFM®PTFE contendo 100 mg de amostra. Os frascos foram selados e tampados e as roscas laterais (para saída de gás) das tampas foram conectadas ao sistema de escape de gases para possíveis vazamentos de vapores. O forno foi fechado e foi iniciado o programa de aquecimento mostrado na Tabela IX, que é uma modificação (com rampas e tempos de permanência maiores) do programa recomendado pelo fabricante para decomposição de amostras de petróleo. Cabe destacar que os ajustes da potência para este equipamento são estabelecidos em função da porcentagem da potência máxima, que é 1450 W (100% da potência).

Tabela IX. Programa de aquecimento utilizado para MAWD sob média pressão.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min.)	Tempo de permanência (min.)	Potência (%)
1	145	2	15	80 ^b
2	170	5	10	90 ^b
3	220 ^a	2	20	90

^a ensaio também foi realizado com temperatura de 200 °C e com ^b 70 e 80% de potência.

3.5.4. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob alta pressão (procedimento D)

Para a MAWD sob alta pressão (até 80 bar), a amostra, previamente pesada, foi transferida para frascos de quartzo. Após a adição de 6 mL de HNO₃, os frascos foram fechados e fixados ao rotor, que foi protegido por uma capa e, então, introduzido na cavidade do forno de micro-ondas (*Multiwave PRO*, Aton Paar). Foi iniciado o programa de aquecimento com potência de 900 W (rampa de 15 minutos) e permanência de 40 minutos nesta potência. Durante a decomposição, os limites de pressão, taxa de aumento de pressão e temperatura foram fixados em 80 bar, 0,8 bar s⁻¹ e 280 °C, respectivamente. Finalizado o arrefecimento, o rotor foi removido, a capa de proteção retirada e, com uma ferramenta, a pressão dos frascos foi aliviada. As soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume da solução foi aferido a 20 mL.

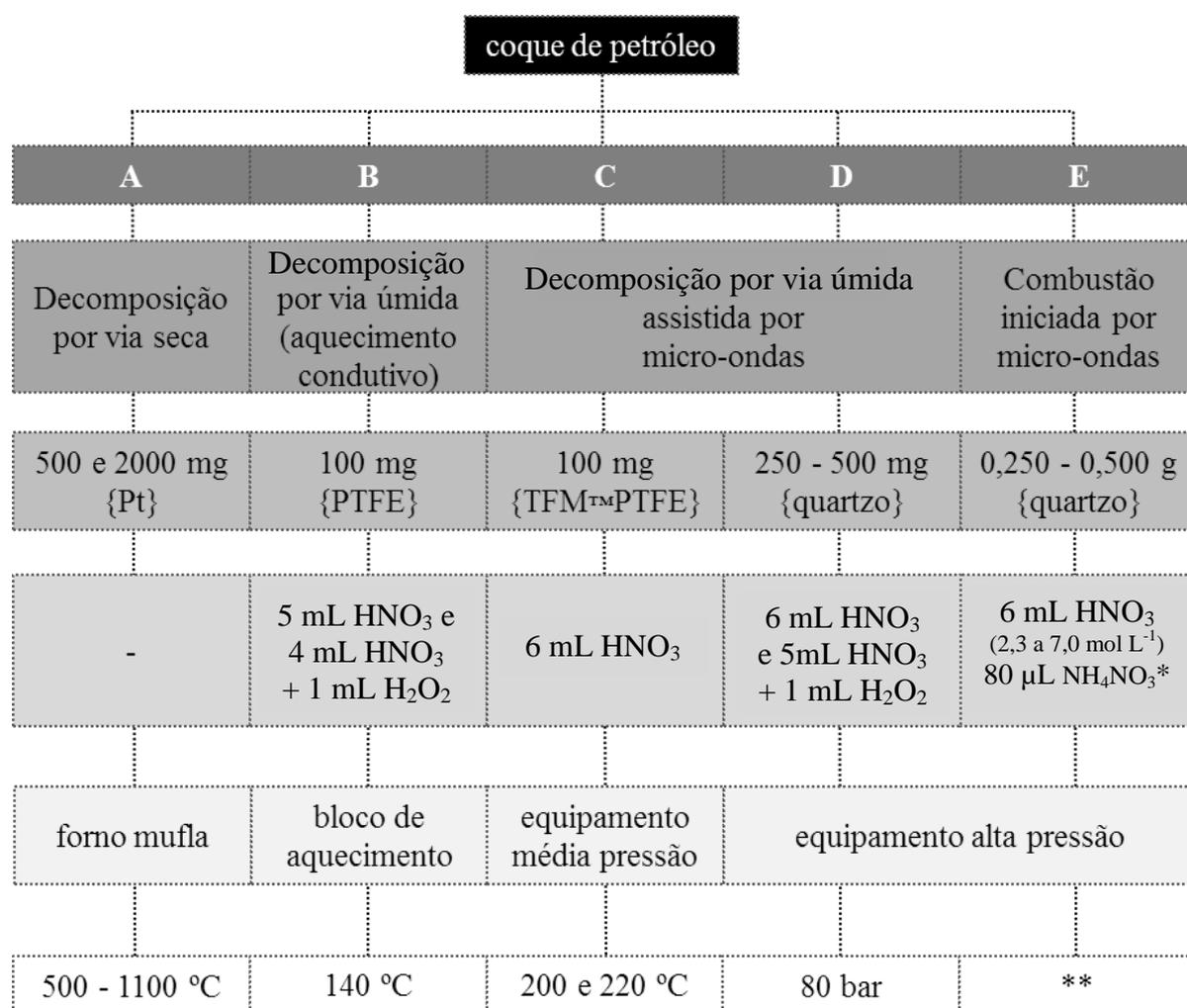
Tendo em vista o estudo da quantidade de amostra adequada para este método, 250, 375 e 500 mg de amostra foram decompostas segundo o procedimento D. Adicionalmente, foi também realizado um ensaio com 375 mg de amostra, adicionando-se à amostra 5 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂ 30% (m/m).

3.5.5. Combustão iniciada por radiação micro-ondas (procedimento E)

Para a MIC, foram transferidas massas aproximadas da amostra para um pastilhador, no qual a amostra foi pressionada a 0,14 ton cm⁻² durante 1 minuto. Os comprimidos foram pesados e colocados sobre papel filtro de 2 cm de diâmetro posicionado na base do suporte de quartzo e mais um disco de papel foi colocado sobre a pastilha. Foram adicionados 40 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ a cada um dos papéis filtro contidos no suporte de quartzo; com auxílio de uma haste, este suporte foi introduzido no frasco de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora. Os frascos foram fechados, fixados ao rotor e a capa de proteção colocada sobre o mesmo. A pressurização com 20 bar de oxigênio foi realizada em todos os frascos durante 1

minuto. O rotor foi colocado na cavidade do forno de micro-ondas e foi dado início ao programa de aquecimento com potência máxima de 1400 W durante 5 minutos. Após arrefecimento, o rotor foi removido, a capa de proteção retirada e a pressão dos frascos foi aliviada. Os frascos foram abertos e os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno, onde foi feita a lavagem do sistema com água ultrapura e foram feitas as aferições a 20 ml.

Um resumo dos métodos de decomposição estudados pode ser visualizado na Figura 11.



(-) HNO₃ 5% (v/v) necessário apenas para lavagem do cadinho após decomposição, (*) solução absorvedora e iniciador da combustão, (**) para o processo de decomposição por MIC, apesar de haver o monitoramento da pressão e temperatura, esses parâmetros não são escolhidos e fixados com objetivo de atingirem determinados valores durante a queima.

Figura 11. Resumo esquemático dos procedimentos. Os blocos apresentam (de cima para baixo): código do procedimento, método empregado, massa de amostra e material do frasco, reagentes para etapa de decomposição, equipamento, temperatura ou pressão máxima aplicadas.

3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL

Alguns digeridos resultantes da decomposição da amostra pelos diferentes métodos, descritos anteriormente, foram selecionados para determinação do teor de carbono residual. Para tal, as soluções foram transferidas para frascos de vidro com capacidade para 10 mL (próprios para o suporte do amostrador automático integrado ao analisador de carbono) e as determinações foram feitas.

Para o cálculo de teor de carbono residual, a concentração de carbono considerada foi 90%, baseada em dados da literatura,^{41,45,140} pois a análise da amostra sólida não foi possível. A seguinte equação foi aplicada:

$$\text{Teor de Carbono Residual (\%)} = \frac{\text{concentração de C no digerido (g L}^{-1}\text{)}}{0,9 \times \frac{\text{massa de amostra (mg)}}{\text{aferição (mL)}}} \times 100\%$$

3.7. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

Para avaliar a exatidão dos resultados obtidos, foram realizadas análises interlaboratoriais, sendo a amostra 1 decomposta por via seca e MIC por outro analista no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria. As concentrações dos analitos foram determinadas por ICP-MS, conforme metodologia desenvolvida por Pereira¹³⁹ para determinação de REE em petróleo. Além disso, a amostra 1 foi analisada por ativação neutrônica (NAA) no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Adicionalmente, ensaios de recuperação dos analitos foram realizados para os procedimentos de decomposição por via seca e MIC. No primeiro caso, foram adicionados 50 µL de solução estoque (10 mg L⁻¹ de REE) sobre a amostra contida no cadinho de Pt, e a decomposição foi, então, realizada a 800 °C. De maneira similar, no ensaio de recuperação dos analitos na MIC, a mesma quantidade de solução estoque foi adicionada sobre o comprimido de coque de petróleo, utilizando HNO₃ 2,3 mol L⁻¹ como solução absorvedora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP OES

É possível ter uma ideia do grande número de fatores que afetam a sensibilidade na determinação do analito, fazendo-se uma observação da equação proposta por Dettman & Olesik¹⁰⁶, em que a sensibilidade S (contagens s^{-1} por $\mu g L^{-1}$) de um analito é dada por:

$$S = (V_{\text{Amostra}})(\% \text{ Tr}_a)\left(\frac{f}{M}\right)(\% \text{ íons}_{\text{analito}})(\% \text{ ex}_i)(A)(t)(\% \text{ luz})(n) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

V_{Amostra} : vazão da amostra ($mL \text{ min}^{-1}$).

$\% \text{ Tr}_a$: eficiência de transporte do analito (% da solução do analito que é nebulizada, passa pela câmara de nebulização e atinge o ICP).

f : fator de conversão de mol para átomo, gramas para nanogramas e $mL \text{ min}^{-1}$ para $mL s^{-1}$.

M : massa molar do analito ($g \text{ mol}^{-1}$).

$\% \text{ íons}_{\text{analito}}$: % do analito que existe na forma iônica na zona de observação do plasma.

$\% \text{ ex}_i$: percentagem de íons do analito que se encontra no estado excitado i , cuja transição corresponde a emissão de comprimento de onda λ_i .

A : coeficiente de Einstein (fótons s^{-1} por íon excitado).

t : tempo de permanência do analito na zona de observação do plasma.

$\% \text{ luz}$: % da radiação λ_i que atinge o detector.

n : número de contagens geradas por fóton que atinge o detector.

As próprias variáveis desta equação são interrelacionadas e são funções de outros parâmetros, que podem ser otimizados para se obter a maior sensibilidade possível nas determinações por ICP OES.

Cada linha de emissão de determinado analito apresenta seu correspondente estado excitado de origem, e o respectivo coeficiente A . Se uma grande parcela do analito atinge o estado excitado i , e este apresentar elevado coeficiente A , a linha espectral com comprimento

de onda λ_i possivelmente poderá ser considerada uma linha “sensível”. As linhas mais sensíveis para cada elemento são indicadas pelo próprio *software* do equipamento de ICP OES. No presente estudo foram selecionadas para os estudos preliminares (em nm): La 398,852, Ce 413,764, Pr 390,844, Nd 406,109, Sm 359,260, Eu 381,967, Gd 376,839, Tb 350,917, Dy 353,170, Ho 345,600, Er 369,265, Tm 313,126, Yb 328,937 e Lu 261,542, todas elas linhas iônicas. Apesar da abordagem da revisão bibliográfica ser voltada para todos os REE, neste trabalho Y e Sc não foram determinados.

As duas vistas de observação do plasma também resultam em diferentes sensibilidades. A configuração axial foi escolhida pois abrange um volume maior do canal central do que a vista radial do plasma,¹⁰ ou seja, maior quantidade de radiação pode ser captada pelo sistema óptico e detector. A vazão da amostra (V_{Amostra}) depende da capacidade do nebulizador, pois cada modelo suporta uma diferente faixa de vazão de amostra recomendada pelo próprio fabricante. Neste trabalho, a vazão da amostra foi fixada em 1,5 e 0,7 mL min.⁻¹ para os nebulizadores *GemCone* e para o sistema *APEX-Q*, respectivamente.

A eficiência de transporte do analito até o plasma ($\% \text{Tr}_a$) varia conforme a vazão do gás de nebulização, cujo aumento resulta em dois efeitos opostos: (1) eleva a quantidade da amostra carregada até o plasma e forma um aerossol mais fino, facilitando o processo de dessolvatação e posterior ionização/excitação no plasma; (2) diminui o tempo de residência do analito no plasma (t),⁹ tornando a transferência de energia menos eficaz, ou seja, reduz os processos de ionização e excitação ($\% \text{íons}_{\text{analito}}$ e $\% \text{ex}_i$). Portanto, o valor ótimo da vazão do gás de nebulização se estabelece num ponto de “equilíbrio” entre estes diversos efeitos, onde a sensibilidade atingirá seu valor máximo.

As altas temperaturas do plasma levam a crer que grandes quantidades de amostra podem ser carregadas até o mesmo sem consideráveis alterações na energia disponível. Porém, o campo magnético aplicado interage com mais intensidade com a região mais externa do plasma e a energia se difunde para o centro por meio de colisões, sendo que apenas uma pequena fração da energia encontra-se disponível no eixo central do plasma, em parte devido a baixa condutividade térmica do argônio.⁹ Desta forma, a potência aplicada à bobina de indução deve ser adequada para que se mantenha um alto nível de energização no plasma (que possui ligação com a taxa de ionização e excitação do analito). A variação de temperatura no plasma em função da potência foi reportada por Chudinov *et al.*¹⁰⁷

Em virtude destes fenômenos diversos, para encontrar o valor ótimo da vazão do gás de nebulização e a potência do plasma apropriada, tais parâmetros foram avaliados tanto para

o nebulizador *GemCone* quanto para o sistema *APEX-Q*, cujos resultados estão apresentados na Figura 12.

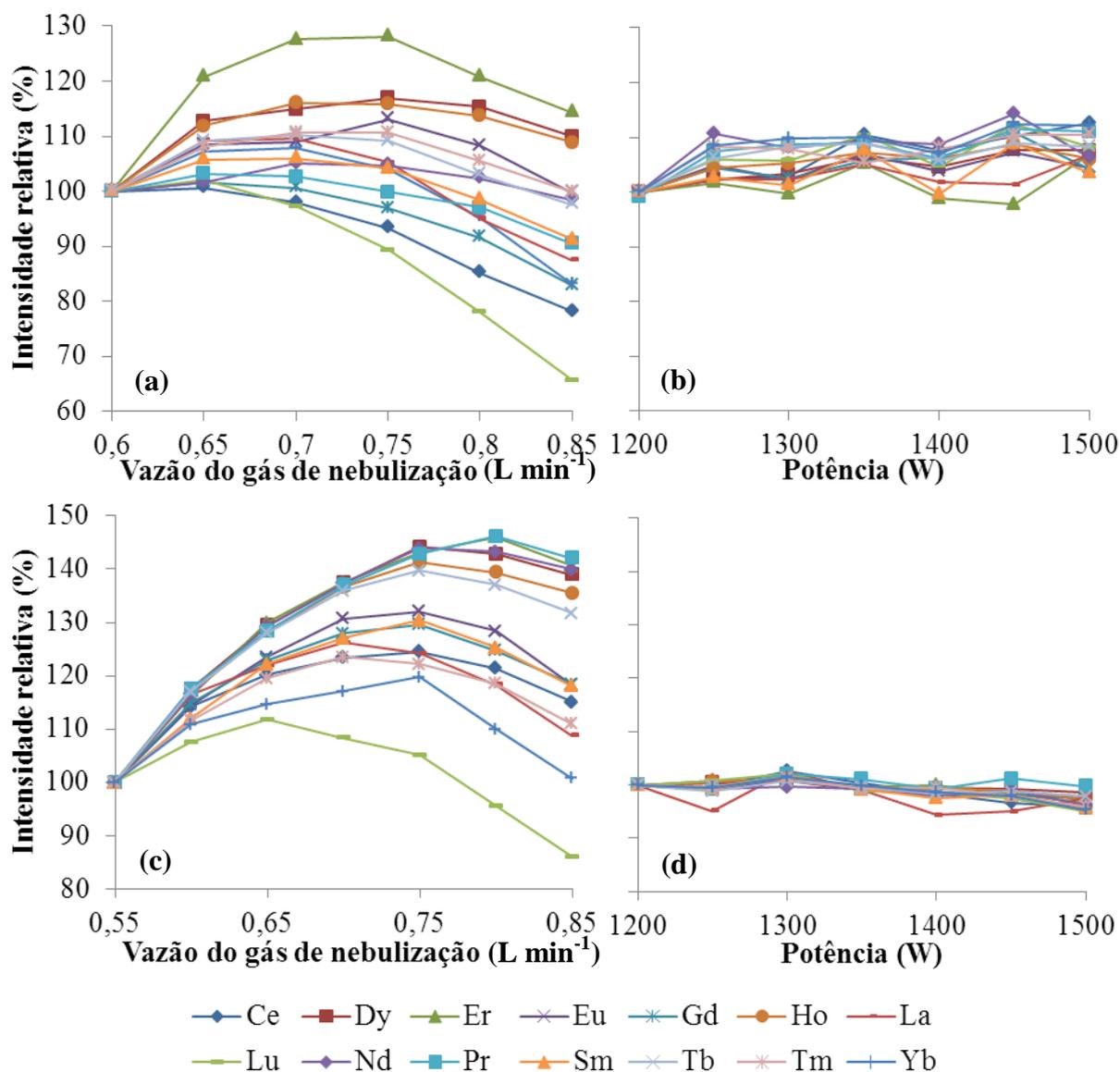


Figura 12. Intensidades relativas dos sinais de emissão dos analitos em função da vazão do gás de nebulização (a) e (c) e da potência aplicada (b) e (d), para o nebulizador *GemCone* (a) e (b) e *APEX-Q* (c) e (d).

Em relação a variação da potência aplicada, não foi constatado considerável aumento do sinal de emissão dos analitos para potências acima de 1250 W. Este fato está de acordo com a literatura, pois potências superiores a 1000 W são consideradas adequadas para manter boas condições de ionização e excitação, dependendo da matriz da amostra.¹⁴¹ Para ambos os sistemas de nebulização, a potência de 1300 W foi adotada para os estudos subsequentes, considerando-se a complexidade da matriz da amostra.

Quando a vazão do gás de nebulização foi avaliada, foi verificado que, para ambos nebulizadores, inicialmente ocorre acréscimo na intensidade do sinal devido aos já citados benefícios do aumento da vazão do gás de nebulização (maior eficiência de transporte do analito), mas, a partir de certo ponto, há uma queda de sensibilidade pois os fenômenos desvantajosos das altas vazões de gás (diminuição do tempo de residência e da transferência de energia) tornam-se predominantes. Como as respostas obtidas para cada analito possuem diferenças devido a complexidade dos fenômenos que afetam a sensibilidade, uma condição de compromisso deve ser empregada para escolha da vazão do gás de nebulização. Estas condições foram de $0,7 \text{ L min}^{-1}$ para o nebulizador *GemCone* e $0,75 \text{ L min}^{-1}$ para o sistema *APEX-Q*.

Foi verificado que os resultados obtidos em relação a vazão do gás de nebulização e a potência do plasma estão de acordo com o constatado por Horner *et al*,¹⁴² que afirmaram que a temperatura no canal central do plasma é mais sensível as mudanças na vazão do gás de nebulização do que a variação da potência aplicada. Após as otimizações das condições operacionais foi possível fazer uma comparação da sensibilidade alcançada pelos diferentes nebulizadores. Observando-se a Figura 13, nota-se que com uso do sistema *APEX-Q*, as intensidades dos sinais de emissão dos analitos foram cerca de duas vezes maiores em relação as obtidas com o nebulizador *GemCone*.

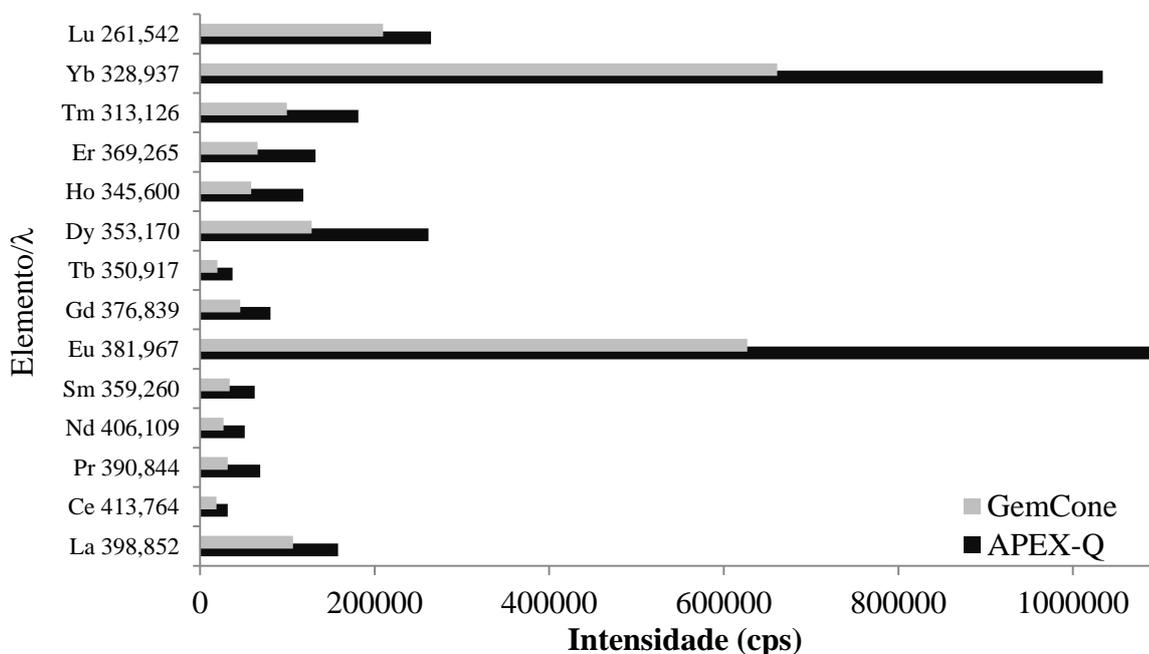


Figura 13. Intensidades dos sinais dos analitos (em ordem decrescente de número atômico) obtidas nas condições otimizadas para os diferentes nebulizadores avaliados.

As gotas do aerossol precisam percorrer uma certa distância no canal central do plasma até que as partículas sejam dessolvatadas e então evaporadas, para que posteriormente ocorram os processos de atomização, ionização e excitação.¹⁴³ Quando há a pré-dessolvatação, estes processos se iniciam em um tempo menor, porque o aerossol é formado por gotas menores e quantidade reduzida de água. Conseqüentemente, ocorre um aumento da sensibilidade.¹⁴³ Por outro lado, vale destacar que o transporte de água na forma de vapor incrementa a condutividade térmica do plasma de maneira similar ao que ocorre com a introdução de hidrogênio ou hélio.⁹ Ou seja, um aerossol seco pode causar menor eficiência nos processos de transferência de energia no plasma, por isso é importante que uma pequena parcela de solvente permaneça no aerossol.

Quando o sistema de desolvatação *APEX-Q* é utilizado, a evaporação do solvente é facilitada devido ao aquecimento da câmara de nebulização, usualmente a 140°C. Este processo torna possível o transporte de uma quantidade maior de amostra que não seria transportada em temperatura ambiente. A remoção do vapor d'água ocorre pela passagem do aerossol por condensadores. O primeiro condensador é mantido a temperatura ambiente para evitar fenômenos de nucleação (que removem o analito do aerossol), pois quando há uma diferença muito grande de temperatura de evaporação e condensação, a nucleação acontece em maior intensidade.⁹ O segundo condensador é resfriado a 2 °C, para aumentar a taxa de remoção do solvente.⁹ Devido a essas etapas para remoção do solvente, o tempo de transporte do analito ao plasma com uso de sistema de dessolvatação é maior do que ao utilizar a nebulização pneumática convencional. Além disso, a lavagem do sistema de nebulização também consome maior tempo.

A Tabela X mostra os limites de quantificação ($LQ = b + 10 \sigma$, $n = 10$; onde “b” é a média da concentração de dez leituras do branco da amostra e “ σ ” o desvio padrão das leituras)¹⁴⁴ para os diferentes nebulizadores investigados, considerando o procedimento de decomposição por via seca no preparo da amostra.

Tabela X. Limites de quantificação, em $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidos para os dois nebulizadores (decomposição da amostra por via seca).

Elemento/linha de emissão (nm)	<i>GemCone</i>	<i>APEX-Q</i>
La 398,852	1,41	0,22
Ce 413,764	27,3	1,55
Pr 390,844	4,12	0,80
Nd 406,109	6,52	1,09
Sm 359,260	13,7	0,75
Eu 381,967	0,26	0,07
Gd 376,839	1,63	0,66
Tb 350,917	2,59	1,25
Dy 353,170	1,01	0,24
Ho 345,600	0,90	0,35
Er 369,265	1,76	0,33
Tm 313,126	3,91	0,38
Yb 328,937	0,20	0,03
Lu 261,542	0,16	0,10

Os limites de quantificação obtidos com uso do sistema *APEX-Q* foram de 2 a 20 vezes menores do que os encontrados utilizando o nebulizador *GemCone*, o que variou de acordo com o analito.

Em virtude das vantagens do uso do sistema *APEX-Q*, este foi escolhido para as posteriores determinações de REE no coque de petróleo após os diferentes métodos de preparo de amostra descritos anteriormente. Também é importante destacar que esse nebulizador consome uma quantidade pequena de amostra em comparação com outros nebulizadores com sistema de dessolvatação (como o ultrassônico, por exemplo).¹³⁹

4.2. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DA AMOSTRA

Vários métodos de preparo de amostra foram estudados com intuito de verificar a aplicabilidade deles para decomposição de coque de petróleo e adequabilidade das soluções resultantes para a posterior determinação de REE por ICP OES. A amostra 1 foi utilizada para investigação do métodos de preparo de amostras; A) decomposição por via seca, B) decomposição por via úmida com aquecimento condutivo, C) MAWD sob média pressão, D) MAWD sob alta pressão e E) MIC.

4.2.1. Decomposição por via seca (procedimento A)

Os estudos iniciais para a decomposição por via seca foram realizados utilizando 500 mg de amostra e temperatura de 500 °C. De acordo com a literatura, temperaturas acima de 500 °C provocam perdas significativas para elementos voláteis ou que formam espécies volatilizáveis.¹¹ Entretanto, esta temperatura não foi suficiente para decompor a amostra de coque de petróleo, como pode ser visualizado na Figura 14.



Figura 14. Resíduo obtido após aquecimento da amostra de coque a 500 °C em forno mufla.

Em vista disto, foi aplicada uma temperatura mais elevada (800 °C), conforme proposto por Zamilova⁵⁹ para combustão de 500 mg coque de petróleo. Nestas condições, o tempo necessário para a decomposição foi de aproximadamente 8 horas, sendo uma fração muito pequena de resíduo (cinzas) obtida neste caso. A pequena quantidade de cinzas remanescentes da combustão foi dissolvida com solução de HNO₃ 5% (v/v) sob aquecimento durante 20 minutos. Entretanto, após aferição do volume e repouso da solução, ocorreu a deposição de sólidos finos no fundo do recipiente, pouco visíveis, mas que acabaram causando entupimento do micronebulizador do sistema *APEX-Q*. Para contornar este problema, a solução foi filtrada com auxílio de filtros de seringa previamente às determinações. Um teor de carbono residual menor que 0,1% foi atingido por este método, e as concentrações de REE determinadas nas soluções obtidas após este método de decomposição estão mostradas na Tabela XI.

Tabela XI. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos após decomposição por via seca e determinação de REE por ICP OES, $n = 2$, os limites de quantificação foram calculados com base na decomposição de 0,5 g de amostra.

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
La	$3,72 \pm 0,17$	Eu	$< 3 *$	Er	$< 0,01$
Ce	$0,59 \pm 0,03$	Gd	$< 0,03$	Tm	$< 0,02$
Pr	$< 0,03$	Tb	$< 0,05$	Yb	$< 1 *$
Nd	$< 0,04$	Dy	$< 0,01$	Lu	$< 4 *$
Sm	$< 0,03$	Ho	$< 0,01$		

(*) em ng g^{-1} ; os valores precedidos do símbolo $<$ são os limites de quantificação do método

Para verificar a repetitividade do método, as mesmas condições da decomposição (temperatura e massa de amostra) foram aplicadas para o coque de petróleo em um novo experimento. Também, na tentativa de quantificar os elementos cujas concentrações estavam abaixo do LQ e verificar a possibilidade de decomposição de uma quantidade maior de amostra, foram utilizados 2 g de coque na combustão a 800 °C. Para avaliar possíveis perdas dos analitos e a própria robustez do método, temperaturas mais altas (900, 1000 e 1100 °C) foram aplicadas para 500 mg de amostra. Os resultados obtidos para La e Ce determinados em todas estas diferentes condições (amostra 1) estão mostrados na Figura 15.

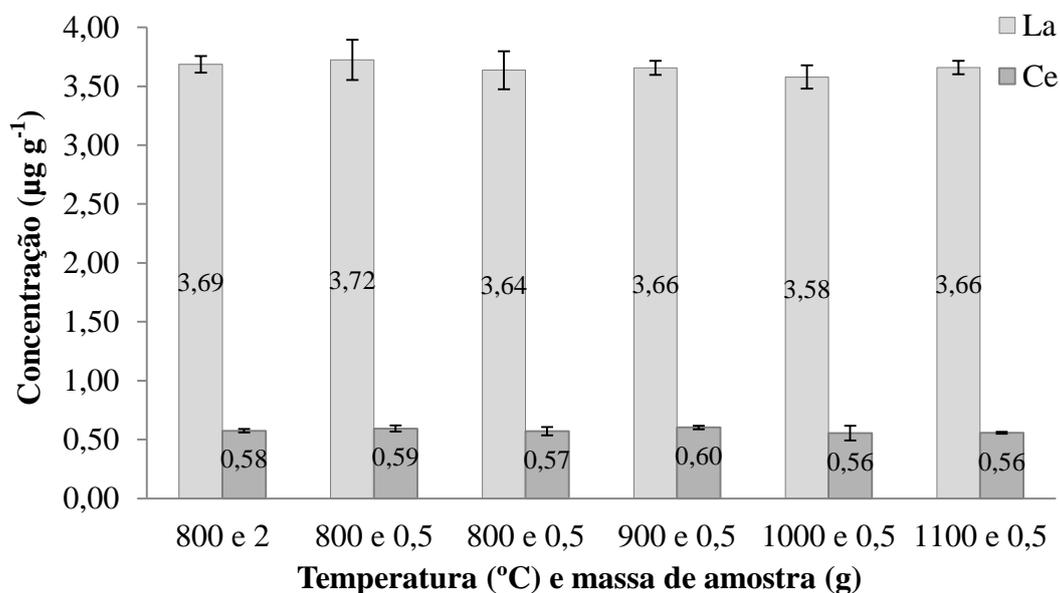


Figura 15. Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após decomposição por via seca da amostra 1 utilizando diferentes temperaturas e massa de amostra, $n = 2$.

Os resultados obtidos para as diferentes massas de amostra (0,5 e 2 g) e para as diferentes temperaturas (800 a 1100 °C) não eram significativamente diferentes quando comparados por ANOVA com nível de confiança de 95%. Cabe destacar que mesmo utilizando 2 g de amostra apenas La e Ce foram quantificados nas amostras, pois as concentrações dos demais REE estavam abaixo do LQ. Foi possível constatar também que não ocorreu perda significativa dos analitos com o aumento da temperatura utilizada na decomposição. Esta estabilidade dos analitos possivelmente se deve à forma como eles estão ligados na matriz da amostra. De acordo com a hipótese apresentada de que o teor de REE encontrado no coque é resultante da presença de resíduos de catalisador, sabe-se que a própria ligação REE-zeólita tem por objetivo estabilizar termicamente a estrutura. Considerando isto, pode-se supor que a volatilização dos REE ao aplicar este método de decomposição é pouco provável.

Adicionalmente, um ensaio de recuperação dos analitos foi efetuado (utilizando 500 mg de amostra e 800 °C para decomposição) através da adição de uma solução dos analitos à amostra de coque. Foram obtidas recuperações de 77 a 96% para os REE.

Desta forma, o método de decomposição por via seca foi considerado adequado para decomposição do coque de petróleo, sendo aplicável para massa de amostra de até 2 g calcinados entre 800 e 1100 °C.

4.2.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento condutivo (procedimento B)

A decomposição por via úmida em sistema fechado e aquecimento condutivo (para 100 mg de amostra adicionado de 5 mL de HNO₃ e aquecimento por 2 horas a 140 °C) não foi um método efetivo para decompor o coque de petróleo. Isto já era em parte esperado, em razão da dificuldade, previamente reportada na literatura, de decomposição do coque por via úmida.^{69,70}

A adição de H₂O₂ pode melhorar a eficiência de procedimentos de decomposição, pois além de ser um reagente oxidante, em associação com HNO₃ é capaz de formar diferentes espécies reativas, o que intensifica sua ação.¹⁴⁵ Em virtude disto, o ensaio anterior de decomposição por via úmida foi repetido nas mesmas condições, mas com uma etapa adicional, onde foi acrescentado 1 mL de H₂O₂ ao digerido, aquecendo-o novamente a 140 °C durante 4 horas. Mesmo após esta etapa adicional de aquecimento na presença de H₂O₂, a aparência do digerido não foi melhor, o que pode ser constatado na Figura 16.

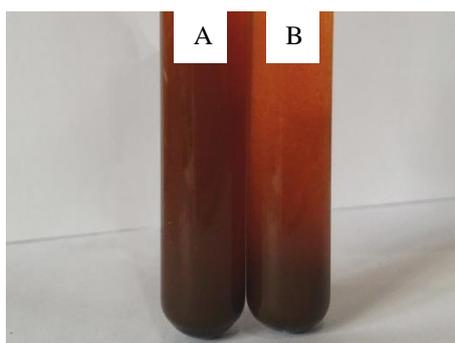


Figura 16. Soluções obtidas após decomposição do coque de petróleo por via úmida com aquecimento condutivo utilizando-se 100 mg de amostra e 5 mL de HNO_3 (A) e com etapa adicional de aquecimento na presença de 1 mL H_2O_2 (B).

Um dos compostos que podem estar presentes em solução após a decomposição incompleta do coque é o ácido melítico (Figura 17), que foi citado por Juettner¹⁴⁶ após reação do coque com HNO_3 em longos períodos sob refluxo. Porém, este composto é apenas um dos diversos contidos na mistura complexa de resíduos obtidos, o que destaca a dificuldade de oxidação das estruturas policíclicas aromáticas do coque.

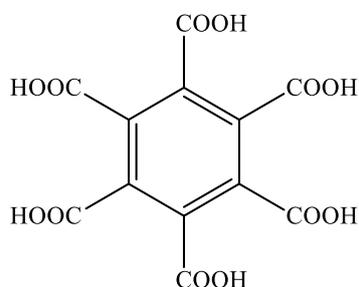


Figura 17. Estrutura do ácido melítico.

Portanto, o método de decomposição por via úmida com aquecimento condutivo não foi considerado adequado para decomposição de coque de petróleo, possivelmente devido à temperatura atingida na etapa de decomposição. Tendo em vista que este método não foi eficiente para decomposição de 100 mg de amostra, massas maiores da mesma não foram avaliadas.

4.2.3. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob média pressão (procedimento C)

Tomando como base o programa e as condições recomendadas para decomposição de petróleo pelo fabricante do equipamento (três etapas de aquecimento, com temperaturas de 145, 170 e 200 °C, rampas de 2, 5 e 2 minutos, permanência de 10, 5 e 20 minutos e potências de 70, 80 e 90%, respectivamente; 100 mg de amostra, 6 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂), apenas foram modificados os tempos de permanência para 15, 10 e 20 minutos (programa conforme Tabela IX) e não foi utilizado H₂O₂. Desse modo, a solução final continha resíduos sólidos em grande quantidade, indicando que a decomposição foi ineficiente. Em vista disto, foi feito um novo experimento onde a potência aplicada nas três etapas de aquecimento foi aumentada para 80, 90 e 90% e a temperatura máxima foi alterada de 200 para 220 °C (a massa de amostra e o volume de HNO₃ foram mantidos). Nestas condições, o aspecto do digerido melhorou consideravelmente, apesar de ainda haver sólidos suspensos. As soluções obtidas nos dois experimentos podem ser vistas na Figura 18.

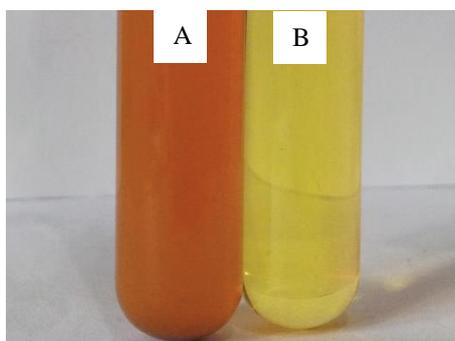


Figura 18. Soluções obtidas após MAWD de coque de petróleo, sob média pressão, para 100 mg de amostra adicionados de 6 mL de HNO₃ e aquecimento a 200 °C (A) e a 220 °C (B).

Wasilewska et al¹⁴⁷ constataram que a temperatura de 220 °C é adequada para oxidação da matéria orgânica, obtendo-se baixos teores de carbono residual para vários tipos de amostras e que a eficiência da MAWD está diretamente relacionada com a temperatura e o tempo de decomposição, não sendo dependente do equipamento utilizado. Isto está de acordo com o que foi observado pois, quando a temperatura foi aumentada, o digerido apresentou coloração mais límpida, indicando menor quantidade de resíduos sólidos em solução. A presença de resíduos sólidos na solução da amostra de coque decomposta por MAWD em

equipamentos semelhantes também foi evidenciada por alguns autores, em que temperaturas de 180¹³ e 200 °C¹⁴ foram aplicadas para coque de petróleo e de carvão, respectivamente.

Como apenas 100 mg de coque foram decompostos e a determinação de Ce seria comprometida nesta condição, a decomposição foi realizada com 200 mg da amostra. Neste experimento, ocorreu rompimento do selo da tampa do frasco por conta da excessiva pressão alcançada no processo e o sistema de segurança do equipamento não monitorou corretamente este parâmetro. Esta situação também foi constatada por Zhang *et al*⁷⁶ quando massas maiores que 50 mg foram decompostas por MAWD. Em virtude destes problemas ocorridos com relação à segurança, ensaios adicionais foram feitos em um outro forno de micro-ondas, com capacidade para pressões de trabalho mais elevadas.

4.2.4. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas sob alta pressão (procedimento D)

Inicialmente, a quantidade de amostra (250 mg) e o programa de aquecimento sugeridos pelo fabricante do equipamento utilizado nesta etapa foram utilizados na MAWD (900 W, rampa de 15 minutos e permanência por 40 minutos, limite de aumento de pressão em 0,3 bar s⁻¹) para decomposição de coque de petróleo. Porém, a mistura ácida indicada (4 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 1 mL de H₂O₂) foi substituída por 6 mL de HNO₃. A solução final obtida apresentou-se límpida, com tom amarelo pálido e sem resíduos da amostra. Foi feita a determinação do teor de carbono residual na solução resultante e este foi de aproximadamente 8,8%.

Em razão dos digeridos obtidos terem aspecto límpido e o teor de RCC não ser significativamente elevado, a decomposição de maior quantidade de amostra de coque (500 mg) foi investigada nas mesmas condições anteriores. No entanto, para esta quantidade de amostra, o digerido final mostrou-se turvo (com sólidos em suspensão), sendo que a decomposição não pôde ser considerada eficiente neste caso. Na tentativa de melhorar o resultado obtido, o limite de aumento de pressão para o programa de aquecimento foi alterado de 0,3 para 0,8 bar s⁻¹, enquanto os outros parâmetros foram mantidos. Aparentemente, esta alteração reduziu a quantidade de sólidos suspensos no digerido, possivelmente porque a irradiação com micro-ondas foi interrompida com menor frequência durante o procedimento (Figura 19). Portanto, para as avaliações posteriores, o limite de aumento de pressão foi fixado em 0,8 bar s⁻¹.

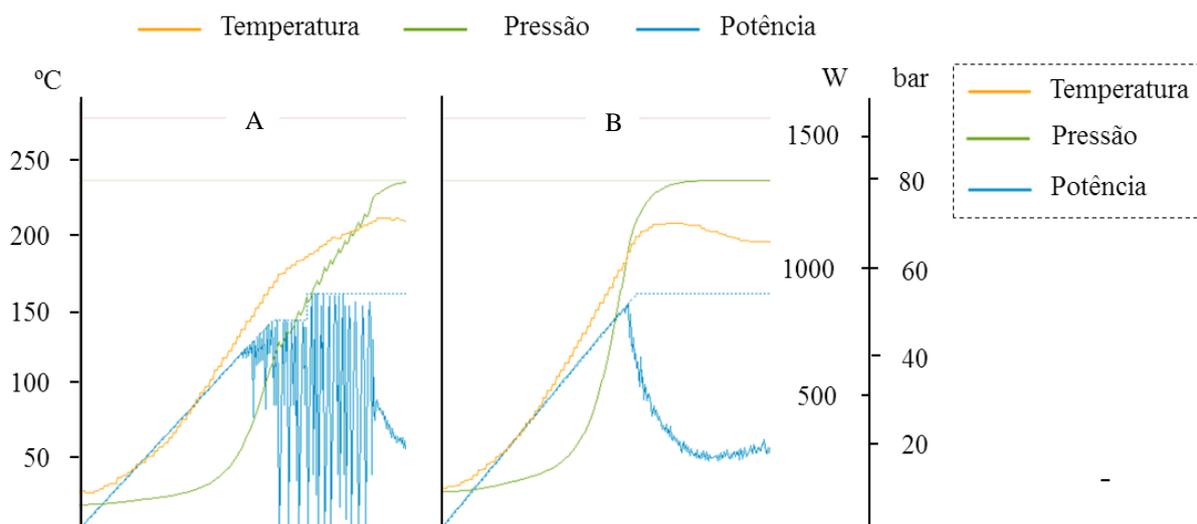


Figura 19. Temperatura, pressão e potência em função do tempo (até 25 minutos), no programa de aquecimento, utilizando-se $0,3 \text{ bar s}^{-1}$ (A) e $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ (B) como limite de aumento de pressão, para a decomposição de 500 mg de amostra por MAWD.

Entretanto, mesmo com a melhora constatada por meio desta modificação, a utilização de uma massa intermediária de amostra (375 mg) foi considerada, visando a obtenção de um digerido com menor turbidez. Neste caso, a solução final obtida apresentou aspecto consideravelmente mais límpido, quando comparada à solução resultante da decomposição de 500 mg, o que pode ser verificado na Figura 20. Adicionalmente, foi realizado um experimento utilizando uma mistura contendo 5 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 , adicionada a 375 mg de coque de petróleo. Visualmente, a adição de H_2O_2 não resultou em diferenças notáveis no aspecto do digerido final, quando comparado com aquele obtido quando somente HNO_3 foi adicionado (Figura 20). O teor de carbono residual para decomposição de 375 mg de amostra com uso de H_2O_2 e HNO_3 foi de 22,3%, enquanto que sem o uso deste reagente o valor encontrado foi de 27,2%. Esta redução de 5% não foi considerada suficiente para justificar o uso de H_2O_2 no procedimento.

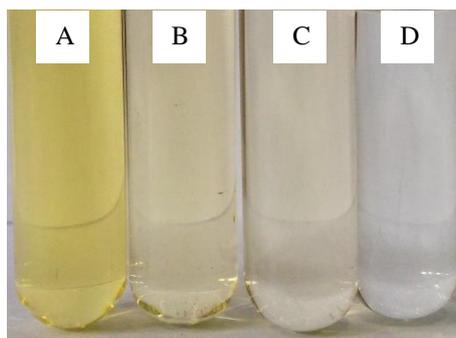


Figura 20. Solução obtida após MAWD de coque de petróleo, sob alta pressão, utilizando-se (A) 500 mg de amostra e 6 mL de HNO₃, (B) 375 mg de amostra e 6 mL de HNO₃, (C) 375 mg de amostra 5 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂ e (D) 250 mg de amostra e 6 mL de HNO₃.

A determinação de La e Ce por ICP OES foi, então, realizada no digerido resultante da decomposição de 375 mg de amostra com 6 mL de HNO₃, sendo encontrados $2,94 \pm 0,11$ e $0,23 \pm 0,1$ $\mu\text{g g}^{-1}$ de La e Ce, respectivamente. Estas concentrações correspondem a 80 e 40% daquelas obtidas após decomposição por via seca, utilizando 500 mg de amostra e temperatura de 800 °C. Considerando que as diferenças poderiam ser causadas pela presença de elevado teor de ácido e pela alta viscosidade das soluções resultantes (após decomposição por MAWD), sucessivas diluições da solução da amostra foram realizadas com intuito de atenuar estes efeitos de matriz. As concentrações de La e Ce determinadas nas soluções obtidas por MAWD (amostra 1), após as diluições, estão representadas na Figura 21.

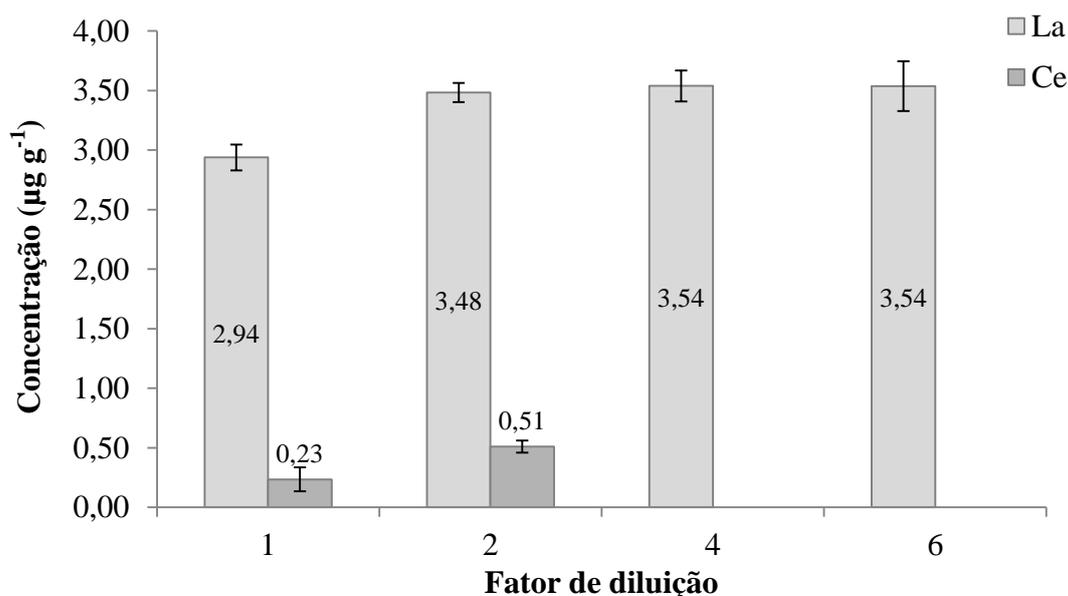


Figura 21. Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após MAWD sob alta pressão da amostra 1 (375 mg de amostra e 6 mL de HNO₃), para diferentes fatores de diluição da solução da amostra, n = 2.

Considerando os resultados obtidos para o La, todas as diluições avaliadas (2, 4 e 6 vezes) para o digerido da MAWD não diferem significativamente das concentrações encontradas após decomposição por via seca (ANOVA, 95% de confiança) utilizando 500 mg de amostra e aquecimento a 800 °C. Porém, as diluições com fatores de 4 e 6 vezes levaram a concentração de Ce para valores abaixo dos LQs (6,12 e 9,18 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), o que torna estes fatores de diluição inadequados. Resultados concordantes com os obtidos por via seca (ANOVA, 95% de confiança) foram obtidos para a amostra 2 vezes diluída. Desta forma, é importante destacar que o método de decomposição por MAWD pode ser considerado adequado para decomposição de massas de amostras na ordem de 375 mg, desde que a concentração de ácido e matéria orgânica na solução obtida da amostra sejam reduzidos. Neste caso, para minimizar as interferências, foi necessário diluir a solução da amostra no mínimo, 2 vezes. Portanto, pode-se afirmar que os dois métodos de decomposição (MAWD e via seca) levaram a resultados equivalentes.

4.2.5. Combustão iniciada por micro-ondas (procedimento E)

Inicialmente, a MIC foi feita utilizando as condições sugeridas na literatura⁶⁴⁻⁶⁷ para decomposição de coque de petróleo. Por exemplo, uso de 500 mg de amostra, pressurização do sistema com 20 bar de O_2 , adição de 50 μl de solução 6 mol L^{-1} de NH_4NO_3 ao papel filtro e refluxo por 5 minutos. Cabe destacar que nos trabalhos publicados, a decomposição do coque de petróleo foi feita visando somente a posterior determinação de Cl,^{64,67} S,⁶⁵⁻⁶⁷ Ni⁶⁶ e V⁶⁶. A concentração da solução absorvedora (HNO_3 2,3 mol L^{-1}) a ser investigada foi escolhida para que na solução final (após aferição a 20 mL) a concentração de HNO_3 fosse aproximadamente 5% (v/v), meio usual das soluções de calibração do equipamento de ICP OES.

Após os estudos iniciais de decomposição por MIC, foi observado que nas condições recomendadas na literatura a decomposição da amostra não foi completa (havia considerável quantidade de partículas de amostra não decomposta depositadas no fundo do frasco). Este resíduo não corresponde à fração inorgânica da amostra (cinzas), pois o teor de cinzas calculado por meio da decomposição por via seca foi inferior a 0,1%. Esta ineficiente decomposição não foi observada por outros autores.^{64,66,67,81} Na tentativa de melhorar a eficiência da combustão, a quantidade de O_2 foi aumentada para 25 bar, mas não se observou melhoria nos resultados, adotando-se a condição anterior (20 bar) nos ensaios subsequentes.

Diante disso, a massa de amostra foi reduzida para 375 mg e as demais condições foram mantidas. Neste caso, menor quantidade de resíduo sólido foi observada. Ainda, em um segundo experimento com esta massa de amostra, foram utilizados dois discos de papel filtro (um sob e outro sobre a pastilha da amostra), cada um com 40 µl de solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . O comportamento de alguns parâmetros monitorados durante o programa de aquecimento, neste caso, podem ser visualizados na Figura 22.

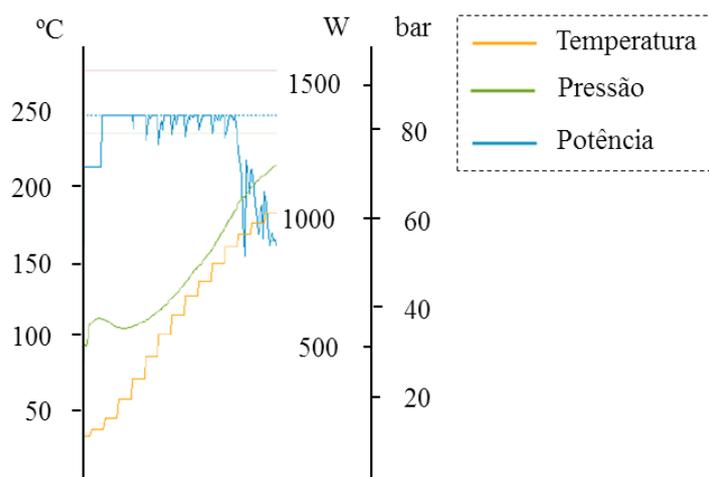


Figura 22. Temperatura, pressão e potência em função do tempo (até 5 minutos), no programa de aquecimento de MIC, na decomposição de 375 mg de amostra.

Nota-se na Figura 22 um pico de aumento de pressão (de 23,7 para 37,6 bar) nos 25 segundos iniciais do programa. Comportamento similar foi observado nos experimentos anteriores, com pequenas variações, mas o uso de dois papéis resultou em uma menor quantidade aparente de resíduo ao final do processo em comparação com as soluções obtidas nos experimentos com apenas um disco de papel filtro. A solução resultante deste último experimento foi filtrada (com papel filtro) e, após secagem do papel filtro e pesagem até massa constante, foi observado que o resíduo corresponde a menos de 1% da massa original de amostra decomposta. Mesmo assim, foi realizado um ensaio com quantidade ainda menor de amostra (200 mg) com intuito de obter menor quantidade de resíduo sólido e evitar a filtração (com uso de filtros de seringa) previamente as determinações por ICP OES. Porém, mesmo com esta massa reduzida, a etapa de filtração se fez necessária. Adicionalmente, também foram avaliadas mais duas soluções de HNO_3 como solução absorvedora (HNO_3 4,7 e 7,0 mol L^{-1}), utilizando 375 mg de amostra na decomposição. As concentrações de La e Ce determinadas para diferentes quantidades de amostra e soluções absorvedoras estão mostradas na Figura 23.

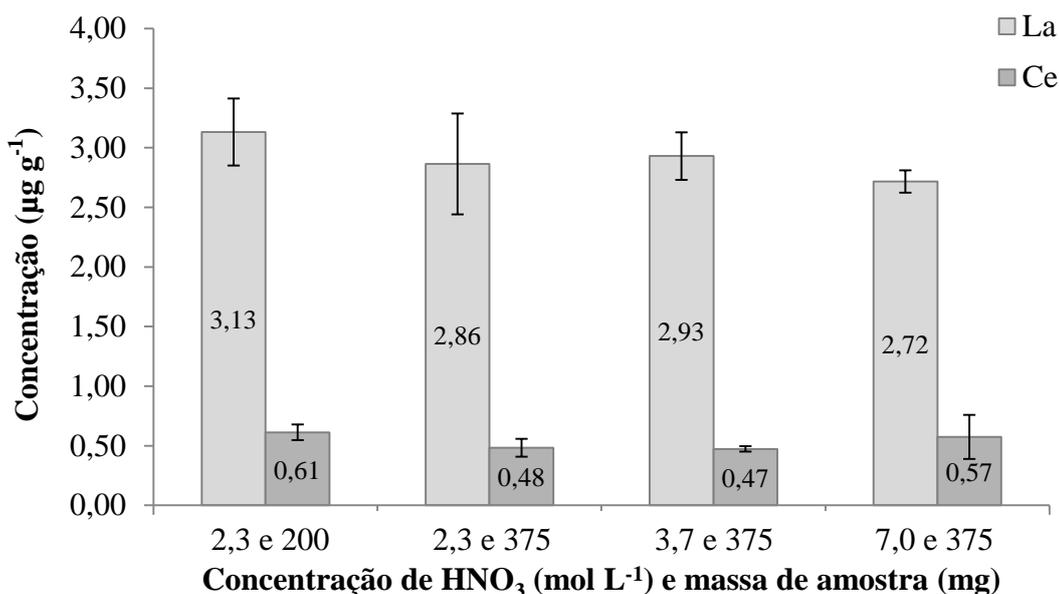


Figura 23. Concentrações de La e Ce determinadas por ICP OES após MIC da amostra 1, para diferentes concentrações de HNO₃ na solução absorvedora e massa de amostra, n = 2.

As três soluções de HNO₃ utilizadas como solução absorvedora não apresentaram resultados diferentes entre si para ambos os elementos (ANOVA, 95% de confiança). Porém, ao comparar individualmente os resultados com os encontrados pela decomposição por via seca (500 mg de amostra e 800 °C de temperatura), as diferenças foram significativas para o La (teste t-student, 95% de confiança). Estas diferenças não podem ser devidas à incompleta decomposição da amostra mediante a MIC. Também foi possível constatar um elevado desvio padrão relativo (de até 14% para o La e 33% para o Ce) em alguns casos. Por outro lado, com a utilização de 200 mg de amostra na MIC não houveram diferenças significativas entre os resultados obtidos para a MIC e decomposição por via seca (teste t-student, 95% de confiança).

Diante disto, um ensaio de recuperação do analito foi realizado para uma amostra cujas concentrações de La e Ce estavam abaixo dos LQs, utilizando-se HNO₃ 2,3 mol L⁻¹ como solução absorvedora e 200 mg de amostra. Neste experimento, recuperações de 90 e 95% foram alcançados para La e Ce, respectivamente. Apesar destes valores adequados, a adição dos analitos na forma de solução facilita a recuperação dos mesmos, pois não é necessária a quebra de ligações do analito com a matriz da amostra.

Apesar dos resultados obtidos para 200 mg de amostra, decompostos por MIC, serem estatisticamente equivalentes aos obtidos para a amostra decomposta por via seca, um maior

número de replicatas e/ou um melhor estudo do tempo de refluxo poderia levar a resultados mais precisos. As condições estabelecidas para a MIC foram: 200 mg de amostra, pressurização do sistema com 20 bar de O₂, adição de 40 µL de solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ (aos dois papéis filtro inseridos no sistema) e refluxo por 5 minutos .

4.2.6. Comparação entre os métodos de decomposição

Com intuito de comparar algumas vantagens e desvantagens de cada método de decomposição investigado (via seca, MAWD e MIC) nas condições otimizadas, com respeito ao consumo de ácido, limite da massa de amostra a ser decomposta, tempo necessário para a decomposição, eficiência da decomposição (teor de carbono residual) e necessidade de algum tratamento adicional foram resumidas na Tabela XII.

Tabela XII. Comparação entre os procedimentos de decomposição da amostra de coque de petróleo.

Procedimento	A (Via seca)	D (MAWD)	E (MIC)
Consumo de HNO ₃ (mL)	1	6	1
Massa máxima de amostra (mg)	2.000	375	200
Tempo total do preparo da amostra (min.) ^a	580	165	185
Teor de carbono residual (%)	0,1	8,8 ^b e 27,2 ^c	0,1
Limite de quantificação do La (µg g ⁻¹)	0,002	0,06	0,02
Etapa adicional necessária	filtração	diluição	filtração

^a estimado para três amostras em duplicata ^b decomposição de 250 mg de amostra e c: 375 mg.

Segundo a Tabela XII, em relação ao consumo de HNO₃ e ao teor de carbono residual, os procedimentos A e E foram equivalentes, sendo o teor de carbono residual (RCC) menor quando comparados ao procedimento D. Porém, apesar do baixo teor de carbono residual em solução, vale destacar que foi constatada a presença de resíduo sólido nas soluções resultantes da via seca (cinzas) e MIC, sendo necessária a filtração da amostra previamente às determinações. Por outro lado, ao comparar a quantidade de amostra utilizada nas condições avaliadas, o procedimento A permite a decomposição de massas 5 e 10 vezes maiores que os procedimentos D e E, respectivamente, o que é uma grande vantagem no caso da determinação de analitos presentes em baixas concentrações na amostra. Isto pode ser constatado através dos limites de quantificação, mostrados na Tabela XIII, calculados de acordo com a quantidade máxima de amostra possível para cada método estudado (2.000, 375 e 200 mg para via seca, MAWD e MIC, respectivamente).

Tabela XIII. Limites de quantificação, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos para os analitos por meio de diferentes métodos de preparo de amostra e determinação por ICP OES.

Procedimento	A (Via seca)	D (MAWD)	E (MIC)
La 398,852	0,002	0,06	0,02
Ce 413,764	0,016	0,16	0,13
Pr 390,844	0,008	0,06	0,16
Nd 406,109	0,011	0,18	0,13
Sm 359,260	0,008	0,06	0,11
Eu 381,967	0,001	0,02	0,01
Gd 376,839	0,007	0,10	0,08
Tb 350,917	0,013	0,06	0,04
Dy 353,170	0,002	0,02	0,01
Ho 345,600	0,004	0,02	0,02
Er 369,265	0,003	0,04	0,02
Tm 313,126	0,004	0,50	0,23
Yb 369,419	0,001	0,02	0,01
Lu 261,542	0,001	0,02	0,01

Os limites de quantificação do método de decomposição por via seca são, aproximadamente, uma ordem de grandeza inferiores aos dos métodos MAWD e MIC. Isso se deve à massa de amostra utilizada no método de decomposição por via seca, que é superior à massa que pode ser decomposta por MAWD e MIC. Comparando-se os métodos MAWD e MIC, pode-se dizer que os LQs obtidos são similares.

Ao se levar em consideração o tempo consumido para a decomposição da amostra, a decomposição por via seca se torna desvantajosa em relação aos outros métodos avaliados. O tempo necessário para decomposição é um fator bastante relevante, principalmente no que se refere à aplicação do método em análises de rotina. Neste sentido, é importante considerar todas as etapas envolvidas (desde a pesagem da amostra até a descontaminação dos frascos onde a amostra foi decomposta). A Tabela XIV mostra uma estimativa do tempo gasto para os diferentes procedimentos estudados neste trabalho, para decomposição de três amostras (em duplicata) acompanhada de duas provas em branco.

Tabela XIV. Tempo gasto, em minutos, nas diferentes etapas do preparo da amostra de coque de petróleo, para os procedimentos de decomposição avaliados.

Etapa	Tempo gasto (minutos)		
	Procedimento		
	A (via seca)	D (MAWD)	E (MIC)
Pesagem	10	10	10
Formação do comprimido	-	-	30
Adição dos reagentes, fechamento dos frascos	-	10	20
Pressurização	-	-	10
Aquecimento	330	55	5
Resfriamento	180	20	20
Recolhimento da solução resultante	30	30	40
Descontaminação	30	40	50
Total	580	165	185

Ao comparar apenas a etapa de aquecimento, poder-se-ia supor que a MIC é mais rápida que a MAWD. Porém, deve-se considerar as demais etapas adicionais necessárias (confecção do comprimido, pressurização dos frascos) e também o cuidado adicional que se deve ter com o suporte de quartzo no caso da MIC (torna o recolhimento do digerido e a descontaminação mais morosos), que acabam aumentando o tempo total consumido para MIC.

Desta forma, a escolha do método irá depender dos fatores considerados mais relevantes para o operador, além de considerar a disponibilidade no laboratório dos equipamentos utilizados para cada procedimento de decomposição estudado.

4.2.7. Determinação de La e Ce nas amostras de coque

Para a análise das outras amostras de coque de petróleo (amostra 2 a 7), a MAWD foi utilizada, nas condições anteriormente otimizadas para o método. Para todas as amostras, as concentrações dos analitos foram abaixo dos LQs do método (Tabela XIII). Entretanto, efetuando-se a decomposição de 2 g de amostra por via seca, a concentração de La apresentou-se em teores quantificáveis na maioria das amostras, como pode ser visto na Tabela XV.

Tabela XV. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos após decomposição por via seca e determinação de La e Ce por ICP OES, $n = 2$.

Amostra	La ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ce ($\mu\text{g g}^{-1}$)
2	$0,82 \pm 0,10$	$0,18 \pm 0,02$
3	$0,25 \pm 0,15$	$< 0,016$
4	$2,37 \pm 0,01$	$< 0,016$
5	$< 0,002$	$< 0,016$
6	$0,16 \pm 0,01$	$< 0,016$
7	$< 0,002$	$< 0,016$

A razão entre as concentrações de La e Ce encontradas no coque de petróleo (valores $\text{La/Ce} > 1$) se mostra em contradição à razão $\text{La/Ce} (< 1)$ relatada para petróleo em várias publicações.¹⁴⁸⁻¹⁵⁶ Esta observação leva a crer que a presença destes elementos no coque de petróleo se deve a fatores externos, possivelmente devido a perda ou contaminação durante o processo de refino. A razão $\text{La/Ce} > 1$ encontrada na grande maioria dos catalisadores do processo de FCC^{37,157,158} é capaz de sustentar a hipótese lançada de que a presença destes elementos no coque de petróleo é decorrente de resíduos de catalisadores utilizados no processo de refino. Ou seja, além da perda de catalisador para a atmosfera durante o processo proposta por alguns autores,^{5,37,38} o presente trabalho permite supor que parte do catalisador também é carregado para produtos do processo de refino do petróleo.

4.3. AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS

Com base na Equação 1, é possível avaliar como a constituição da matriz da amostra pode modificar a sensibilidade da técnica utilizada para determinação do analito. A matriz da amostra pode afetar o tamanho das gotas formadas no aerossol terciário (o aerossol processado e introduzido no ICP) e o total de massa do analito e solvente transportados até o plasma, ou seja, a eficiência de transporte do analito até o ICP ($\% \text{Tr}_a$). Estes efeitos são considerados independentes do elemento e da linha de emissão. Além disso, a matriz da amostra também altera a quantidade de analito ionizado e/ou excitado no ICP ($\% \text{íons}_{\text{analito}}$ e $\% \text{ex}_i$), devido a mudanças na temperatura do plasma, concentração de elétrons e distribuição espacial das espécies do analito no plasma. Estes são função do analito e da linha de emissão.¹⁰⁶ As interferências espectrais ocorrem por coincidência das linhas de emissão do analito e a dos interferentes.

Algumas das interferências avaliadas na determinação de REE por ICP OES reportadas na literatura referem-se à presença de elementos facilmente ionizáveis (Na, Sr, Mg,

K, Ca)¹¹⁸ e outros metais comumente encontrados em concentrações elevadas em amostras geológicas e biológicas.¹³¹ Os elementos facilmente ionizáveis são potenciais causadores de interferências de matriz devido, principalmente, à alterações nos equilíbrios de ionização dos analitos,¹⁰⁸ enquanto que os demais metais podem levar a interferências espectrais.¹³¹ Considerando isto, foi realizada determinação semi-quantitativa de alguns metais na solução resultante da amostra decomposta por via seca, cujos resultados encontram-se na Tabela XII.

Tabela XVI. Concentração aproximada, em mg L⁻¹, de alguns metais na solução da amostra de coque de petróleo (amostra 1) decomposta por via seca.

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Na	1	Mn	ND	Sr	0,02
Mg	0,1	Fe	0,2	Mo	ND
K	0,1	Co	0,2	Cd	ND
Ca	1	Ni	3	Ba	0,02
V	4	Cu	0,05		
Cr	ND	Zn	0,02		

ND: não detectado

Apesar das concentrações de elementos facilmente ionizáveis na solução da amostra serem relativamente baixas, foi realizado ensaio de recuperação dos REE para avaliar possíveis interferências. Neste caso, os quatorze analitos (REE) foram quantitativamente adicionados (10 µg L⁻¹) na solução resultante da amostra decomposta por via seca e recuperações entre 95 e 105% foram atingidas. Isto mostra que os elementos majoritários presentes no coque de petróleo não causaram considerável supressão de sinal do analito.

A sobreposição de linhas entre os próprios REE, que pode ocorrer para alguns tipos de amostra, não foi evidenciada no caso do coque de petróleo, pois apenas La e Ce foram quantificados nas condições do presente trabalho. Por outro lado, interferências espectrais causadas por outros elementos devem ser consideradas, principalmente pelo Ni e V presentes (3 e 4 mg L⁻¹ em solução e 120 e 160 µg g⁻¹ na amostra original, respectivamente). As possíveis sobreposições de linhas espectrais foram mensuradas monitorando-se os sinais de emissão dos quatorze analitos em solução (10 µg L⁻¹), na presença de 1 e 4 mg L⁻¹ de Ni ou V. Estes valores de concentração foram escolhidos de acordo com o que foi encontrado de Ni e V na solução da amostra. No caso do Ni, não houve alterações das intensidades dos sinais de emissão dos analitos para ambas as concentrações avaliadas (a variação do sinal do analito foi

até 5%). No caso do V, para 1 mg L^{-1} do mesmo houve aumento de 23% na intensidade do sinal da linha 328,937 nm do Yb; e para 4 mg L^{-1} de V o aumento chegou a 210%. Nesta concentração também houve incrementos de até 20% nas intensidades dos sinais das linhas do Pr (390,844 nm), Sm (359,260 nm) e Tb (350,917 nm).

Estas interferências explicam alguns resultados incorretos inicialmente obtidos para a decomposição por via seca, onde o Yb foi detectado, mas o sinal era devido ao V presente nos digeridos (sinal da linha 328,939 nm). Essa hipótese também pode ser comprovada pelo resultado mostrado na Tabela XVI, onde fica comprovado que o V está presente nas soluções obtidas após a decomposição por via seca. Para evitar essa interferência, a linha de emissão 369,419 nm do Yb foi então selecionada. Além disso, a decomposição de 2 g de amostra por via seca levou à detecção de Pr e Sm, aproximadamente $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foram encontrados na solução da amostra, o que também pode ter sido ocasionado pela interferência espectral do V (linhas 390,832 e 359.253 nm).

As interferências decorrentes do ácido adicionado à amostra são bastante estudadas, em função da aplicabilidade da decomposição da amostra por via úmida.¹⁵⁹ Teores de ácido mais elevados nas soluções das amostras em comparação com as soluções de calibração, na maioria dos casos, resultam em supressão do sinal do analito.¹⁵⁹ As causas desta redução podem ser atribuídas a mudanças na viscosidade e/ou densidade da solução, o que acaba modificando a eficiência de nebulização, a distribuição do tamanho das gotas e a concentração do analito no aerossol formado.¹⁵⁹ Além disso, também podem ocorrer alterações nas condições de ionização e excitação do analito no plasma.¹⁵⁹ A mudança na temperatura do plasma causada por ácidos está relacionada à diferença na energia de dissociação das moléculas do ácido em relação àquelas da água. Ocorre variação da quantidade de hidrogênio no plasma, que é essencial para a condutividade térmica.¹⁰⁷

É interessante examinar os efeitos causados por ácidos para cada equipamento de ICP OES e sistema de introdução da amostra, uma vez que o grau da supressão do sinal do analito depende das condições operacionais, do nebulizador, da câmara de nebulização, do gerador de radiofrequência, entre outros parâmetros.^{107,159}

A Figura 24 apresenta o efeito de supressão do sinal do analito observado nas condições otimizadas para o sistema *APEX-Q*, utilizado no presente trabalho. A concentração de HNO_3 avaliada corresponde a maior concentração do ácido nas soluções finais obtidas após decomposição por via úmida (6 mL de HNO_3 e aferição do volume da solução da amostra a 20 mL).

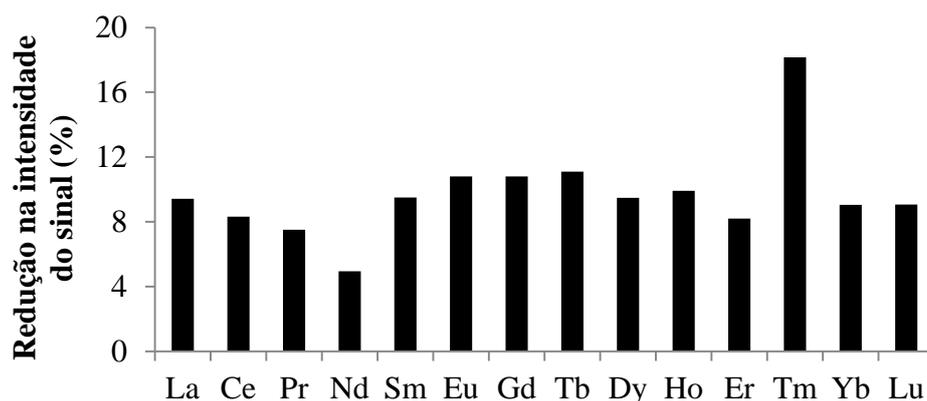


Figura 24. Redução da intensidade do sinal de emissão dos analitos em solução ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos) na presença de HNO_3 30% (v/v) em relação ao sinal medido para HNO_3 5% (v/v).

Conforme pode ser observado na Figura 24, houve decréscimo de 5 a 18% nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos em solução de HNO_3 30% em comparação às obtidas para os analitos em HNO_3 5% (v/v).

Brenner *et al*¹⁶⁰ estudaram os efeitos de supressão causado por HNO_3 $7,2 \text{ mol L}^{-1}$ na determinação de REE e observaram redução dos sinais, entre 8 e 26%, para os diferentes elementos, em relação aos sinais obtidos na ausência do ácido. Os autores afirmaram que a energia de ionização e de dissociação dos óxidos dos analitos são parâmetros cruciais. Além disso, os autores mostraram que com uso de USN (pré-dissolvatação do aerossol) houve aumento do sinal para alguns elementos e supressão para outros. Elgersma *et al* mostraram que a nebulização pneumática com pré-dissolvatação do aerossol se mostrou efetiva para minimizar interferências causadas por ácidos. Porém, deve-se manter uma temperatura elevada da câmara de nebulização ($160 \text{ }^\circ\text{C}$), pois o processo de evaporação do solvente é dificultado na presença do ácido nítrico.¹⁴³ Estas observações ressaltam a complexidade dos efeitos de matriz causados por ácidos no ICP.

A supressão causada pelo HNO_3 individualmente não é suficiente para explicar as reduções de 20 e 60% nos sinais de emissão de La e Ce, respectivamente, verificadas nas soluções resultantes da MAWD quando comparadas com as soluções obtidas após a decomposição por via seca. Isto sugere que parte da supressão do sinal do analito poderia ser ocasionada pela presença de alto teor de carbono (aproximadamente 5 g L^{-1}) nos digeridos. Grindlay *et al*¹⁰⁹ constataram que linhas iônicas não sofrem efeitos de supressão de sinal mesmo na presença de 20 g L^{-1} de C. No estudo dos autores a solução contendo carbono não possuía consideráveis diferenças de viscosidade em relação às soluções de calibração. Por

outro lado, a solução obtida a partir da MAWD do coque apresenta aspecto viscoso, alterando significativamente o transporte do analito até o plasma.¹⁶¹ A viscosidade têm um papel prejudicial na nebulização pneumática porque ameniza o efeito do gás de nebulização, fazendo com que as gotículas formadas tornem-se mais grosseiras.¹⁶¹ É difícil presumir quais compostos originados do tratamento ácido do coque são capazes de alterar a viscosidade da solução da amostra, mas sabe-se que a matéria orgânica residual pode causar estes efeitos.⁹⁷

O uso de bomba peristáltica atenua em parte os efeitos de matriz causados por diferenças na viscosidade entre uma solução e outra, mas quando esta alternativa não se mostra suficiente, a diluição da amostra é uma opção. Sabe-se que a diluição da amostra é inviável se os analitos encontram-se em concentrações muito baixas, e nestes casos a aplicação de método de padronização interna pode ser uma alternativa, pois, de acordo com os princípios deste método, as interferências de matriz atingem de maneira equivalente o analito e o elemento escolhido como padrão interno (idealmente). Desta forma, ao calcular a razão analito/padrão interno, os erros causados por interferências de matriz podem ser atenuados.

4.3.1. Uso de padrão interno nas determinações por ICP OES

A escolha do elemento adequado a ser usado como padrão interno deve levar em consideração a semelhança dele com o analito. O potencial de ionização é uma propriedade importante a ser comparada, pois o comportamento dos elementos no plasma varia de acordo com este parâmetro. Os potenciais de ionização do La e do Ce são de 11,06 e 10,85 eV, respectivamente.¹⁶ In,⁵ Ba,¹⁶² Sc¹⁶³ e Lu¹¹⁷, cujos potenciais de ionização são 18,87, 10,00, 12,80 e 13,90 eV,¹⁶ respectivamente, já foram aplicados como padrão interno na determinação de REE por ICP OES.

Para uma seleção mais adequada do padrão interno, o uso de um lantanídeo como padrão interno na determinação de La e Ce apresenta a vantagem das já conhecidas similaridades do grupo. Analisando a variação da intensidade do sinal de emissão frente a alterações na vazão do gás de nebulização (mostradas na Figura 11a e 11c) nota-se que o Yb apresenta comportamento parecido com o ao La e Ce. Também, as linhas de emissão 328,937 e 369,419 nm do Yb têm elevada sensibilidade. Apesar de ambas resultarem em intensidades semelhantes, a primeira não pôde ser monitorada devido às interferências causadas pelo V (linha de emissão 328,939 nm). Além disso, o potencial de ionização do Yb, 12,18 eV, próximo ao dos analitos. Por estas razões, Yb na concentração de 250 µg L⁻¹, foi utilizado como padrão interno e a linha de emissão 369,419 nm foi monitorada para obter as relações

dos sinais do padrão interno e dos analitos. Para avaliação do padrão interno foram escolhidas as soluções resultantes da decomposição da amostra por via seca (500 mg de amostra e aquecimento a 900 °C), por MAWD (250 mg de amostra) e MIC (200 mg de amostra e solução absorvedora constituída por HNO₃ 2,3 mol L⁻¹). Na Figura 25 são mostrados os resultados obtidos sem uso do padrão interno e com uso do mesmo, para os três procedimentos (A, D e E, respectivamente).

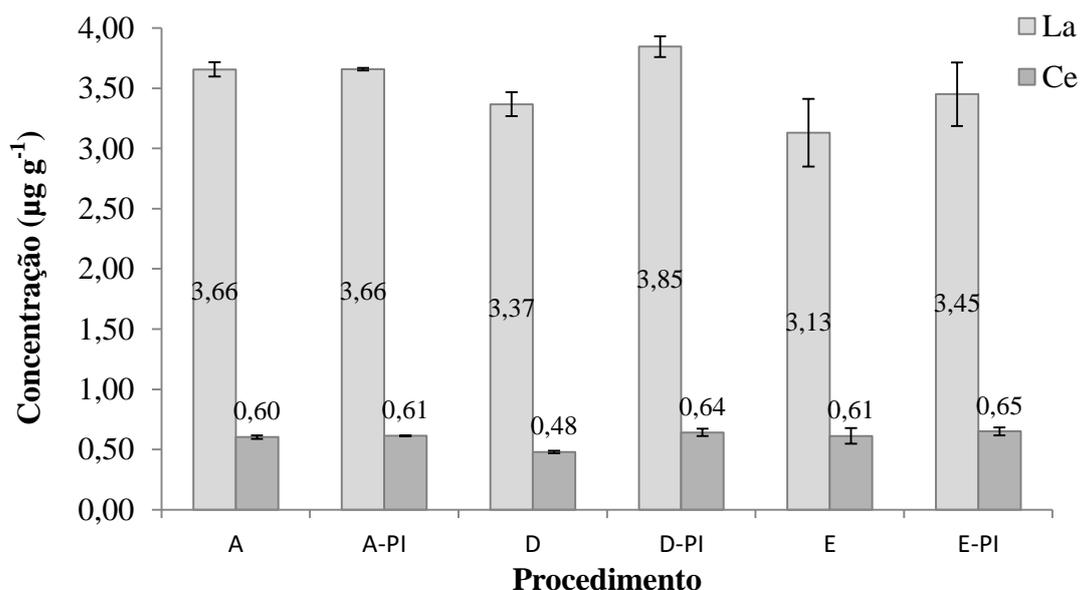


Figura 25. Comparação dos resultados, em µg g⁻¹, obtidos com uso do padrão interno na calibração (A-PI, D-PI e E-PI) e sem (A, D e E); n = 2.

Para a decomposição por via seca (A), nota-se claramente que os resultados obtidos tanto com o uso de padrão interno (A-PI) e sem (calibração externa) não são diferentes. Isto está de acordo com o esperado, uma vez que não foram verificadas interferências de matriz para a decomposição por via seca. De forma similar, no caso da MIC (E) os resultados encontrados com uso de padrão interno (E-PI) não foram significativamente diferentes (teste t-student, 95% de confiança) quando comparados com os obtidos mediante calibração externa e o desvio padrão permaneceu elevado. Por outro lado, para a MAWD, o uso de padrão interno (D-PI) nas determinações levou a resultados de concentrações mais elevados do que os encontrados sem uso de padrão interno (D), sendo constatadas diferenças significativas (teste t-student, 95% de confiança), tanto para La como para Ce. Portanto, o padrão interno possivelmente foi capaz de atenuar as interferências de matriz decorrentes da viscosidade e da concentração ácida da solução resultante de MAWD, sendo possível menor diluição da amostra previamente as determinações por ICP OES.

Apesar do método de calibração interna não ser crucial para determinação de La e Ce em coque de petróleo, quando os métodos de decomposição por via seca e MIC são utilizados, a linha 369,419 nm do Yb se mostrou adequada para este propósito, pois levou a resultados mais precisos. Além disso, o uso do padrão interno possibilita analisar solução mais concentrada da amostra, reduzindo os limites de quantificação do método (mostrados na Tabela XIII) a valores 2 vezes menores.

4.4. EXATIDÃO DOS RESULTADOS

Devido a não disponibilidade de material de referência certificado, a exatidão dos resultados foi avaliada pela comparação entre os métodos de preparo de amostra, bem como por outras técnicas de determinação (ensaios interlaboratoriais). Na Tabela XVII são mostrados os resultados utilizados para avaliação da exatidão.

Tabela XVII. Concentrações de La e Ce na amostra 1, determinadas por diferentes técnicas.

	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	La	Ce
Decomposição por via seca/ICP OES ^a	3,66 ± 0,01	0,61 ± 0,01
MAWD/ICP OES ^a	3,85 ± 0,09	0,64 ± 0,03
MIC/ICP OES ^a	3,45 ± 0,23	0,65 ± 0,03
Decomposição por via seca/ICP-MS ^b	3,77 ± 0,10	0,63 ± 0,03
MIC/ICP-MS ^b	3,39 ± 0,17	0,63 ± 0,07
NAA ^b	3,52 ± 0,30	0,60 ± 0,40

^a com calibração interna ^b ensaios interlaboratoriais

As concentrações de La e Ce mostradas na Tabela XVII não apresentam diferenças significativas (ANOVA, 95% de confiança) entre si, o que torna possível afirmar que os métodos aplicados neste trabalho apresentam exatidão adequada.

5. CONCLUSÕES

A determinação de REE por ICP OES em coque de petróleo foi possível após diferentes métodos de preparo de amostra, considerando as limitações e condições adequadas para cada um deles. Porém, apenas o La e Ce foram quantificados nas amostras (os outros REE apresentaram-se abaixo de seus respectivos limites de quantificação para os métodos avaliados).

A decomposição por via seca se mostrou um método robusto, sendo possível decompor massas de amostra de até 2 g em temperaturas de 800 a 1100 °C, apesar de possuir a desvantagem do elevado tempo consumido para o procedimento. A MAWD oferece maior rapidez de execução, mas as interferências de matriz devem ser contornadas por diluição da amostra (com fator mínimo de 2 vezes) ou calibração com uso de padrão interno. Utilizando este método foi possível obter digeridos límpidos ao decompor massas de amostra em torno de 375 mg, com 6 mL de ácido nítrico concentrado. A MIC é um método bastante promissor e que merece estudos mais aprofundados para que possa alcançar melhores resultados no que se refere à precisão dos resultados. Ao aplicar este método, massas de até 200 mg foram decompostas, obtendo-se soluções com pequena porção de resíduos ao final do procedimento de combustão, sendo a solução absorvedora constituída por ácido nítrico 2,3 mol L⁻¹, a qual foi eficiente para recuperação dos analitos. Considerando estes diversos fatores, a execução deste trabalho mostrou a importância de se fazer otimizações dos procedimentos de decomposição das amostras, estudo muitas vezes negligenciado em muitos trabalhos publicados na literatura, onde é dada maior ênfase à etapa de determinação.

Também foi possível verificar que deve-se dar atenção às condições operacionais do equipamento de ICP OES, uma vez que consideráveis melhorias na sensibilidade foram obtidas após o estudo da vazão do gás de nebulização. Ainda, o uso do sistema de dessolvatação do aerossol permitiu notável diminuição nos limites de detecção obtidos. Além disso, a avaliação de possíveis interferências espectrais e não espectrais nas determinações por ICP OES é relevante para obtenção de resultados exatos, e estes fatores dependem dos analitos, do método de preparo de amostras empregado e também dos constituintes da amostra em questão, entre outros fatores.

Por fim, os resultados obtidos puderam servir de base para apoiar a ideia de que parte do catalisador do processo de FCC pode ser carregado para os produtos desta etapa do refino

do petróleo e foi possível desenvolver metodologias adequadas para a determinação de REE em coque de petróleo, utilizando diferentes métodos de preparo das amostras. Cabe destacar que a escolha do método mais adequado irá depender de fatores como tempo e massa de amostra, entre outros.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Matar, S. *Chemistry of Petrochemical Process*, 2nd ed.; Gulf Publishing Company: Houston, 2000.
- (2) Jones, D. S. J.; Pujado, P. R. *Handbook of Petroleum Processing*; Springer: Dordrecht, 2006.
- (3) Sadeghbeigi, R. In *Fluid Catalytic Cracking Handbook*; Elsevier, 2000; pp 84–124.
- (4) Maughan, T. The dystopian lake filled by the world's tech lust <http://www.bbc.com/future/story/20150402-the-worst-place-on-earth>.
- (5) Kulkarni, P.; Chellam, S.; Mittlefehldt, D. W. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *581* (2), 247–259.
- (6) Du, X.; Graedel, T. E. *Sci. Rep.* **2011**, *145*, 1–4.
- (7) Meyers, R. A. In *Handbook of petroleum refining processes*; McGraw-Hill: New York, 1997; pp 12.3–12.83.
- (8) Scheffler, G. L.; Pozebon, D. *Anal. Methods* **2013**, *5* (17), 4371–4377.
- (9) Todoli, J.-L.; Mermet, J.-M. *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry: A practical guide*; Elsevier B.V., 2008.
- (10) Hill, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2nd ed.; Blackwell: Oxford, 2007.
- (11) Krug, F. J. *Métodos de preparo de amostras*; Piracicaba, 2008.
- (12) Van Speybroeck, V.; Van Neck, D.; Waroquier, M.; Wauters, S.; Saeys, M.; Marin, G. B. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *91*, 384–388.
- (13) Camera, A. S.; Maranhão, T. A.; Oliveira, F. J. S.; Silva, J. S. A.; Frescura, V. L. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (10), 2116–2124.
- (14) Niemelä, M.; Huttunen, S. M.; Gornostayev, S. S.; Perämäki, P. *Microchim. Acta* **2009**, *166* (3-4), 255–260.
- (15) Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*; RSC Publishing, 2005.
- (16) Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: New York, 2003.
- (17) Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements - Technical Data, History, Processing, Applications*; WILEY-VHC: Weinheim, 2004.
- (18) Lucas, J.; Lucas, P.; Mercier, T. Le; Rollat, A.; Davenport, W. G. I. *Rare Earths: Science, Technology, Production, and Use*; Elsevier: Amsterdam, 2015.

- (19) Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. *Extrative Metallurgy of rare Earths*; CRC Press: Washington, D.C., 2005.
- (20) Shriver, D.; Atkins, P. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.
- (21) Goonan, T. *Rare Earth Elements — End Use and Recyclability*; U.S. Geological Survey: Reston, 2011.
- (22) Wallenstein, D.; Schäfer, K.; Harding, R. H. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *502* (1), 27–41.
- (23) Yang, G.; Zhuang, J.; Wang, Y.; Zhou, D.; Yang, M.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X. *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 271–276.
- (24) Graedel, T. E. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41* (1), 323–335.
- (25) Massari, S.; Ruberti, M. *Resour. Policy* **2013**, *38* (1), 36–43.
- (26) Gambogi, J. *Mineral Commodity Summaries: Rare Earths*; U.S. Geological Survey, 2015.
- (27) Brasher, K. China Tries to Clean Up Toxic Legacy of Its Rare Earth Riches http://www.nytimes.com/2013/10/23/business/international/china-tries-to-clean-up-toxic-legacy-of-its-rare-earth-riches.html?ref=topics&_r=1.
- (28) Abraham, D. S. The Next Resource Shortage? <http://www.nytimes.com/2015/11/20/opinion/the-next-resource-shortage.html?ref=topics>.
- (29) McLellan, B. C.; Corder, G. D.; Golev, A.; Ali, S. H. *Procedia Environ. Sci.* **2014**, *20*, 280–287.
- (30) Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1–22.
- (31) Júnior, W. F. da S. Avaliação da gestão ambiental de uma Refinaria de Petróleo para as perdas de catalisador de craqueamento, Universidade Federal da Bahia, 2010.
- (32) Sadeghbeigi, R. In *Fluid Catalytic Cracking Handbook*; Elsevier, 2000; pp 1–39.
- (33) Exxon. Cut-away view of FCCU http://faculty.washington.edu/finlayso/Fluidized_Bed/FBR_Fluid_Mech/fluid_mech_scroll.htm.
- (34) Nieto, A.; Guelly, K.; Kleit, A. *Resour. Policy* **2013**, *38* (4), 496–503.
- (35) Yoo, J. S. *Catal. Today* **1998**, *44* (1-4), 27–46.
- (36) Innocenzi, V.; Ferella, F.; De Michelis, I.; Vegliò, F. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *24*, 6–11.
- (37) Kitto, M. E.; Anderson, D. L.; Gordon, G. E.; Olmez, I. *Environ. Sci. Technol.* **1992**,

- 26 (7), 1368–1375.
- (38) Dzubay, T. G.; Stevens, R. K.; Gordon, G. E.; Olmez, I.; Sheffield, A. E.; Courtney, W. J. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22 (1), 46–53.
- (39) Seshadri, K. S.; Albaugh, E. W.; Bacha, J. D. *Fuel* **1982**, 61 (4), 336–340.
- (40) Mochida, I.; Oyama, T.; Korai, Y. *Carbon N. Y.* **1988**, 26 (1), 49–55.
- (41) Gul, O.; Mitchell, G.; Etter, R.; Miller, J.; Burgess, C. *Energy & Fuels* **2015**, 29, 21–34.
- (42) Fixari, B.; Belloir, P.; Perchec, P. Le. *Fuel* **1994**, 73 (8), 1284–1290.
- (43) Eser, S.; Wang, G. *Energy and Fuels* **2007**, 21 (6), 3573–3582.
- (44) Tillman, D. A.; Harding, N. S. In *Fuels of Opportunity*; Elsevier, 2004; pp 29–87.
- (45) Legin-kolar, M.; Ugarkovic, D. *Carbon N. Y.* **1993**, 31 (2), 383–390.
- (46) Edwards, L. *JOM* **2014**, 67 (2), 308–321.
- (47) McMurry, J. In *Organic Chemistry*; Brooks/Cole: Pacific Groove, 2000; pp 559–567.
- (48) Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. In *COKE Quality and Production*; Butterworths: London, 1989; p 190.
- (49) Patnaik, P. *Analytical Chemistry Handbook*, 2nd ed.; McGraw-Hill Education, 2004.
- (50) Mester, Z.; Sturgeon, R. E. *Sample preparation for trace element analysis*; Elsevier: Amsterdam, 2003.
- (51) Chapman, A. C. *Analyst* **1901**, 26, 253–260.
- (52) Sundstrom, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1903**, 25 (2), 184–186.
- (53) Pennock, J. D.; Morton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1903**, 25 (12), 1265–1269.
- (54) Brunjes, H. L.; Manning, M. J. *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.* **1940**, 12 (12), 718–720.
- (55) Tomkins, S. S. *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.* **1942**, 14 (12), 141–145.
- (56) Bridge, S. W. *Analyst* **1915**, 40, 143–146.
- (57) Luzyanina, L. I.; Morgen, É. A.; Vlasov, N. A.; Arbatski, V. A. *Khimiya i Tekhnologiya Topl. i Masel* **1979**, 12, 49–50.
- (58) Broekaert, J. A. C.; Leis, F.; Laqua, K. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1979**, 34 (1976), 167–175.
- (59) Zamilova, L. M.; Biktimirova, T. G.; Sokolova, V. I. *Khimiya i Tekhnologiya Topl. i Masel* **1985**, No. 12, 27–29.
- (60) Kirk, B. P.; Wilkinson, H. C. *Talanta* **1972**, 19, 80–82.
- (61) Skau, E. L.; Newell, I. L. *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.* **1933**, 5 (3), 180–182.
- (62) Flores, É. M. de M.; Barin, J. S.; Paniz, N. G.; Medeiros, A. *Anal. Chem.* **2004**, 76 (13), 3525–3529.

- (63) Clark, D. E.; Ahmad, I.; Dalton, R. C. *Mater. Sci. Eng.* **1991**, *144*, 91–97.
- (64) Pereira, J. S. F.; Diehl, L. O.; Duarte, F. A.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1213* (2), 249–252.
- (65) de, A. M. P.; Giesbrecht, C. K.; Alencar, M. S.; Moreira, E. M.; Paniz, J. N. G.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. *Anal. Lett.* **2008**, *41* (7-9), 1623–1632.
- (66) de Azevedo Mello, P.; Fagundes Pereira, J. S.; de Moraes, D. P.; Dressler, V. L.; de Moraes Flores, É. M.; Knapp, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24* (7), 911.
- (67) Santos, F. G.; Pereira, A. C.; Cruz, S. M.; Bizzi, C. A.; Flores, É. M. M.; Reis, B. F. *Anal. Methods* **2015**, *7* (11), 4769–4779.
- (68) Mitra, S. *Chemical Analysis - Volume 162 - Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2003.
- (69) Silverman, L. *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.* **1941**, *13* (8), 524–525.
- (70) Crawford, A.; Palmer, J. G.; Wood, H. H. *Mikrochim. Acta* **1957**, *2*, 277–294.
- (71) Alvarado, J.; Leon, L. E.; Lopez, F.; Lima, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3* (January), 135–138.
- (72) Flores, É. M. de M. *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2014.
- (73) Abu-Samra, A.; Morris, J. S.; Koirtiyohann, S. R. *Anal. Chem.* **1975**, *47* (8), 1475–1477.
- (74) Alvarado, Josè., Alvarez. Moisés., Cristiano, Ana Rita., Marcó, L. M. *Fuel* **1990**, *69*, 128–130.
- (75) Spectrometer, P.; Yun-chuan, G.; Qin-fen, G.; Ming-xing, S.; Zhi-xiu, Z.; Zong-hong, C. *Chinese J Anal. Chem.* **2007**, *35* (8), 1175–1178.
- (76) Zhang, J.; Li, L.; Zhang, Q.; Yang, Y.; Jin, Q. *Pet. Sci. Technol.* **2007**, *25* (4), 443–451.
- (77) Bendicho, C.; Lavilla, I.; Pena-Pereira, F.; Romero, V. *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, *27* (11), 1831.
- (78) Cirkva, V.; Relich, S. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15* (2), 248–264.
- (79) Golimowska, K. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *325*, 111–133.
- (80) Florian, D.; Knapp, G. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (7), 1515–1520.
- (81) Oliveira, J. S. S.; Picoloto, R. S.; Bizzi, C. A.; Mello, P. A.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M. *Talanta* **2015**, *144*, 1052–1058.
- (82) ASTM. *D5600 - Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*; American Society for Testing and Materials, 2014.

- (83) ASTM. *D5056 - Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Atomic Absorption*; American Society for Testing and Materials, 2015.
- (84) ASTM. *D4326 - Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence*; American Society for Testing and Materials, 2013.
- (85) ASTM. *D6349 - Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission*; American Society for Testing and Materials, 2013.
- (86) ASTM. *D6357 - Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite*; American Society for Testing and Materials, 2011.
- (87) ASTM. *D3683 - Standard Test Method for Trace Elements in Coal and Coke Ash by Atomic Absorption*; American Society for Testing and Materials, 2011.
- (88) ASTM. *D6376 - Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy*; American Society for Testing and Materials, 2010.
- (89) ASTM. *D3177 - Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke*; American Society for Testing and Materials, 2007.
- (90) Abrão, A.; Engel, F. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*; CETEM/CNPQ, 1994.
- (91) Gorbatenko, A. A.; Revina, E. I. *Inorg. Mater.* **2015**, *51* (14), 1375–1388.
- (92) Vessecchi, R.; Lopes, N. P.; Gozzo, F. C.; Därr, F. A.; Murgu, M.; Lebre, D. T.; Abreu, R.; Bustillos, O. V.; Riveros, J. M. *Quim. Nova* **2011**, *34* (10), 1875–1887.
- (93) Moore, G. L. *Analytical Spectroscopy Library - Volume 3 - Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 1989.
- (94) Dean, J. R. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 2005.
- (95) Petry, C. F. *Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- (96) Boss, C.; Fredeen, K. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed.; PerkinElmer: Shelton, 2004.
- (97) Thompson, M.; Walsh, J. N. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd ed.; Blackie: New York, 1989.
- (98) Kolibarska, I.; Velichkov, S.; Daskalova, N. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*

- 2008, 63, 603–606.
- (99) Velichkov, S.; Daskalova, N.; Slavova, P. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **1993**, 14, 1743–1789.
- (100) Velichkov, S.; Kostadinova, E.; Daskalova, N. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **1996**, 51, 733–768.
- (101) Velichkov, S.; Kostadinova, E.; Daskalova, N. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **1998**, 53, 1863–1888.
- (102) Velichkov, S.; Kostadinova, E.; Daskalova, N. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2002**, 57, 1339–1350.
- (103) E. Kostadinova, L. Aleksieva, S. Velichkov, N. D. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2000**, 55, 689–729.
- (104) Daskalova, N.; Velichkov, S.; Krasnobaeva, N.; Slavova, P. *Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectrosc.* **1992**, 14, 1595–1620.
- (105) Ramsey, M. H.; Thompson, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, 1 (June), 185–193.
- (106) Dettman, J. R.; Olesik, J. W. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2012**, 76, 96–108.
- (107) Chudinov, E. G.; Ostroukhova, I. I.; Varvanina, G. V. *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chemie* **1989**, 335, 25–33.
- (108) Horlick, G. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1981**, 368 (9), 881–900.
- (109) Grindlay, G.; Gras, L.; Mora, J.; Loos-vollebregt, M. T. C. De. *Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectrosc.* **2008**, 63, 234–243.
- (110) Zawisza, B.; Pytlakowska, K.; Feist, B.; Polowniak, M.; Kita, A.; Sitko, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26 (12), 2373–2390.
- (111) Krishnakumar, M.; Chakrapani, G.; Satyanarayana, K.; Mukkanti, K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, 307 (1), 497–505.
- (112) Karadaş, C.; Kara, D. *Water, Air, Soil Pollut.* **2014**, 225 (5), 1972.
- (113) Scheffler, G. L.; Regia, F.; Bentlin, S.; Pozebon, D. *Brazilian J. Anal. Chem.* **2012**, 8, 358–365.
- (114) Durani, S.; Krishnakumar, M.; Satyanarayana, K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, 294 (2), 215–220.
- (115) Guimarães-Silva, A. K.; De Lena, J. C.; Froes, R. E. S.; Costa, L. M.; Nascentes, C. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23 (4), 753–762.
- (116) Depoi, S.; Bentlin, F. R. S.; Fl, M. *Anal. Methods* **2012**, 4, 2809–2814.
- (117) Ardini, F.; Soggia, F.; Rugi, F.; Udisti, R.; Grotti, M. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 678 (1),

18–25.

- (118) Li, Y.; Hu, B. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174* (1-3), 534–540.
- (119) Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2010**, *21* (4), 627–634.
- (120) Katarina, R. K.; Oshima, M.; Motomizu, S. *Talanta* **2009**, *78* (3), 1043–1050.
- (121) Shariati, S.; Yamini, Y. *Microchim. Acta* **2009**, *165*, 65–72.
- (122) Waqar, F.; Jan, S.; Mohammad, B.; Hakim, M.; Alam, S.; Yawar, W. *J. Chinese Chem. Soc.* **2009**, *56* (2), 335–340.
- (123) Liang, P.; Cao, J.; Liu, R.; Liu, Y. *Microchim. Acta* **2006**, *159* (1-2), 35–40.
- (124) Bahramifar, N.; Yamini, Y. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *540* (2), 325–332.
- (125) Gásquez, J. A.; DeLima, E.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Guardia, M. de La. *Talanta* **2005**, *67*, 824–828.
- (126) Liang, P.; Liu, Y.; Guo, L. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2005**, *60* (1), 125–129.
- (127) Liang, P.; Fa, W. *Microchim. Acta* **2005**, *150*, 15–19.
- (128) Yiping, H.; Yongchao, Q.; Jing, S. *J. Sep. Sci.* **2003**, *26* (9/10), 957–960.
- (129) Zhifang, X. U.; Iu, C. L.; Hang, H. Z.; Yingjun, M. A.; In, S. L. *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 1625–1629.
- (130) Navarro, M. S.; Andrade, S.; Janasi, V. A. *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 40–45.
- (131) Djingova, R.; Ivanova, J. *Talanta* **2002**, *57* (5), 821–829.
- (132) Premadas, A.; Srivastava, P. K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, *251* (2), 233–239.
- (133) Huai, Q. S.; In, Y. Q.; Bin, H. U.; Iong, H. X.; Iang, Z. J. *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 957–961.
- (134) Qin, S.; Bin, H.; Yongchao, Q.; Wanjuan, R.; Zucheng, J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15* (10), 1413–1416.
- (135) Xiong, H. C.; Hu, B.; Jiang, Z. C. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15* (6), 759–761.
- (136) Fragnière, C.; Haldimann, M.; Eastgate, A.; Krähenbühl, U. *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20* (7), 626.
- (137) Apex schematic <http://www.icpms.com/products/apex.php>.
- (138) Gas Loading with Multiwave PRO <http://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/applications/convenience-of-applying-gaseous-reagents/>.
- (139) Pereira, J. S. F. Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras de petróleo e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS, Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
- (140) Wang, J.; Wang, L.; Chen, M.; Wang, C.; Zhang, C.; He, F. *New Carbon Mater.* **2015**, *30* (2), 141–149.

- (141) Canals, A.; Hernandis, V.; Todolf, J. L. **1995**, *50* (94), 305–321.
- (142) Horner, J. A.; Lehn, S. A.; Hieftje, G. M. *Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectrosc.* **2002**, *57*, 1025–1042.
- (143) Elgersma, J. W.; Groenestein, R. P.; Group, P. A.; Group, T. S.; Shop, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 959–966.
- (144) IUPAC. *Spectrochim. Acta Part B* **1978**, *33*, 242.
- (145) Anbar, M.; Guttmann, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (9), 2035–2037.
- (146) Juettner, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*.
- (147) Wasilewska, M.; Goessler, W.; Zischka, M.; Maichin, B.; Knapp, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (9), 1121–1125.
- (148) Akeda, K. T.; Rikawa, Y. a. *Bunseki Kagaku (Japan Anal.* **2005**, *54* (10), 939–943.
- (149) Yasnygina, T. a.; Malykh, Y. M.; Rasskazov, S. V.; Primina, S. P.; Zemskaya, T. I.; Khlystov, O. M. *Dokl. Earth Sci.* **2006**, *411* (1), 1237–1240.
- (150) Gottikh, R. P.; Vinokurov, S. F.; Pisotskii, B. I. *Dokl. Earth Sci.* **2009**, *425* (1), 325–329.
- (151) Zhang, L.; Zhao, Y.; Jin, Z.; Bai, G.; Yang, L. *Energy, Explor. Exploit.* **2009**, *27* (1), 47–68.
- (152) Akinlua, A.; Torto, N.; Ajayi, T. R. *Fuel* **2008**, *87* (8-9), 1469–1477.
- (153) Nakada, R.; Takahashi, Y.; Zheng, G.; Yamamoto, Y.; Shimizu, H. *Geochem. J.* **2010**, *44* (5), 411–418.
- (154) Perna, L.; Bocci, F.; de las Heras, L. A.; De Pablo, J.; Betti, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (9), 1166–1171.
- (155) Duyck, C.; Miekeley, N.; Fonseca, T. C. O.; Szatmari, P.; Neto, E. V. D. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19* (5), 978–986.
- (156) Pereira, J. S. F.; Pereira, L. S. F.; Mello, P. A.; Guimarães, R. C. L.; Guarnieri, R. A.; Fonseca, T. C. O.; Flores, E. M. M. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *844*, 8–14.
- (157) Silva, J. S. A.; Maranhão, T. de A.; Oliveira, F. J. S. de; Curtius, A. J.; Frescura, V. L. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25* (6), 1062–1070.
- (158) Kulkarni, P.; Chellam, S.; Fraser, M. P. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (3), 508–520.
- (159) Carri, M.; Lebas, K.; Marichy, M.; Mermet, M.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; Analytiques, S.; Cnrs, U. R. A.; Claude, U.; Lyon, B.; Cedex, V. *Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectrosc.* **1995**, *50* (94), 271–283.
- (160) Brenner, I. B.; Segal, I.; Mermet, M.; Mermet, J. M. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1995**, *50* (94), 333–340.

- (161) Todoli, J.; Mermet, J.; Canals, A.; Hernandis, V. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 14–16.
- (162) Rucandio, M. I. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *264* (2), 333–344.
- (163) Brenner, I. B.; Jones, E. A.; Watson, A. E.; Steele, T. W. *Chem. Geol.* **1984**, *45*, 135–148.