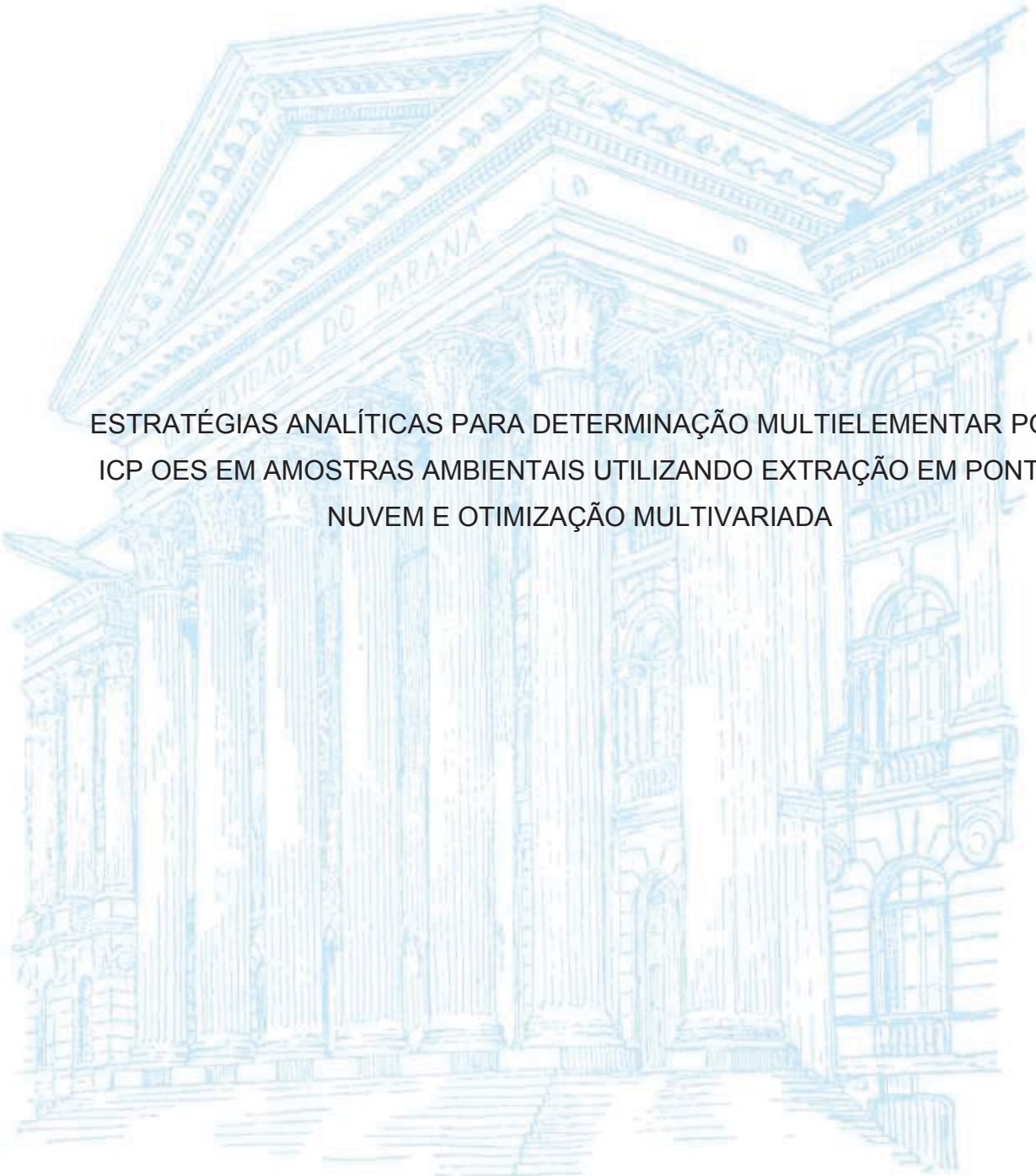
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO JOSÉ DOS SANTOS SOUZA



ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP OES EM AMOSTRAS AMBIENTAIS UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

CURITIBA

2020

EDUARDO JOSÉ DOS SANTOS SOUZA

ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP OES EM AMOSTRAS AMBIENTAIS UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, no Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Co-orientadora: Profa. Dra. Clarice Dias Britto do Amaral

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

S579e Souza, Eduardo José dos Santos

Estratégias analíticas para determinação multielementar por ICP OES em amostras ambientais utilizando extração em ponto nuvem e otimização multivariada [recurso eletrônico]/ Eduardo José dos Santos Souza. Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná
Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Co-orientadora: Profa. Dra. Clarice Dias Britto do Amaral

1. Química analítica. I. Grassi, Marco Tadeu. II. Amaral, Clarice Dias Britto do. Título.

CDD 544

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIENCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDUARDO JOSÉ DOS SANTOS SOUZA** intitulada: **ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP OES EM AMOSTRAS AMBIENTAIS UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Fevereiro de 2020.

MARCO TADEU GRASSI
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CASSIANA SEIMI NOMURA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

FREDERICO LUIS FELIPE SOARES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser fonte de renovação, confidente, nunca me deixando desistir, sempre mostrando sua presença em pequenos acontecimentos.

Aos meus orientadores: Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela confiança na orientação logo nas primeiras dificuldades para realização deste mestrado acadêmico. À Prof. Dra. Clarice Dias Britto do Amaral por todas as conversas, incentivos, risadas, e momentos de crescimento, não somente profissional, mas humano.

À Profa. Dra. Noemi Nagata, que tanto me auxiliou na investigação envolvendo a otimização multivariada dos experimentos, além de seu jeito doce e humano como pessoa.

Às preciosas contribuições dos professores Dr. Gilberto Abate e Dr. Frederico L. Felipe Soares no exame de qualificação deste trabalho.

À banca que compõe a defesa desta dissertação: Profa. Dra. Cassiana Nomura e Prof. Dr. Frederico L. Felipe Soares. E ao Prof. Dr. Patricio Zamora, suplente.

À colaboração de Camilo Zapata Mora e a Profa. Dra. Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga da *Universid Nacional de Colombia sede Manizales,* no estudo envolvendo às amostras de Material Particulado (MP).

Às minhas amigas de Florianópolis Carina e Victoria, por sempre serem luz de entusiasmo, mostrando que "... *sonhos existem para serem realizados...*". E ao meu amigo Leandro, por todos os momentos de descontração e companheirismo.

À minha amiga Leticia Glugoski, por todos os momentos bons que passei ao seu lado nesta caminhada, uma amiga para toda vida.

À minha família, minha mãe Elza e minhas duas irmãs Bruna e Mariana, que mesmo distante, me incentivaram a sempre buscar o melhor.

A todos os integrantes do Grupo de Química ambiental (GQA). Em especial à Sheisa pelos amadurecimentos, Jessica Stival sempre proporcionando momentos agradáveis, Rafael pelos amadurecimentos científicos, Mayara pela risadas e conversas sobre o ICP OES e Loana pelo carisma, suporte e contribuições à técnica de ICP OES.

Ao laboratório de Química Ambiental (LabQAM), em especial Beatriz, Rayta, Alecsandra e Danielle.

À Capes pelo financiamento da bolsa durante o período do mestrado.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma.

Gratidão!

"...Um dia me perguntaram: Pra que isso?
Pra quando me pedirem água, eu saiba como foi passar sede;
Pra quando me pedirem comida, eu saiba como foi passar fome;
Pra quando eu estiver em uma situação difícil, lembrar que já passei por situações piores, e superei;
Pra que eu me lembre de valorizar as coisas simples, como poder tomar banho ou até mesmo fazer uma refeição.
O sofrimento é passageiro, o aprendizado é pra toda vida..."

Guilherme Derrite

RESUMO

Neste estudo, dois protocolos analíticos foram desenvolvidos, sendo um deles a otimização multivariada da Extração em Ponto Nuvem (EPN) como procedimento para determinação simultânea de Pd e Pt em amostras de águas naturais, e material particulado (MP). Além disso, investigou-se o preparo de amostras de MP por via úmida utilizando digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada à técnica de ultrassom. As determinações foram realizadas utilizando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) em ambos os métodos analíticos. A EPN foi otimizada utilizando um planejamento fatorial completo para quatro variáveis ($SnCl_2$, TX-114, 2-MBT e HCl), totalizando dezesseis experimentos, além de três experimentos referentes ao ponto central. Respostas obtidas em testes de recuperação para Pd e Pt variaram entre 99 e 109% para o experimento que utilizou os maiores níveis de concentração para $SnCl_2$ e HCl e os menores níveis de concentração para TX-114 e 2-MBT, sendo esta a condição adotada. O método desenvolvido possibilita o uso de calibração externa com padrões aquosos considerando um nível de confiança de 95%. Limites de detecção (LOD) de 6,0 e 8,0 ng L^{-1} para Pd e Pt, respectivamente, foram obtidos considerando o fator de enriquecimento igual a 100. Foram analisadas quatro amostras de águas naturais, sendo que apenas as amostras de água marinha apresentaram concentrações de 1,7 e 1,6 µg L^{-1} de Pd e Pt, respectivamente. Quanto ao material particulado (MP), o preparo das amostras foi realizado utilizando ácidos inorgânicos, sendo as amostras submetidas ao banho de ultrassom e então à digestão em forno micro-ondas. Um dos objetivos foi realizar a determinação simultânea multielementar de 25 elementos por ICP OES, sendo eles Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn. Três amostras de MP com granulometria de $MP_{2.5}$ e MP_{10}, foram primeiramente digeridas pelo método apresentado, sendo em seguida analisadas antes e depois de serem enriquecidas em três níveis de concentração para todos os analitos. Dois materiais de referência certificados (MRC) de cinzas volantes de carvão (NIST SRM 1633b) e cinzas volantes (BCR – 176R) foram utilizados para investigar a exatidão e a precisão do método que apresentou bons resultados de recuperação em uma faixa de 90 a 115%, exceto para Al (120%) e Fe (123%), com valores de RSD abaixo de 10%. Os limites de detecção estiveram dentro de uma faixa de 0,012 ng m^{-3} para Al e 833,7 ng m^{-3} para Cu. A combinação entre HNO_3 e a técnica de ultrassom possibilitou um maior desprendimento do MP retido nos filtros de amostragem, aumentando a superfície de contato entre a amostra e o ácido. A posterior utilização de HF e HNO_3 e a digestão assistida por radiação micro-ondas proporcionou a digestão completa das amostras e MRC. Os resultados obtidos neste trabalho foram amplamente satisfatórios no que se refere ao desenvolvimento de métodos analíticos para o preparo de amostras de Material Particulado Atmosférico e Extração em Ponto Nuvem.

Palavras-chave: Extração em Ponto Nuvem, Pré-concentração, Extração com Ultrassom, Planejamento Fatorial, 2-mercaptobenzotiazol

ABSTRACT

Two analytical protocols were developed in this study. The multivariate optimization of the Cloud Point Extraction (CPE) as a procedure for simultaneous determination of Pd and Pt in samples of natural waters and atmospheric particulate matter (PM), and the preparation of MP samples in a wet way using acid digestion assisted by microwave radiation combined with the ultrasound technique. The determinations were made using Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) in both analytical methods. The EPN was optimized using a full factorial design for four variables ($SnCl_2$, TX-114, 2-MBT and HCl), resulting sixteen experiments, in addition to three experiments referring to the central point. Responses obtained in recovery tests for Pd and Pt varied between 99 and 109% for the experiment that used the highest concentration levels for $SnCl_2$ and HCl and the lowest concentration levels for TX-114 and 2-MBT, this being the adopted condition. The developed method allows the use of external calibration with aqueous standards considering a 95% confidence level. Detection limits (LOD) of 6.0 and 8.0 ng L^{-1} for Pd and Pt, respectively, were obtained considering the enrichment factor equal to 100. Four samples of natural waters were analyzed, with only samples of seawater showing concentrations of 1.7 and 1.6 µg L^{-1} of Pd and Pt, respectively. For atmospheric particulate material (PM), the sample preparation was carried out using inorganic acids, with the samples being submitted to an ultrasound bath and then to digestion in a microwave oven. One of the objectives was to perform the simultaneous multi-element determination of 25 elements by ICP OES, being Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn. Three samples of MP, with particle sizes of $PM_{2.5}$ and PM_{10}, were first digested by the presented method, and then analyzed before and after being enriched in three concentration levels for all analytes. Two certified reference materials (CRM) of coal fly ash (NIST SRM 1633b) and fly ash (BCR - 176R) were used to investigate the accuracy and precision of the method that presented good recovery results in a range of 90 to 115 %, except for Al (120%) and Fe (123%), with RSD values below 10%. The detection limits were within a range of 0.012 ng m^{-3} for Al and 833.7 ng m^{-3} for Cu. The combination of HNO_3 and ultrasound technique enabled a greater detachment of the MP retained in the sampling filters, increasing the contact surface between the sample and the acid. The subsequent use of HF and HNO_3 and digestion assisted by microwave radiation provided complete digestion of the samples and MRC. The results obtained in this work were largely satisfactory concerning the development of analytical methods for the preparation of samples of atmospheric particulate material and Cloud Point Extraction.

Keywords: Cloud Point Extraction, Preconcentration, Ultrasound Extraction, Factorial Planning, 2-mercaptobenzoatiazole.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DAS MICELAS.....24

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA INDICANDO OS PASSOS PARA A TÉCNICA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pd e Pt POR EPN.....39

FIGURA 3 - REGRESSÃO DO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS ORDINÁRIOS (MMQO) PARA OS ANALITOS Pd e Pt PARA UM N = 3.....52

FIGURA 4 - ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS GERADOS PARA O MMQO DE Pd e Pt PARA UM N = 3.....52

FIGURA 5 - DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO ATRÁVES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA Pd. (1) $SnCl_2$; (2) TX-114; (3) 2-MBT; (4) HCl. NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA: 3,76.....57

FIGURA 6 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS EFEITOS SIGNIFICANTES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS DA EPN PARA Pd (1) $SnCl_2$; (3) 2-MBT; (4) HCl.....58

FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL (2-MBT).....58

FIGURA 8 - DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO ATRÁVES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA Pt. (1) $SnCl_2$; (2) TX-114; (3) 2-MBT; (4) HCl. NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA: 2,76.....60

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO COMPLEXO FORMADO $[Pt_2Cl_2(SnCl_3)_4]^4$.....61

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA FASE ORGÂNICA GERADA NA PARTE INFERIOR DO TUBO *FALCON* APÓS A EPN.....64

FIGURA 11 - EFEITO DO DILUENTE NA EXTRAÇÃO DE Pd e Pt; SPN COMPOSTA POR HCl 3,0 mol L^{-1}; $SnCl_2$ 0,3% mv^{-1}; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} E TX-114 3,0% vv^{-1}.....65

FIGURA 12 - INFLUÊNCIA NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pt EM SOLUÇÕES CONTENDO Pd UTILIZANDO A EPN. SPN COMPOSTA POR 3,0 MOL L^{-1} DE HCl; 0,3 % mv^{-1} $SnCl_2$; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} E 3,0% vv^{-1} TX-114.....66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES 33

TABELA 2. COMPLEXANTES UTILIZADOS EM DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM PARA ELEMENTOS EM NÍVEL TRAÇO EM AMOSTRAS DIVERSAS.....37

TABELA 3. VARIÁVEIS E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 PARA Pd E Pt POR EPN POR ICP OES.....40

TABELA 4. CARACTERÍSTICAS DE CONTROLE DE AMOSTRAGEM DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....45

TABELA 5. PROGRAMA DE AQUECIMENTO UTILIZANDO FORNO MICRO-ONDAS (Milestone) PARA DIGESTÃO ÁCIDA DOS MP E DOS MRC's 46

TABELA 6. ANALITOS E LINHAS ATÔMICAS E IÔNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO.....47

TABELA 7. INVESTIGAÇÃO DA ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS GERADOS PELO TESTE DE COCHRAM.....50

TABELA 8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS RÉPLICAS DA CURVA ANALÍTICA DE Pd.....51

TABELA 9. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS RÉPLICAS DA CURVA ANALÍTICA DE Pt.....51

TABELA 10. PARÂMETROS DE DESEMPENHO AVALIADOS PARA Pd e Pt POR EPN.....53

TABELA 11. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 (n=2) PARA SnCl2 E KI, TX-114, 2-MBT E HCl E RECUPERAÇÕES PARA Pd E Pt.....56

TABELA 12. VALORES ESTIMADOS DOS EFEITOS PARA Pd E Pt UTILIZANDO KI COMO AGENTE LABILIZANTE VALOR DE SIGNIFICÂNCIA Pd (4,0) Pt (2,5).....63

TABELA 13. COMPRAÇÃO ENTRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMNAÇÃO DE Pd e Pt EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL.....69

TABELA 14. RESULTADOS OBTIDOS PARA Pd E Pt UTILIZANDO A EPN (CONDIÇÃO OTIMIZADA/ESTUDO 1 – EXPERIMENTO 10) EM AMOSTRAS DE ÁGUA. SOLUÇÃO DO PONTO NUVEM COMPOSTA POR 3,0 mol L^{-1} HCl; $SnCl_2$ 0,3% mv^{-1}; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} and 3,0% vv^{-1} TX-114.....72

TABELA 15. COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PARA OS ANALITOS INVESTIGADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS DE MP.....73

TABELA 16. LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) CONSIDERANDO O VOLUME (*Standard)* PARA O MÉTODO DE PREPARO DAS AMOSTRAS DE MP EM MILÁN E GOBERNACIÓN.....74

TABELA 17. CONCENTRAÇÕES (mg kg^{-1}) OBTIDAS PARA OS ANALITOS EM MRC (NIST1633b E BCR176R) APLICANDO O MÉTODO COMBINANDO MICRO-ONDAS E ULTRASSOM PARA O PROCESSO DE DIGESTÃO ÁCIDA (n=3).....77

TABELA 18. RECUPERAÇÕES OBTIDAS NA ETAPA DE ENRIQUECIMENTO DA AMOSTRA DE MP (GOB10).....78

TABELA 19. CONCENTRAÇÕES EXPRESSAS EM ng m^{-3} PARA AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO.....80

TABELA 20. LIMITES DE DETECÇÃO E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS ANALITOS INVESTIGADOS NO PROCESSO DE ABERTURA DAS AMOSTRAS DE MP.....82

TABELA 21. RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO PARA Pd E Pt OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE MP E EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM 83

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

CMC - Concentração Micelar Crítica

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMSO - Dimetilsulfóxido

EPN - Extração em Ponto Nuvem

F AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama

GC - *Gas Chromatography*

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LC-MS - Cromatografia Líquida com Espectrômetro de Massa, do inglês *Liquid Chromatography Mass Spectrometry*

MGP - Metais do Grupo da Platina

MMQO - Método dos Mínimos Quadrados Ordinários

MPA - Material Particulado Atmosférico

MP - Material Particulado

$MP_{2.5}$ - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico de 2,5 micrômetros

MP_{10} - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico de 10 micrômetros

MRC - Material de Referência Certificado

OMS - Organização Mundial da Saúde

PMEA - Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas

PTS - Partículas Totais em Suspensão

SPN - Solução do Ponto Nuvem

UHPLC - Cromatografia Líquida de Ultra Alta Pressão, do inglês *Ultra high performance liquid chromatography*

2-MBT - 2-mercaptobenzotiazol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO....16
2.2 A PROBLEMÁTICA DA PRESENÇA DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE MP....17
2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO....19
2.4 ÁGUAS NATURAIS....20
2.5 EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM (EPN)....22
2.6 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl) NA EPN....25
2.7 ESTRATÉGIA DE COMPLEXAÇÃO....26
2.8 ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO....28
3. OBJETIVOS.... 30
3.1 OBJETIVOS GERAIS.... 30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.... 30
3.2.1 Extração em Ponto Nuvem.... 30
3.2.2 Abertura das amostras de MP e determinação simultânea 30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.... 33
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.... 32
4.2 INSTRUMENTAÇÃO.... 33
4.2.1 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).... 33
4.2.2 Demais equipamentos.... 33
4.3 EXPERIMENTAÇÃO....33
4.3.1 Protocolo analítico para determinação para simultânea de Pd e Pt em amostras de águas naturais e MP....33
4.3.2 Amostras de Águas Naturais....35
4.3.3 Solução Intermediária de Pd e Pt....35
4.3.4 Agentes labilizantes....35
4.3.5 Surfactante não-iônico....36
4.3.6 Agente complexante 37
4.3.7 Ácido Clorídrico (HCl)....38
4.3.8 Solução do Ponto Nuvem (SPN)....38
4.3.9 Otimização multivariada dos parâmetros da EPN....40
4.3.10 Solução diluente....41
4.3.11 Influência da interação de Pd na extração de Pt....41
4.3.12 Fator de Enriquecimento (EF)....42

4.3.13 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) do método de EPN.....42
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULA ATMOSFÉRICO (MP)....43
4.4.1 Coleta das amostras de material particulado atmosférico.....43
4.4.2 Preparo das Amostras 45
4.4.3 Processo de Fortificação das amostras de MP.....47
4.4.4 Determinação simultânea de elementos em amostras de MP 48
4.4.5 Determinação de Pd e Pt nas amostras de MP aplicando-se o método de EPN.....48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50
5.1 PROTOCOLO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Pd E Pt EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM (EPN).....50
5.1.1 Linearidade..... 50
5.1.2 Avaliação do agente complexante na EPN.....53
5.1.3 Otimização da EPN utilizando planejamento fatorial completo.....55
5.1.3.1 Estimativa dos efeitos dos parâmetros utilizando $SnCl_2$ como agente labilizante (Estudo 1).....55
5.1.3.2 Estimativa dos efeitos dos parâmetros utilizando KI como agente labilizante (Estudo 2).....62
5.1.4 Otimização da solução diluente.....63
5.1.5 Influência da concentração de Pd na pré-concentração de Pt na SPN.....66
5.1.6 Métodos para determinação de Pd e Pt reportados na literatura.....67
5.1.7 Fator de Enriquecimento (FE) (Pré-concentração).....70
5.1.8 Aplicação do protocolo analítico desenvolvido em amostras de água.....70
5.2 MÉTODO PARA ABERTURA DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MP).....73
5.2.1 Avaliação dos Parâmetros de Desempenho 73
5.2.2 Material de Referência Certificado (MRC).....75
5.2.3 Processos de fortificação *(spikes)* nas amostras de MP.....78
5.2.4 Determinação multielementar das amostras de MP.....80
5.2.5 Aplicação da EPN otimizada em amostras de MP.....82
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....85
REFERÊNCIAS.....87

1 INTRODUÇÃO

Todos os dias quantidades significativas de gases e material particulado são lançados à atmosfera, contribuindo com o aumento da concentração de inúmeras substâncias inorgânicas e orgânicas em diferentes compartimentos ambientais. Este processo tem relação, principalmente, com a intensa e interrupta queima de combustíveis geradores de energia. Alguns aspectos ligados ao rápido crescimento populacional, aos novos meios de transporte e às indústrias que vêm sendo criadas ao longo do tempo, também contribuem de modo significativo para estes desequilíbrios. A principal consequência observada ao investigar a contaminação química da baixa atmosfera terrestre, também denominada troposfera, é a deposição de contaminantes em compartimentos ambientais, podendo atingir solos, águas naturais e seus sedimentos.

O material particulado atmosférico (MP) pode apresentar em sua composição diferentes espécies químicas, inorgânicas e/ou orgânicas, sendo algumas destas tóxicas a seres vivos, como: cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As), entre outros. Deste modo, desenvolver um procedimento analítico para abertura de amostras de MP, que envolva ácidos inorgânicos e radiação micro-ondas para uma posterior determinação multielementar, é um dos objetivos investigados neste trabalho.

Além destes elementos (Cd, Pb, As), outro grupo de analitos vem sendo estudado, os metais do grupo da platina (MGP), principalmente paládio (Pd) e platina (Pt). Estes elementos estão presentes na composição de catalisadores, que são fabricados com o intuito de favorecer a conversão de poluentes nocivos aos seres vivos em espécies com menores efeitos tóxicos. A principal forma de exposição de seres vivos a estes elementos ocorre pela inalação de partículas que contêm quantidades traço dos MGP, muitas vezes sorvidos em particulados atmosféricos, onde o diâmetro aerodinâmico pode chegar a menor que 1 μm.

Tendo em vista que o aporte destes metais envolve concentrações traço e ultra traço, torna-se necessário o uso de métodos analíticos sensíveis e seletivos, que possibilitem alcançar níveis de detecção compatíveis com as concentrações encontradas. Ainda que o desenvolvimento instrumental tenha possibilitado melhorias em muitos aspectos concernentes à Química Analítica, em alguns casos as técnicas analíticas para determinação inorgânica não estão disponíveis ou até mesmo não apresentam sensibilidade analítica para este fim, havendo a possibilidade de conciliar

instrumentação com procedimentos de preparo da amostra, como a pré-concentração. Uma alternativa eficiente é a introdução de uma ou mais etapas de preparo da amostra, envolvendo extração, pré-concentração ou separação dos elementos a serem investigados.

Métodos analíticos de pré-concentração e separação, além de incrementar a detectabilidade, eliminam em grande parte a presença de concomitantes, além de possibilitar em alguns casos estudos de especiação. A separação e pré-concentração de espécies metálicas em diferentes matrizes têm sido criteriosamente investigadas. Uma alternativa é o emprego de sistemas micelares para o tratamento das amostras (digeridas ou matrizes aquosas), que proporciona a separação do meio reacional em duas fases, sendo uma destas composta majoritariamente pelos elementos a serem determinados.

A fase orgânica, também chamada de coacervada, pode ser analisada por técnicas como a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) ou a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), dentre outras. Caso a fase coacervada tenha sido otimizada com o intuito de pré-concentrar espécies orgânicas, esta porção também pode ser investigada utilizando técnicas de separação, como as técnicas cromatográficas (*GC, HPLC, LC-MS, UHPLC)*.

Diante do exposto, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um protocolo analítico que possibilitasse a abertura de amostras de MP ($MP_{2.5}$ e MP_{10}) utilizando digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada à técnica de ultrassom, visando a determinação de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn. Além disso, objetivou-se a determinação de Pd e Pt, empregando extração em ponto nuvem (EPN), como estratégia de pré-concentração em amostras de interesse ambiental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MPA)

O material particulado atmosférico (MPA), ou somente material particulato (MP), tem contribuído de forma significativa na geração de problemas na saúde pública, causando diversas mortes observadas em um único ano (FUZZI et al., 2015). Atualmente tem-se uma preocupação em relação à granulometria do particulado, além de possíveis interações com espécies tóxicas, que estão diretamente ligadas ao desenvolvimento de uma série de enfermidades (LIU et al., 2019). Segundo apresentado por Queiroz et al. (2017), o material particulado pode ser definido como qualquer substância, com exceção da água pura, a qual exista no estado sólido ou líquido na atmosfera, que em condições normais apresenta medidas microscópicas e submicroscópicas, maior do que as dimensões moleculares.

A especificação do tamanho do material particulado (MP) varia de acordo com seu diâmetro aerodinâmico, tendo em vista que conforme diminui-se o tamanho do MP, maiores são os riscos de interação do particulado com as vias respiratórias (GAO et al*.,* 2016). Sendo assim, denomina-se MP_{10} as partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou menor do que 10 micrômetros (μm), $MP_{2,5}$ para particulados com diâmetro entre 1,0 e 2,5 micrômetros (μm) (NYIRI *et al.*, 2017). Pesquisas recentes estão relacionadas a trabalhos envolvendo amostras de $MP_{1,0}$, com diâmetro menor que 1,0 micrômetro. Partículas com esta dimensão têm efeitos adversos à saúde humana e podem penetrar facilmente o sistema respiratório e transferir substâncias tóxicas, tanto inorgânicas quanto orgânicas para a corrente sanguínea (PRAKASH et al*.,* 2018).

A atmosfera é composta por 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, tendo em sua minoria outros gases como argônio e dióxido de carbono, assim como o material particulado (BAIRD, 2002, p. 622). Processos químicos que ocorrem no âmbito atmosférico, bem como processos de combustão, favorecem a formação de partículas mais finas de MP. Já os processos físicos, como a ressuspensão de poeira dos solos, mobilizam particulados mais grossos até a atmosfera, espalhando-se assim por diversos ambientes (GAO et al*.,* 2016).

Outros estudos mostram ainda correlações entre $MP_{2,5}$ e o aumento de doenças relacionadas a atividades antrópicas, principalmente, impactos na fertilidade

masculina vêm sendo enfatizados ao longo dos anos afetando diretamente a qualidade dos espermatozoides (CAO et al., 2017).

A composição da amostra (matriz) é um fator importante no que se refere a interações entre o MP e seres vivos. Alguns metais tóxicos podem apresentar características de acumulação no interior do organismo, causando danos a curto e longo prazo, propícios a causar distúrbios graves, atingindo diretamente o sistema nervoso central e órgãos como rins, fígado e intestino (OLIVEIRA, 2013). Além disso, a caracterização química destas partículas suspensas no ar tem auxiliado em estudos para investigar a taxa de poluição ambiental, especialmente em áreas de alta densidade populacional (PICOLOTO *et al.*, 2014).

2.2 A PROBLEMÁTICA DA PRESENÇA DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE MP

Um ponto importante a ser destacado é a crescente utilização de conversores catalíticos em automóveis, e consequentemente a liberação de material particulado (fumaça) no ambiente, que contribuem para o aumento da contaminação atmosférica, muitas vezes associada a composição e a toxicidade dos metais presentes nestes catalisadores, além das espécies que constituem a matriz. O processo catalítico visa transformar poluentes como monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), em dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio gasoso (N_2), espécies inócuas (RAMALINGAM et al., 2018). Elementos traço como Pd, Pt e Rh compõem o grupo de elementos utilizados como catalisadores na indústria automotiva (ZEREINI et al., 2012).

Pesquisas apontam que a causa da emissão de metais no meio atmosférico, não está somente relacionada a processos de combustão nos motores dos veículos, mas principalmente ao desgaste de algumas partes. Mais especificadamente, Gómez e colaboradores (2005) relatam que Cu, Ba e Sb são provavelmente liberados no ar devido à degradação dos freios dos veículos e ainda, que veículos mais pesados emitem uma quantidade maior destes elementos, que se aglomeram e dão origem ao que se conhece como material particulado. Além disto, a temperatura tem uma influência crucial no número e frações de massa das partículas ultrafinas que são liberadas dos automóveis, sendo que em temperaturas abaixo de 200 ºC, o particulado não contribui para a formação de MP_{10}, porém acima desta temperatura, há a

formação de pelo menos dez por cento de materiais particulados com este diâmetro (NOSKO; OLOFSSON, 2017).

Estudos recentes sobre a temática mostram interações do MP em diferentes compartimentos ambientais, além da fauna e flora. O pesquisador brasileiro Paulo Hilário Nascimento Saldiva e colaboradores, têm realizado pesquisas com amostras de árvores das espécies *Tipiuana tipu*, na qual foi observado uma alta acumulação de Cu, Na, Ni, Pb e Zn, comparados a Cd. A concentração destes elementos no xilema da árvore, depende da concentração no meio ambiente, da absorção de metais pelas árvores, da biodisponibilidade e da translocação do xilema que é referente ao transporte de água e sais minerais, das raízes até o ápice da planta. Além disso, é relatado que as árvores possuem um sistema de defesa que consegue retirar parte do Cd que a planta pode vir a absorver. As concentrações destes metais são maiores em árvores jovens, ao passo que ocasionalmente pode-se encontrar níveis de concentração altos em árvores mais velhas, mas não segue uma certa regra geral para todas as espécies (LOCOSSELLI et al., 2018).

Apesar disso é observado que ocorre acumulação destes metais principalmente nas raízes e nos brotos, o que pode sugerir a ideia que estes elementos passam por um processo de translocação. Além disso, parte destes metais foram encontrados na parte superior dos solos ao redor das árvores amostradas, sendo que são primeiramente transferidos para a atmosfera por precipitação, e as cascas e folhas das árvores são lavadas pela senescência (envelhecimento à nível celular) dos órgãos dos vegetais (LOCOSSELLI et al., 2018). Deste modo, a porção transferida para a atmosfera, pode contribuir significativamente na composição do MP.

A urbanização e o crescimento econômico contribuem para o aumento na demanda de veículos particulares, transporte de mercadorias, consumo de eletricidade e consequentemente o aumento de emissões de poluentes atmosféricos, deteriorando a qualidade do ar (PRAKASH et al., 2018). Do mesmo modo, o desenvolvimento industrial e urbano tem ocasionado um aumento na emissão de poluentes atmosféricos. A elevação da concentração destas substâncias no MP e a sua posterior deposição no solo, vegetais e em compartimentos aquáticos, são responsáveis por danos à saúde humana, danos aos ecossistemas, que de certa forma, contribuem para um desequilíbrio (SAMPAIO, 2012). Nesse sentido, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) afirma que:

> Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:
>
> (i) Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
>
> (ii) Inconveniente ao bem-estar público;
>
> (iii) Danoso aos materiais, à fauna e a flora;
>
> (iv) Prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA Nº 3, 1990).

Tendo em vista todos os malefícios apresentados, necessita-se a obtenção de protocolos analíticos que contribuem para a investigação acerca da composição de amostras de material particulado atmosférico.

2.3 PREPARO DE AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO (MP)

Ao fazer uso de equipamentos que permitem a aspiração de amostras aquosas, amostras sólidas (MP) necessitam passar por um processo de preparo de amostras, envolvendo processos de dissolução ou abertura, como a digestão assistida por radiação micro-ondas utilizando ácidos inorgânicos. Em muitos casos, matrizes sólidas podem apresentar uma porção mineral significativa que é insolúvel nos ácidos utilizados para oxidação da matéria orgânica. Em casos onde haja uma fração composta por silicatos, ácido fluorídrico (HF) pode ser utilizado para decomposição da amostra. O mascaramento do íon fluoreto pode ser executado utilizando ácido bórico, tendo em vista a preocupação com as interferências oriundas do processo de abertura da amostra (KRUG, 2016).

A técnica de ultrassom vem sendo utilizada desde o começo do século XX com aplicações em diferentes áreas como medicina, indústria, química dentre outras. Tem-se adotado muito em preparo de amostras, principalmente pela indústria alimentícia em processos que envolvem desde homogeneização, esterilização, pausterização e gaseificação até no que se refere a procedimentos convencionais de extração, congelamento, descongelamento, salga, oxidação, secagem (BERNARDO, 2016).

A grande funcionalidade desta técnica, está no fato das ondas ultrassônicas se propagarem em frequências acima de 20kHz, ondas que estão acima da parte audível do sistema auditivo humano. Equipamentos de alta energia, com frequências

variando entre 20 e 100kHz tendem a desenvolverem níveis de energia mais altos com energia suficiente para ocasionar a quebra de ligações intermoleculares, capazes de alterar algumas propriedades físicas e favorecer reações químicas durante o processo de extração. É válido ressaltar que ao utilzar o banho ultrassônico com água, a energia ultrassônica é transmitida através da água, que ao realizar a deposição de alguma amostra sobre um aparato neste meio, o conteúdo amostral estará sujeito a ação ultrassônica (DZAH, 2020) .

Deste modo, a estratégia do uso da técnica do ultrassom acelera a dissolução de sólidos em solução ácida, além de apresentar alguns benefícios para o preparo de amostras, como o aumento da frequência analítica do método de digestão, e massas massas maiores que podem ser utilizadas ao comparar-se com outros métodos como a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, com pouco volume de reagentes inorgânicos/orgânicos (ILANDER, VÄISÄNEN, 2007). Cientistas relataram excelentes resultados em processos de digestão utilizando ultrassom com foco em determinações multielementares em amostras de arroz orgânico, carvão e de suplemento dietético (SIRIANGKHAWUT et al., 2017; PONTES et al., 2010; NEHER et al., 2018).

A Comissão Europeia em sua diretiva 2004/107/CE estabelece níveis máximos de tolerância para alguns metais, como cádmio (Cd), níquel (Ni) e hidrocarbonetos aromáticos presentes no ar ambiente, além de As. Os níveis de concentração toleráveis são de 5,0; 6,0 e 20,0 ng m^{-3}, para Cd, As e Ni, respectivamente (COMISSÃO EUROPEIA, 2004).

As novas atribuições que surgiram através da Resolução CONAMA Nº 491 de 19/11/2018, que revogou as diretrizes e resoluções sobre os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar, dispostas na Resolução CONAMA Nº 3, de 28 de junho de 1990, passaram a integrar o elemento chumbo (Pb) nos padrões de qualidade do ar, tendo conferido uma concentração máxima permitida em MP de 0,5 µg m^{-3}, para um período referencial de 1 ano. Esta concentração, provém da Organização Mundial da Saúde (OMS) de 2005 (CONAMA, 2018).

Este documento ainda apresenta concentrações máximas permitidas para outros poluentes, como MP_{10}, $MP_{2.5}$, SO_2, NO_2, O_3, CO, fumaça e Partículas Totais em Suspensão (PTS). O Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PMEA) realiza um estudo contendo a abrangência geográfica, identificação das principais

fontes de emissão e os poluentes atmosféricos, e diretrizes sobre objetivos, metas e prazos para implantação de tais resoluções (CONAMA, 2018).

Deste modo, o desenvolvimento de metodologias analíticas eficazes para quantificar em níveis de µg m^{-3} a presença de metais traço em amostras de material particulado deve permitir, não somente informações acerca de sua origem, como também avaliar os potenciais riscos aos organismos vivos.

2.4 ÁGUAS NATURAIS

Dentre os mais variados metais e suas classes, estão aqueles que contribuem de forma significativa para a contaminação de águas, ar e solo, de modo a interferir temporariamente ou permanentemente na manutenção da biota aquática e terrestre, abrangendo enquanto organismos-alvo, os seres vivos de forma indireta ou direta (ABDULLAH et al. 2019). Tem-se observado então, o reflexo da expansão acelerada dos núcleos urbanos, do desenvolvimento de novas tecnologias, processos industriais, os quais apesar de inestimáveis vantagens e benefícios ao homem, impõe novas e futuras restrições ao uso de recursos naturais (ARNON et al., 2019).

Ao observar a persistência destes elementos em ecossistemas aquáticos tem sido constatado um aumento significativo na concentração de metais, relacionados a origem antropogênica, onde muitas vezes se distribuem entre o material em suspensão (biótico e abiótico), no sedimento, nas águas superficiais e intersticiais (COSTA et al. 2008). Segundo Dos Anjos et al. (2016) a dinâmica presente entre elementos traço em compartimentos aquáticos é fortemente dependente das características físico-químicas da água. Além disso, nestes ecossistemas observa-se interações que ocorrem em processos de sorção, tendo em vista que estes processos acarretam a assimilação destes metais pela biota.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Abdullah e colaboradores (2019), inúmeros fatores interferem na disponibilidade de metais. Estes aspectos estão ligados a natureza química e física da água que determina a forma de transporte destes metais, além do particulado e as formas complexadas dissolvidas. Ao relacionar-se aspectos que envolvem a especiação de alguns elementos, tais como Cu, As, Cr, um dos fatores que mais interfere na formação de diferentes complexos é em relação ao pH, e principalmente a disponibilidade de ânions que influenciam na obtenção de diferentes espécies.

Tendo em vista que um dos focos deste trabalho é realizar a determinação de Pd e Pt em amostras de água, a legislação brasileira pela portaria Nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, dispõe de níveis aceitáveis para algumas substâncias químicas que apresentam algum risco à saúde (BRASIL, 2011). Embora este documento relate concentrações de espécies inorgânicas nocivas a seres humanos, não é apresentado níveis de concentração para paládio e platina que promoveriam algum risco ao bem-estar humano.

Embora estes elementos não sejam legislados deve-se levar em consideração os aspectos toxicológicos que os englobam, principalmente complexos halogenados de platina (hexacloroplatinato de amônio e hexacloroplatinato IV e II de sódio), que compõem o grupo dos mais alergênicos, podendo causar rinite, conjuntivite, asma e urticária (MOLDOVAN, 1999 e BOCCA, 2006). Sendo assim, o estudo acerca da concentração de Pd e Pt em amostras de água deve proporcionar o desenvolvimento de um método analítico seletivo, que possa pré-concentrar estes elementos de modo a favorecer/possibilitar a sua determinação.

2.5 EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM (EPN)

O acompanhamento de elementos traço em amostras de água não é um procedimento simples, devido à complexidade associada a matriz, em especial de amostras salinas e a baixa concentração de algumas espécies metálicas (FORNIELES, 2016).

A literatura apresenta diferentes técnicas de extração e pré-concentração de analitos em diferentes amostras. Entre as técnicas clássicas de extração há a líquido-líquido, líquido-sólido, troca iônica, eletrólise, volatilização e co-precipitação, que são em geral técnicas relativamente simples e de fácil utilização, mas que apresentam muitas etapas para sua realização (PLOTKA - WASYLKA et al., 2017).

Além destas características pode-se ainda mencionar o uso de solventes muitas vezes tóxicos, além de altos custos para sua obtenção, elevado tempo de análise e baixa sensibilidade para analitos mais voláteis (SOUZA et al., 2020). Um problema adicional refere-se ao tratamento dos resíduos obtidos nestes métodos apresentados, uma vez que solventes orgânicos causam sérios problemas ambientais. Neste sentido, a EPN é um procedimento interessante e eficiente, uma

vez que diminui o consumo e a exposição à solventes, custos com tratamento de resíduos e tempo de extração, utilizando assim alguns princípios da química verde.

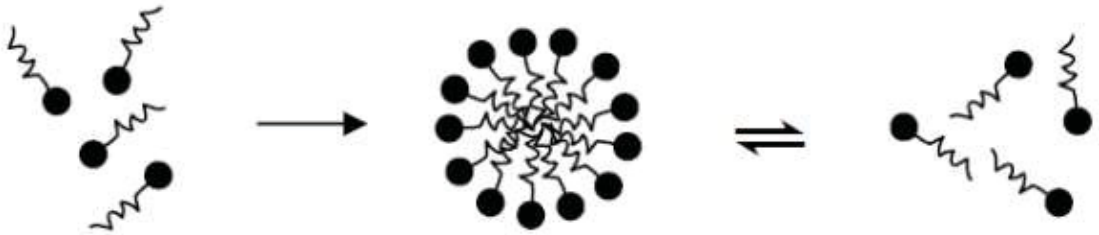
Comparada a outras técnicas de pré-concentração/separação, a EPN consolidou-se como um método simples e principalmente com baixa toxicidade. Muitos pesquisadores a classificam como uma técnica de extração verde, descrita pela primeira vez por Watanabe e Tanaka e empregada na pré-concentração e separação de metais traço, utilizando surfactantes no processo de extração (WATANABE et al., 1978 e POURREZA et al., 2016).

Segundo Silva (2001), o princípio da extração em ponto nuvem envolve a utilização de surfactantes como meio extrator, que de acordo com seu grupo polar podem ser classificados como iônicos, catiônico, não iônicos e anfóteros. Surfactantes são moléculas anfifílicas, conhecidos pelo seu poder tensoativo. Moléculas anfifílicas apresentam em sua estrutura duas partes bem definidas, sendo uma de caráter hidrofóbico que é a porção apolar e a outra de caráter hidrofílico, que é a porção polar (SILVA, 2001).

Surfactantes organizam-se em micelas e vesículas, sendo um dos fenômenos mais explorados na química (MARANHÃO, 2007). Em solução podem arranjar-se de modo a haver um encontro das partes hidrofóbicas de várias moléculas (ZHANG *et al.*, 2018). Tendo em vista que a porção hidrofóbica da cadeia das moléculas não apresenta afinidade pelo meio (aquoso), existe assim a possibilidade destas moléculas se agruparem pela proximidade destas partes hidrofóbicas. Com o aumento de choques entre a parte apolar de várias moléculas as estruturas tendem a crescer e a se organizarem, pois são mais estáveis que os tensoativos livres em solução e são assim denominadas micelas (DALTIN, 2012).

Em concentrações baixas, as moléculas dos surfactantes encontram-se na forma de monômeros em solução. Quando a concentração ultrapassa um mínimo, também denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), os monômeros tendem a se associar e formar agregados micelares de dimensões coloidais, mostrando assim que as micelas não são estruturas estáticas, como mostra a Figura 1. Além disso, as micelas são termicamente estáveis e de fácil reprodução, entretanto podem ser destruídas por diluição quando a concentração do surfactante fica abaixo da CMC (MARANHÃO, 2007).

FIGURA 1 - EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DAS MICELAS



Abaixo da concentração micelar crítica

(monômeros)

Acima da concentração micelar crítica

(Equilíbrio dinâmico entre micelas e monômeros)

FONTE: Adaptado de COSTA (2013)

Uma solução contendo um surfactante não iônico apresenta certa turbidez quando submetida a mudanças nas suas características próprias, como adição de uma substância apropriada, mudança da temperatura, força iônica do meio ou alteração da pressão (KASA et al., 2019). Além disto, é visto que em temperaturas acima do ponto nuvem o sistema separa-se em duas fases isotrópicas. Uma das fases apresenta uma solução diluída do surfactante não iônico quase sem a presença de micelas, com uma concentração próxima ou até mesmo igual a CMC, e outra fase rica em surfactante que surge apenas quando a solução está acima do seu ponto nuvem, ou seja, quando há formação de micelas e não há água no meio (SILVA, 2001). As micelas geradas neste processo interagem com um complexo formado entre um agente quelante específico para um grupo de metais e a migração para a fase orgânica pode ocorrer mais facilmente, embora existam alguns trabalhos que abordam a interação de cátions livres em solução com as micelas do surfactante. Deste modo, a pré-concentração aconteceria sem a presença de um complexante.

Diversos surfactantes não iônicos vêm sendo utilizados em trabalhos recentes para a determinação de metais em diferentes amostras. Triton X-114 (α-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-polietilenoglicol por exemplo, possui uma temperatura relativamente baixa de ponto nuvem, cerca de 25ºC. Devido à esta baixa temperatura e fácil manuseio, este reagente é utilizado em diferentes estudos de pré-concentração e extração envolvendo elementos como, Cd, Pb, Pt, Se, V entre outros (ALTUNAY et al., 2016, KHAN et al., 2017 e WEN et al., 2014).

Liang e colaboradores (2005) realizaram estudos com o surfactante Triton X-100 (2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil] etanol na extração no ponto nuvem de Cd e

obtiveram excelentes características físico-químicas, como baixa temperatura de extração (cerca de 80ºC), facilidade na separação das fases por centrifugação, baixo custo (em comparação a solventes orgânicos), alta densidade na fase surfactante (rica) e baixa toxicidade.

2.6 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl) NA EPN

Alguns pesquisadores constataram a influência de espécies químicas como ânions cloreto (disponíveis na solução extratora) na pré-concentração de Pd e Pt. Em solução contendo ácido clorídrico, os metais do grupo da platina estão geralmente na forma de complexos com cloreto, sendo alguns destes considerados inertes. Deste modo, devido à alta estabilidade destas espécies, a formação de outras espécies neutras extraíveis ocorre por intermédio de reações cineticamente lentas (VEIGA, 2007).

Estes trabalhos abordam a formação de complexos como $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$ $PtCl_6^{2-}$, $PtCl_4$, $RhCl_6^{3-}$ que apresentam baixa labilidade. Em alguns trabalhos foram realizadas comparações acerca da estabilidade química destes complexos, principalmente para aqueles formados entre a platina e íons cloreto, onde se constatou que tendem a serem mais inertes do que complexos de paládio como $PdCl_4^{2-}$ (SIMITCHIEV et al., 2008; TATENO et al., 2018).

Tateno e colaboradores (2018) propuseram um estudo sobre a problemática do uso de soluções extratoras contendo HNO_3 a fim de pré-concentrar estes elementos. Estes autores mencionam que a pré-concentração envolvendo estes analitos é dificultada para soluções com concentrações acima de 1,0 mol L^{-1} de HNO_3, devido a diminuição do equilíbrio de distribuição dos complexos envolvendo o metal e os ligantes orgânicos (complexantes).

Como normalmente se utiliza processos de preparo da amostra que envolvem a utilização de ácidos clorídrico ou nítrico (digestões ácidas assistidas por radiação micro-ondas) ou até mesmo para ajustar o pH da solução extratora, deve-se ter uma atenção em relação à formação destes complexos. Algumas constantes de estabilidade reportadas na literatura são da ordem de $2,29 \times 10^3$, $2,70 \times 10^8$ para $PtCl_6^{2-}$ e $RhCl_6^{-3}$, respectivamente (TRUONG, et al., 2018).

O grande problema na formação destes complexos é que ocorre uma diminuição da interação entre os metais livres em solução e o agente complexante

inserido no meio extrator contendo o analito. A principal consequência observada é a diminuição na eficiência da pré-concentração, devido às interações entre micelas e o agente quelante serem minimizadas. A troca de íons cloreto por orgânicos (proveniente do agente complexante) e consequente diminuição da inércia destes cloro-complexos é facilitada de duas formas:

i) Aquecimento condutivo da solução do ponto nuvem (SPN);

ii) Adição de um agente redutor (labilizantes) à SPN.

Comumente, adiciona-se então a SPN uma quantidade otimizada de um agente labilizante. As espécies químicas geralmente utilizadas para suprir esta deficiência da extração são cloreto de estanho ($SnCl_2$) e o iodeto de potássio (KI) (SIMITCHIEV et al., 2008).

2.7 ESTRATÉGIA DE COMPLEXAÇÃO

Elementos metálicos como Pd e Pt e mesmo alguns não metais como As, podem ser extraídos para a fase rica em surfactante conforme há a formação de complexos hidrofóbicos que são obtidos entre o agente complexante e os íons metálicos em condições adequadas de pH (KHANI, 2019 e MARANHÃO, 2007). Assim, para facilitar a ocorrência do método de extração comumente adiciona-se quantidades otimizadas de um agente quelante a solução reacionária, com o intuito de formar complexos metálicos propícios a interagir com as micelas formadas em solução (WEN et al., 2018).

A inércia observada em cloro complexos pode ser explicada pelo seu alto potencial de redução que permite a formação de uma camada cinética de ânions cloreto na superfície do metal, contribuindo para a inércia destas espécies. Em soluções com concentrações entre 1,0 e 5,0 mol L^{-1} de ácido clorídrico, o paládio está em sua forma tetravalente e os íons de platina são capazes de formar complexos hexa-coordenados com ânions cloreto que tendem a serem extremamente estáveis (EDWARDS, 1986).

Por outro lado, caso haja íons amônio, pode ocorrer a formação de sais insolúveis, causando precipitações destes elementos, como mostrado na equação 1.

$$2NH_4^+{}_{(aq)} + [MCl_6]^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons [NH_4]_2[MCl_6]_{(s)} \quad (1)$$

Além disso, em soluções aquosas, espécies trivalentes destes metais tendem a entrar em equilíbrio com a água, com possibilidade de formação de aquo-complexos, como mostra a equação 2 a seguir (EDWARDS, 1986):

$$[MCl_6]^{3-}{}_{(aq)} + mH_2O_{(l)} \rightleftharpoons [MCl_{6-m}(H_2O)_m]^{(3-m)-}{}_{(aq)} + mCl^-{}_{(aq)} \qquad (2)$$

Desta maneira, a estratégia da utilização da EPN pode favorecer a interação com diferentes espécies, sendo estas complexadas ou até mesmo com íons em solução. Diversas vantagens podem ser atribuídas ao empregar-se a extração em ponto nuvem como forma de pré-concentração de analitos:

(i) Consolidou-se como uma técnica versátil e simples por não fazer uso de solventes orgânicos, como benzenos e fenóis, além de solventes clorados (MARANHÃO et al., 2005);

(ii) Elementos traços podem ser extraídos do surfactante pela formação de um complexo hidrofóbico utilizando um agente quelante apropriado (KORN et al., 2006);

(iii) É um fenômeno empregado com sucesso para extrair e pré-concentrar vários elementos de uma variedade de matrizes (BEZERRA et al., 2006; MANZOORI et al., 2004; LIU et al., 2006; AFKHAMI et al., 2006), incluindo amostras biológicas (MARANHÃO, 2007);

(iv) Processo operacional mais seguro proveniente da baixa inflamabilidade do surfactante ao comparar-se com outros solventes explosivos (COSTA, 2013).

Procedimentos envolvendo a EPN vêm sendo aplicados a diversas amostras, dentre elas de caráter biológico como urina e sangue (MARANHÃO, 2007). Além do uso na pré-concentração de Cd e Ni em fertilizantes (MANZOORI et al., 2004), alimentos e medicamentos (BHARDWAJ et al., 2012 e POURREZA et al., 2016). Todos estes estudos, tiveram como foco a investigação da extração de quelatos metálicos em um sistema micelar otimizado após a formação do ponto nuvem. A extração e pré-concentração de espécies químicas, metais ou compostos orgânicos têm sido aplicadas com sucesso em quase todas as faces da química analítica, variando desde aplicações em espectroscopia e eletroanalítica, à química de separação.

Uma forma viável para a quantificação de metais em nível traço é a utilização de uma técnica sensível, multielementar e seletiva de análise, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), associada a um procedimento analítico de pré-concentração. Levando em consideração o objetivo do método de extração e a determinação simultânea de Pd e Pt em níveis de µg L^{-1}, a utilização do ICP OES pode ser adequada visto que apresenta uma detectabilidade satisfatória para esta concentração, além de seu caráter multielementar de determinação. Além disso, oferece boa sensibilidade, exatidão e seletividade adequadas para mais de 70 elementos químicos, principalmente para analitos em baixas concentrações em amostras de interesse (NOVAES, 2016).

Ao final da EPN, duas fases distintas são formadas no sistema reacionário heterogêneo, uma fase aquosa e uma fase orgânica. Esta última é formada por um volume pequeno, em média de 500 µL, que é rico nas espécies a serem determinadas atraídas pelas micelas do surfactante. Esta porção deve cuidadosamente ser solubilizada em um solvente (agente diluente), que permitirá a determinação no equipamento de análise. Isto é importante, pois após a etapa de pré-concentração a viscosidade desta fração é alta, e seria inviável sua aspiração direta no equipamento. A principal limitação é o volume mínimo necessário para ser inserido no ICP OES, cerca de 3,0 mL, levando em consideração os processos de nebulização até a amostra ser aspirada para o interior do plasma.

Algo bastante positivo a ser destacado da associação EPN e ICP OES é o fato da alta temperatura gerada no processo de atomização/ionização e a atmosfera inerte do gás argônio do plasma minimizar as interferências espectrais, resultando em aumento da precisão e da exatidão no desenvolvimento de um método analítico (MRMOSANIN, et al., 2018).

2.8 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

Tendo em vista a quantidade de parâmetros que envolvem a EPN pode-se optar por ferramentas de otimização multivariada como planejamentos fatoriais completos ou fracionários. Estes recursos permitem variar de modo sistemático e simultâneo, algumas variáveis que compõe a metodologia de extração. Este processo, possibilita investigar as contribuições significativamente efetivas para os parâmetros

investigados, além das interações entre estas variáveis, de modo a contribuir com o aumento da taxa de recuperação dos analitos.

Ao fazer referência à amostras de água a literatura não aborda trabalhos envolvendo estudos de pré-concentração por EPN e otimização multivariada utilizando ICP OES para a quantificação Pd e Pt.

Diante do exposto neste estudo, para a determinação de Pd e Pt por ICP OES será necessário o uso de uma estratégia de pré-concentração, visto que os analitos devem estar presentes em concentrações em níveis ultra traço. Portanto, é primordial para o desenvolvimento deste estudo o emprego de metodologias analíticas como a EPN, que tenha como foco a pré-concentração e extração de espécies metálicas. O desenvolvimento de um método de preparo de amostras, que além de pré-concentrar, possa eliminar em grande parte a presença de concomitantes, foi investigado neste estudo.

Além do desenvolvimento do protocolo analítico baseado no estudo da pré-concentração de Pd e Pt, um segundo protocolo também foi investigado com o intuito de utilizar reagentes inorgânicos (ácidos fortes) combinados a radiação micro-ondas e ao ultrassom, para a abertura de amostras de material particulado atmosférico (MP) e determinação de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn. Com o digerido, realizar a determinação de Pd e Pt através do método de pré-concentração otimizado, além da determinação multielementar de modo simultâneo com estas mesmas amostras. Com o intuito de investigar a exatidão, e a precisão do método do preparo das amostras de MP, os Materiais de Referência Certificados (MRC) foram investigados.

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais deste estudo compreenderam o desenvolvimento de um protocolo analítico para o preparo de amostras de material particulado atmosférico e posterior determinação multielementar simultânea. Além disso, foi otimizado as variáveis pertencentes ao método da Extração em Ponto Nuvem (EPN), com o intuito de pré-concentrar/separar Pd e Pt em amostras de MP e águas naturais utilizando um planejamento fatorial completo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para cada estudo foram descritos em etapas cronológicas.

3.2.2 Extração em Ponto Nuvem somente para os analitos Pd e Pt.

(i) Realizou um amplo estudo bibliográfico à cerca da pertinência da aplicação da EPN para os analitos deste estudo;

(ii) Aplicou a EPN em soluções aquosas fortificadas com Pd e Pt em meio HNO_3 3,0 % vv^{-1};

(i) Investigou as melhores faixas de estudo para as variáveis: agentes labilizantes, surfactante, agente complexante e o meio ácido que compõem a solução extratora;

(ii) Através das faixas de estudos investigadas, realizou um planejamento fatorial completo, levando em consideração os parâmetros mencionados no item anterior;

(iii) Através dos dados obtidos no planejamento fatorial, aplicou as faixas otimizadas para cada variável com os resultados mais satisfatórios em amostras de águas naturais e amostras de MP;

(iv) Realizou a determinação de Pd e Pt em amostras reais utilizando a metodologia de EPN com as variáveis anteriormente otimizadas por ICP OES.

3.2.1 Abertura das Amostras de MP e Determinação Multielementar:

(i) Investigou a combinação de ácidos inorgânicos (HNO_3, HF, H_3BO_3) para a digestão de amostras e MRC;

(ii) Realizou o procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada a técnica de ultrassom, para a digestão dos MRC;

(iii) Determinaram-se as concentrações dos elementos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn) presentes no MRC, utilizando a técnica de ICP OES;

(iv) Apresentaram-se as concentrações dos analitos inorgânicos em massa/m³ de acordo com as especificações para o tratamento de dados para amostras de MP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os itens mencionados no tópico 4.1 e 4.2 à seguir, referem-se aos dois procedimentos analíticos que foram realizados no desenvolvimento deste trabalho. Sendo um deles a Extração em Ponto Nuvem para determinação simultânea de Pd e Pt e o Preparo das amostras de Material Particulado Atmosférico (MP) e posterior determinação simultânea de 25 elementos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn).

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os padrões utilizados possuem no mínimo grau analítico de pureza. A água foi deionizada em sistema Mili-Q *Ultrapure* (Simplicty) (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm (água ultrapura). Ácido clorídrico (HCl) 37% vv^{-1} (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido nítrico (HNO_3) 65% vv^{-1} Suprapure (Merck) e metanol (Merck – alta pureza, padrão HPLC) foram empregados em ambos os estudos. Para a digestão ácida dos MP utilizou-se ácido fluorídrico (HF) 48-51% vv^{-1} (Cinética, São Paulo, Brasil), além de ácido bórico (H_3BO_3) (Synth, São Paulo, Brasil) para a completa neutralização do fluoreto. Os ácidos que foram utilizados no desenvolvimento deste protocolo analítico, foram destilados abaixo do ponto de ebulição utilizando um Destilador (Berghof Products, Eningen Unter Achalm, Alemanha).

Utilizou-se ainda 2-Mercaptobenzotiazol (2-MBT) (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) e Triton X-114 (Merck, Darmstadt, Alemanha) para comporem a solução extratora. Para a solubilização do 2-MBT empregou-se dimetil sulfóxido 99,7% vv^{-1} (DMSO – AcroSeal). Dois agentes redutores/labilizantes foram investigados no protocolo analítico da EPN de Pd e Pt, cloreto de estanho ($SnCl_2$) (Santo Amaro, São Paulo, Brasil) e iodeto de potássio (KI) P.A. (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil).

Para as curvas analíticas e fortificações utilizou-se soluções individuais estoque de Pd e Pt com concentração de 1000 mg L^{-1} (Accustandard, New Haven, EUA). A partir desta solução, foi preparada uma solução intermediária destes elementos com concentração de 100 µg L^{-1}. Para ensaios de calibração do ICP OES, utilizou-se uma solução de Zn 2,0 µg mL^{-1} *Set Up Solution Loaded Blank* (Thermo Fisher Scientific, Zone Pudong, Shanghai, China).

Para as curvas analíticas e enriquecimento das amostras de MP, empregou-se um padrão multielementar com concentração de 1000 mg L^{-1} (Accustandard, New Haven, EUA), com exceção dos elementos terras-raras, na qual utilizou-se uma solução intermediária com concentração de 500 mg L^{-1} (Accustandard, New Haven, EUA).

Todas as vidrarias e frascos de polipropileno foram lavados com sabão neutro e armazenados por um período de 48h em um banho de HNO_3 10% vv^{-1} em soluções individuais, de acordo com o propósito estabelecido. Posteriormente foram enxaguados com água ultrapura por três vezes a fim de evitar qualquer tipo de contaminação.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), iCAP 6000 (Thermo Scientific Massachusetts, EUA), foi utilizado em todas as análises instrumentais deste estudo. Os parâmetros instrumentais estão descritos na Tabela 1.

TABELA 1. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES.

Parâmetro instrumental	Condição operacional
Radiofrequência	40 MHz
Potência de radiofrequência (RF)	1,15 kW
Vazão do gás do plasma	12,0 L min^{-1}
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min^{-1}
Vazão do gás de nebulização	0,7 L min^{-1}
Tocha	Quartzo com vista axial
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Réplicas	3
Tempo de leitura	20s
Linhas Atômicas	Pd 340,4 nm Pt 26502 nm

A tocha do espectrômetro foi calibrada utilizando uma solução de Zn 2,0 µg mL^{-1} especificamente para o equipamento iCAP 6000. As linhas atômicas (I) e linhas

iônicas (II) dos respectivos analitos, foram calibradas utilizando a maior concentração da curva analítica. Alguns analitos como Ba, Be, Sr, não tiveram uma calibração satisfatória, sendo então excluídos do método de determinação simultânea.

4.2.2 Demais equipamentos

Utilizou-se ainda, uma centrífuga CT 6000 (Laboratech, Curitiba, Brasil) em todos os procedimentos de EPN, trabalhando-se com 8 unidades do equipamento por ensaio. Os tubos *falcon* de polipropileno, foram acondicionados no interior do equipamento em diagonais opostas para garantir o equilíbrio de massas. A rotação empregada foi de 3500 rpm. Uma balança analítica modelo XS205 (Mettler Toledo, Ohio, EUA) foi utilizada para todas as pesagens das massas das variáveis que compõem este estudo, assim como a pesagem das amostras de MP. Para tornar possível a formação do ponto nuvem, um banho termostático modelo 550 (Fisatom Equipamentos Científicos Ltda, São Paulo - SP, Brasil) foi empregado. Um ultrassom modelo USC – 1800 (Unique, São Paulo, São Paulo) foi utilizado nos processos de solubilização e, também na facilitação da abertura das amostras de MP. Um Micro-ondas (Milestone ATC – 400CE, São Paulo – SP, Brasil) para ser utilizado nos processos de digestão ácida foi empregado.

4.3 Protocolo analítico para determinação para simultânea de Pd e Pt em amostras de águas naturais e MP.

Foram investigados 4 (quatro) parâmetros que compõem a metodologia da EPN, empregando otimização multivariada através de um planejamento fatorial completo. Dentre eles: agente labilizante, surfactante, complexante e o meio ácido. Duas espécies de agentes labilizantes foram investigadas tendo em vista a possibilidade da atuação destas substâncias na diminuição da inércia presentes em cloro-complexos. A determinação destes elementos foi realizada operando com linhas atômicas de 340,4 nm e 265,2 nm para Pd e Pt, respectivamente.

Tendo em vista, as recuperações amplamente satisfatórias que podem ser obtidas com a aplicação da estratégia do preparo das amostras utilizando EPN, para a determinação simultânea destes analitos utilizando ICP OES, preparou-se uma

curva de calibração externa em meio HNO_3 3% vv^{-1}. Deste modo, adotou-se uma faixa de trabalho, com concentrações que variaram entre 0,525 e 100,0 µg L^{-1}.

4.3.1 Amostras de Águas Naturais

Neste trabalho, investigou-se amostras de água doce, salina e de abastecimento público. A coleta das amostras foi realizada em março de 2019 e as mesmas foram armazenadas em garrafas de polietileno com volume de 1,0 (um) litro. A amostragem foi realizada em 2 (dois) parques municipais na região de Curitiba-PR sendo eles: Parque Barigui (25º25'7.914"S 49º18'19.494"W) e Parque São José (25º30'41.508"S 49º12'17.424"W). As amostras de água salina são provenientes da cidade de Balneário Piçarras – SC, litoral catarinense (26º45'51.66"S 48º40'15.186"W). Finalmente a amostra de água de abastecimento público foi coletada em uma residência também localizada na região metropolitana de Curitiba. Todo o conteúdo amostral foi devidamente filtrado com uma membrana de 0,45 µm (acetato de celulose) e, posteriormente acidificados com 5% vv^{-1} de HNO_3 e mantidos sob refrigeração a uma temperatura de 4 °C, para futuramente proceder com a aplicação da EPN em alíquotas destas amostras.

4.3.2 Solução Intermediária de Pd e Pt.

Utilizando uma solução estoque multielementar de Pd e Pt com concentração de 1000 mg L^{-1}, foi preparada em um balão volumétrico de 100 mL uma solução intermediária com concentração de 20 mg L^{-1} em meio HNO_3 3,0% vv^{-1}. A partir desta solução, preparou-se então uma segunda solução intermediária com concentração de 100 µg L^{-1} também em meio HNO_3 3,0% vv^{-1} que foi utilizada para os procedimentos de fortificação a fim de otimizar as faixas de concentração dos parâmetros que compõem a metodologia da EPN. Para o preparo desta última solução, diluiu-se 500 µL da solução intermediária de 20 mg L^{-1}, em um balão volumétrico de 100 mL, e o volume foi completado com água ultrapura até o menisco.

4.3.3 Agentes labilizantes

Neste estudo foram utilizados como agentes labilizantes cloreto de estanho ($SnCl_2$) e iodeto de potássio (KI). O $SnCl_2$ foi dissolvido em 5,00 mL de ácido clorídrico concentrado 37% vv^{-1} em um balão volumétrico de 50 mL. A concentração final da solução foi de 6,0 mol L^{-1}. A massa de $SnCl_2$ utilizada neste processo, variou de acordo com as concentrações que foram investigadas no planejamento fatorial. Sendo assim, as massas variaram entre 50 e 150 mg (0,00 – 0,30% mv^{-1}), para soluções preparadas em balões volumétricos de 50 mL. A solução foi então armazenada por um período de 5 (cinco) dias, pois a solubilização não é imediata.

A solubilização do KI decorreu-se utilizando somente água ultrapura, considerando a massa utilizada na etapa da otimização multivariada. Em um balão volumétrico de 50 mL, diluiu-se massas que variaram entre 50 e 150 mg.

4.3.4 Surfactante não-iônico

A concentração do surfactante e principalmente a escolha do líquido não-iônico, é um fator de extrema importância na metodologia da extração em ponto nuvem. Através deste líquido não-iônico, são geradas as micelas que irão interagir eletrostaticamente com as espécies de interesse no meio reacional.

Neste estudo, foram investigados 2 (dois) surfactantes não-iônicos: Triton X-114 (TX-114) e Triton X-100 (TX-100). A eficiência na pré-concentração dos analitos foi realizada monitorando as temperaturas de formação do ponto nuvem e o comportamento da miscibilidade na solução extratora. Realizaram-se ensaios laboratoriais a fim de avaliar a melhor resposta na interação entre micelas e o agente complexante contendo o analito, ou até mesmo, como apresentado em alguns estudos, a interação de micelas somente com o elemento a ser pré-concentrado (FRIZZARIN, 2016).

O surfactante TX-114 apresenta uma temperatura de formação do ponto nuvem de aproximadamente 25 ºC, ao passo que o TX-100, 64 ºC (CASTOR, 2017). É necessário atingir esta temperatura para possibilitar a formação das micelas na solução extratora. Levando em consideração o tempo para se atingir esta temperatura e, principalmente a manutenção deste valor durante o desenvolvimento do processo de extração, foram otimizadas concentrações de TX-114 afim de diminuir a frequência analítica do método de determinação. A concentração do surfactante TX-114, variou entre 3,0 e 7,0% vv^{-1} de acordo com os estudos de otimização. As soluções micelares

foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, com volumes que variaram entre 3,0 e 7,0 mL de TX-114. A solubilização do surfactante foi realizada utilizando água ultrapura e, facilitada por banho ultrassônico por um período de 15 (quinze) min para cada solução.

4.3.5 Agente complexante

O complexante utilizado em todos os experimentos de otimização, foi o 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT). Entretanto, foram testados outros agentes quelantes dentre eles a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e o dietilditiocarbamato de sódio (DDTC), ambos já utilizados em trabalhos envolvendo a complexação de espécies metálicas. A Tabela 2 apresenta algumas matrizes de trabalho já descritas na literatura, com excelentes processos de aplicação da EPN para diferentes elementos.

TABELA 2. COMPLEXANTES UTILIZADOS EM DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM PARA ELEMENTOS EM NÍVEL TRAÇO EM AMOSTRAS DIVERSAS.

Complexante	Amostra	Elemento(s)	Referência
Dietilditiocarbamato de sódio (DDTC)	Água	Ag	YANG et al., 2017
8-Hidroxiquinolina (8-HQ)	Soro sanguíneo	Cd e Pb	KHAN et al., 2017
1,5-Difeniltiocarbazona (Ditizona)	Músculo de peixe	Cd, Cu e Pb	BILAL et al., 2016
2-Mercaptobenzotiazol (2-MBT)	Catalisadores automotivos	Pd, Pt, Rh e Ru	SUORANTA et al., 2015
Dietilditiocarbamato de sódio (DDTC)	Cisplatina, carboplatina e oxaliplatina	Pt	CHAPPUY et al., 2010

FONTE: O autor (2020)

A concentração do agente complexante investigada no planejamento fatorial variou entre 0,005 a 0,01 mol L^{-1}. Sendo assim, em um balão de 100 mL solubilizou-se massas que variaram entre 83,625 a 167,25 mg empregando-se uma solução DMSO:H_2O ultrapura 25:75 vv^{-1}. A investigação da solubilização do agente complexante foi realizada com diferentes soluções, levando em consideração alguns trabalhos reportados na literatura.

4.3.6 Ácido Clorídrico (HCl)

Tendo em vista a formação de espécies inertes entre Pd e Pt e ânions cloreto, investigou-se a concentração de ácido clorídrico na solução extratora. Além disso, tem-se como foco investigar a atuação do agente labilizante na presença de ácido clorídrico, de modo a favorecer/desfavorecer a estabilidade química dos cloro-complexos. Para este estudo, avaliou-se concentrações entre 1,0 e 3,0 mol L^{-1} de HCl. Em um balão volumétrico de 100 mL diluiu-se volumes de ácido clorídrico 37% vv^{-1} que variaram entre 8,36 e 25,1 mL.

4.3.7 Solução do Ponto Nuvem (SPN)

Os primeiros estudos realizados para a otimização dos componentes da EPN, foram previamente avaliados através de processos univariados, com soluções fortificadas para as espécies investigadas neste trabalho. Primeiramente teve-se como foco otimizar as faixas de concentração com desempenho mais satisfatório, a fim de serem aplicadas na otimização multivariada.

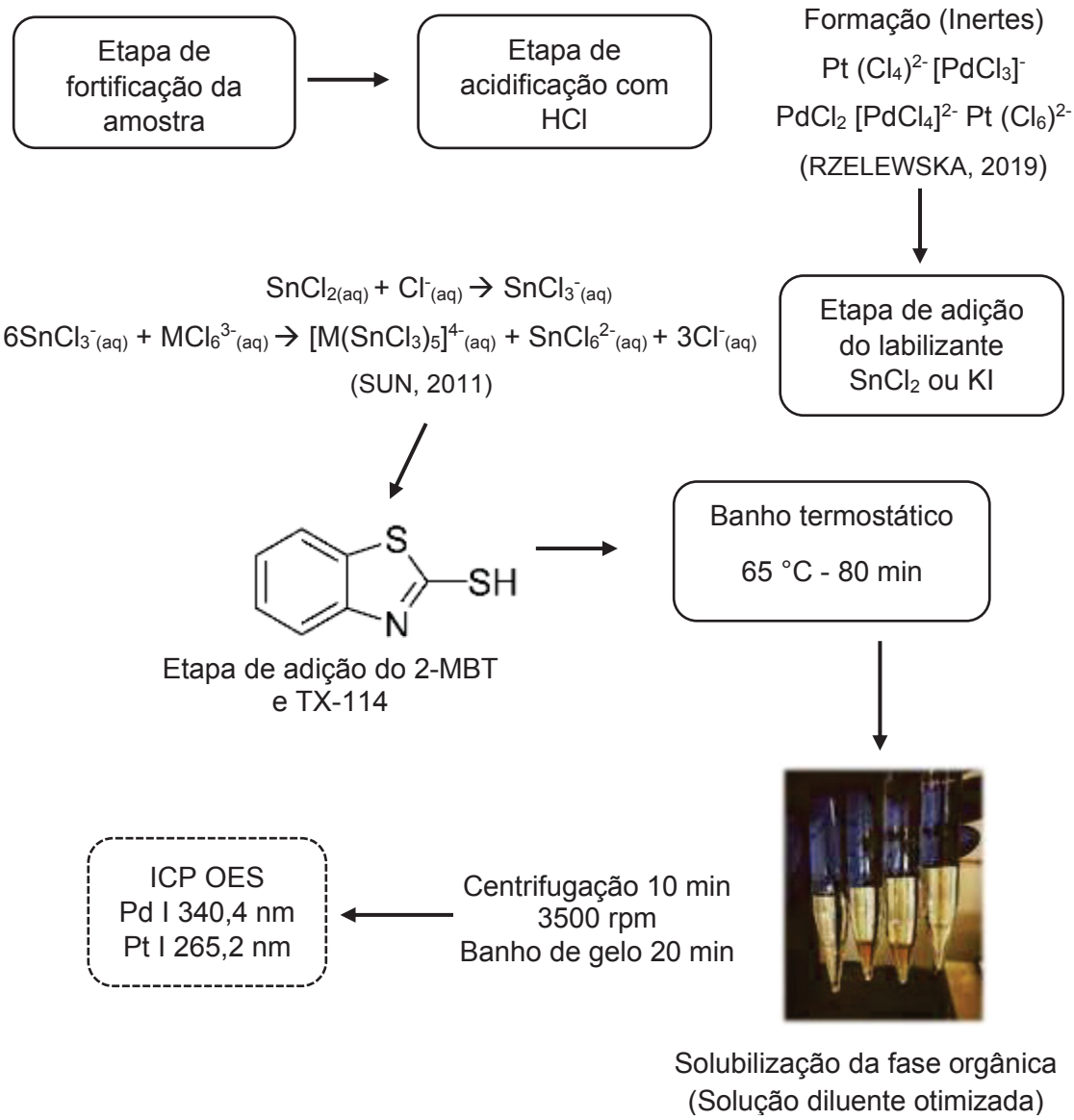
Investigou-se faixas de estudo referentes a concentração do agente labilizante, concentração do surfactante, concentração do complexante e a concentração ácida da solução extratora. Variáveis como temperatura, tempo de centrifugação e o volume utilizado para diluir a fase orgânica serão mantidos fixos conforme inúmeros trabalhos mencionados na literatura científica (GHORNANI, et al., 2012; HANQ et al., 2017; BIATA et al., 2019).

Assim, a solução do ponto nuvem (SPN) foi preparada em um tubo cônico de polipropileno com volume de 50 mL. Neste, foram dispostos 1,00 mL da solução intermediária multielementar de Pd e Pt com concentração de 100 µg L^{-1} em 39,0 mL de água ultrapura (ou 40,0 mL de amostra, sem a etapa de fortificação). Em seguida, adicionou-se 2,00 mL de HCl (1,0-3,0 mol L^{-1}), 2,00 mL do agente labilizante (0,0 – 0,3% mv^{-1}) (cloreto de estanho ou iodeto de potássio) e, 1,50 mL de 2-MBT (0,005 – 0,01 mol L^{-1}) (solubilizado em uma solução de 25:75 de DMSO:H_2O ultrapura). Por fim adicionou-se a SPN, 2,00 mL de Triton x-114 (3,0 – 7,0% vv^{-1}). Após a realização de

todos estes processos citados, a solução extratora foi homogeneizada e colocada em um banho termostático, a uma temperatura de 65 ºC por um período de 80 min.

Em seguida a SPN foi centrifugada durante 10 min a 3500 rpm. Para favorecer o aumento da viscosidade da fase orgânica, dispôs-se a solução extratora sob um banho de gelo por 20 min. As fases (aquosas e orgânica) foram separadas por inversão dos tubos. A fase orgânica que fica no tubo, rica nas espécies de interesse, foi então solubilizada em uma solução diluente otimizada. Realizou-se um estudo, visando investigar as soluções que pudessem favorecer a solubilização desta fase, também chamada de solução diluente. O fluxograma apresentado na Figura 2, mostra as etapas envolvidas neste processo de pré-concentração, e as espécies formadas no meio reacionário.

FIGURA 2. FLUXOGRAMA INDICANDO OS PASSOS PARA A TÉCNICA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pd e Pt POR EPN.



FONTE: O autor (2020)

É válido ressaltar que a etapa de centrifugação foi realizada com o intuito de favorecer a separação entre a fase aquosa e a fase coacervada. Tendo em vista a densidade da fase orgânica ser maior do que a densidade da fase aquosa, há uma migração das micelas então complexadas para a parte inferior do tubo de extração. A diluição da fase orgânica também deve ser investigada tendo em vista a alta viscosidade da referida fase, devido a impossibilidade na aspiração da amostra via ICP OES.

4.3.8 Otimização multivariada dos parâmetros da EPN

Neste estudo, realizou-se um planejamento fatorial completo (2^4), dispondo assim de 16 ensaios analíticos, além de 3 experimentos referente aos pontos centrais, com uma réplica para cada ensaio, totalizando-se assim, 38 experimentos para cada agente labilizante investigado ($SnCl_2$ e KI).

O principal foco deste trabalho é investigar as possíveis interações entre as variáveis com maior influência na pré-concentração de Pd e Pt utilizando a EPN, além das contribuições individuais de cada variável. Desta forma, otimizou-se as concentrações do agente labilizante ($SnCl_2$ ou KI), surfactante (TX-114), complexante (2-MBT) e ácido (HCl). Os ensaios referentes ao planejamento fatorial, foram compostos pelo menor nível, nível intermediário e o maior nível de concentração para estas 4 variáveis mencionadas. As faixas de estudo estão apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3. VARIÁVEIS E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 PARA DETERMINAÇÃO DE Pd E Pt POR EPN E ICP OES.

Variáveis	Símbolo	Menor (-)	Ponto central	Maior (+)
(1) Agente Lab. (%) mv^{-1}	$SnCl_2$/KI	0,0	0,15	0,30
(2) Surfactante (%) vv^{-1}	TX-114	3,0	5,0	7,0
(3) Complexante (mol L^{-1})	2-MBT	$5,0 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
(4) Ácido clorídrico (mol L^{-1})	HCl	1,0	2,0	3,0

FONTE: O autor (2020)

Tendo em vista os valores que foram apresentados no planejamento fatorial, é válido ressaltar que amplas faixas de concentração para cada variável apresentada foram anteriormente investigadas em processos univariados, com o intuito de obter uma faixa de concentração que apresentasse resultados satisfatórios para a aplicação do planejamento fatorial completo.

Além disso, deve-se levar em consideração, que foram realizados dois estudos separados, alterando-se em cada um deles, o desempenho do agente labilizante. Deste modo, realizou-se um planejamento fatorial para a espécie $SnCl_2$ e, outro planejamento fatorial para KI. O planejamento fatorial e a variação da concentração de todas as variáveis presentes em cada experimento estão descritos na Tabela 6 na seção dos resultados e discussão.

4.3.9 Solução diluente

Além do estudo envolvendo a otimização multivariada, neste trabalho também foi investigado uma solução diluente para a fase orgânica que é gerada na EPN, com o intuito de aumentar a disponibilidade das espécies de interesse na etapa da quantificação. Desta forma, foram avaliadas 5 (cinco) soluções diluentes para realização dos testes de solubilidade da fase orgânica. Sendo assim, preparou-se:

i) Solução 1,0 mol L^{-1} de HNO_3: Em um balão volumétrico de 250 mL, diluiu-se 15,40 mL de HNO_3 65% vv^{-1};

ii) Solução de CH_3OH: Em um balão volumétrico de 50 mL dispôs de solvente metanol (grau HPLC);

iii) H_2O ultrapura: Em um balão volumétrico de 100 mL dispôs de H_2O ultrapura;

iv) Solução de CH_3OH 5% vv^{-1}: Em um balão volumétrico de 100 mL diluiu-se 5 mL do solvente metanol (grau HPLC) em água ultrapura;

v) Solução de 20:80 1,0 mol L^{-1} de HNO_3/ CH_3OH 10% vv^{-1}: Com as soluções anteriormente preparadas, em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 20 mL da solução de de HNO_3 1 mol L^{-1} e 80 mL da solução de CH_3OH 10% vv^{-1}.

Logo após o preparo, todas as soluções foram homogeneizadas.

4.3.10 Influência da interação de Pd na extração de Pt

A eficiência na extração de Pt em soluções contendo diferentes concentrações de Pd, foi investigada aplicando-se as condições otimizadas do planejamento fatorial. Desta forma, trabalhou-se com uma solução onde a

concentrações de Pd e Pt eram as mesmas, em uma solução com a concentração de Pd duas vezes maior que a concentração de Pt e, por último, em uma solução com a ausência de íons Pd. Neste estudo, objetivou-se investigar a contribuição da presença de Pd na pré-concentração de Pt e, os possíveis efeitos causados no processo da extração destes analitos. Além da atuação do 2-MBT como complexante, neste experimento, investigou-se ainda o desempenho do $SnCl_2$ como um agente quelante, além de seus efeitos como agente labilizante, com o intuito de favorecer a extração de Pd e Pt.

4.3.11 Fator de Enriquecimento (EF)

Os fatores de enriquecimento (EF) para todos os experimentos, foram calculados considerando o volume antes do procedimento da pré-concentração (V_{aq}) e, o volume da fase rica em surfactante (V_s). Desta forma, tem-se: EF = V_{aq} (mL)/V_s (mL). A fração extraída (p) foi obtida utilizando a razão da distribuição das concentrações em ambas as fases, sendo: (D) = $(C_A)_s/(C_A)_{aq}$, onde $(C_A)_S$ e $(C_A)_{aq}$ são as concentrações em mol L^{-1} para ambas as fases. Deste modo, p = D/(D + (V_{aq}/V_s)). As recuperações (%) foram obtidas por 100p (BEZERRA, 2006).

4.3.12 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) do método de EPN

Tendo em vista a obtenção dos limites de detecção e quantificação que foram calculados através do sinal de fundo do ICP OES (instrumental), assim como os desvios padrão dos brancos analíticos, foram então obtidos os LOD e LOQ do método de pré-concentração para ambos os analitos. Através dos valores dos LOD e LOQ instrumentais, trabalhou-se com soluções com concentrações cerca de 100 vezes menores, tendo em vista os valores que serão apresentados para o fator de enriquecimento (pré-concentração). Diante disto, através de uma solução intermediária, com concentração de 100 µg L^{-1}, preparou-se soluções com concentrações de 6,0 e 8,0 ng L^{-1} para Pd e Pt, respectivamente, com o intuito de investigar o fator de pré-concentração.

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULA ATMOSFÉRICO (MP)

É válido ressaltar o estudo do preparo das amostras de MP, assim como a determinação simultânea de elementos, contou com a colaboração de dois pesquisadores de Manizales, que realizaram a amostragem e o envio das amostras que compõe a metodologia que será apresentada.

As amostras de material particulado atmosférico, foram digeridas através da decomposição por via úmida com sistema fechado, utilizando a radiação micro-ondas. Neste estudo, combinou-se a esta etapa à utilização da técnica de ultrassom, de modo a facilitar o desprendimento dos particulados aderidos ao filtros.

Com o intuito de utilizar um reagente com alto poder de complexação, o ácido fluorídrico (HF) foi utilizado, pois o íon fluoreto é o mais poderoso complexante presente em ácidos comumente utilizados em preparo de amostras sólidas. Além disso, o conhecimento sobre o poder de abertura de amostras inorgânicas pelo HF foi levado em consideração durante a escolha desse ácido, embora apresente muitos riscos ao analista durante o manuseio. O HF maximiza a solubilidade e a estabilidade em solução de alguns elementos, principalmente para Hf, Nb, Si, Sn, Ta, Ti e Zr. Suas maiores aplicações envolvem a dissolução de materiais contendo silicatos, originando outros complexos em solução, conforme é apresentado na equação 3 (KRUG, 2016).

$$SiO_{2(s)} + 6HF_{(aq)} \rightarrow H_2SiF_{6(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad (3)$$

Deste modo, nos experimentos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas/ultrassom das amostras de MP, utilizou-se uma combinação entre os ácidos nítrico e fluorídrico, além da ação neutralizante do ácido bórico (H_3BO_3). O H_3BO_3 mascara os efeitos da dissolução do HF, além de dissolver os fluoretos precipitados conforme apresetado na equação 4. Foi empregado ainda, ácido nítrico concentrado (65-69% vv^{-1}), tendo em vista sua natureza oxidante da matéria orgânica, além de seu forte caráter oxidativo.

$$H_3BO_{3(aq)} + 4HF_{(aq)} \rightarrow HBF_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

É válido ressaltar que o procedimento padrão para o preparo de amostras de MP se refere ao uso da radiação micro-ondas associada a utilização de ácidos

inorgânicos. Entretanto, dentro do escopo de nossa pesquisa, não foi observado ainda a combinação do ultrassom associado a radiação micro-ondas.

4.4.1 Coleta das amostras de material particulado atmosférico

Neste trabalho, utilizou-se 3 (três) amostras de material particulado atmosférico, que foram amostradas na cidade de Manizales, Colômbia. Manizales é caracterizada por uma área com forte expansão urbana, além de estar localizada em um complexo topográfico na encosta oeste da Cordilheira Central do Andes à 2150 m acima do nível do mar (DANE, 2019). As amostras são provenientes de 2 (duas) estações de coletas de MP pertencentes a Manizales: Gobernación e Milán.

Neste estudo, utilizou-se amostras de $MP_{2.5}$ e MP_{10} para os procedimentos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, combinada à técnica de ultrassom. A amostra com menor granulometria ($MP_{2.5}$) é proveniente da estação de amostragem Gobernación, assim como a amostra de MP_{10} (GOB2,5 e GOB10). A terceira amostra investigada neste trabalho, é proveniente da estação Milán, localizada na mesma cidade (MIL10). A distância entre as duas estações é de aproximadamente 5 Km.

A amostra MIL10 foi coletada em outubro de 2018 utilizando um amostrador de alto volume (*Hi-Vol Sampler HVS*) com um período de amostragem de 1442 minutos. As amostras GOB10 e GOB2,5 foram coletadas em dezembro de 2018 e janeiro de 2019, respectivamente, utilizando um amostrador de baixo volume (Partisol Modelo FRM 2025) com 1440 minutos de amostragem para ambas as amostras. Todas as amostras foram coletadas em filtros de quartzo a uma altura de 10 metros acima do solo.

Comumente, relata-se concentrações em massa ou número de mol em relação a um volume específico. Entretanto, há um variação significativa entre a massa dos filtros, ou seja, a quantidade de material particulado é diferente, o que poderia levar a uma interpretação equivocada dos resultados. Deste modo, as concentrações que serão expressas neste documento, levarão em consideração a vazão do equipamento e o tempo de amostragem, sendo então apresentadas em massa m^{-3}. A Tabela 4, apresenta as principais características para o controle da amostragem do MP. É válido ressaltar que estes valores são importantes para a realização dos cálculos de concentração, sendo a concentração de MP ($\mu g\ m^{-3}$) um fator importante na comparação dos resultados que serão obtidos.

TABELA 4. CARACTERÍSTICAS DE CONTROLE DE AMOSTRAGEM DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO.

Amostra	Amostragem (min)	Volume Std (m^3)	Massa (g)	Concentração MP (µg m^{-3})
GOB10	1440	24,1	0,00040	17
GOB2.5	1440	24	0,00054	22
MIL10	1442	1281	0,0249	19

*Volume Std = Volume padrão

FONTE: O autor (2020)

Observa-se que, embora o tempo de amostragem seja praticamente o mesmo, o volume padronizado varia significativamente conforme altera-se o amostrador (baixo/alto volume). É importante conhecer o volume padrão para cada procedimento da amostragem do MP, para realizar os cálculos de concentração que serão especificados em massa/m^3.

4.4.2 Preparo das Amostras

Antes de iniciar o processo de extração/digestão, as amostras foram condicionadas a um procedimento de corte padrão com área de 9,0 cm^2 e posteriormente pesadas. O preparo das amostras de MP decorreu-se utilizando duas etapas principais. O primeiro procedimento, envolveu uma extração assistida por ultrassom com o intuito do MP retido nos filtros se desprender, migrar para fase aquosa, aumentando assim a superfície de contato entre o ácido e as partículas sólidas. Desta maneira, em um béquer de 50 mL, a porção retirada dos filtros de MP foi misturada à 4,0 mL de HNO_3 65% vv^{-1} e então colocada no ultrassom durante 15 minutos. Após esta etapa, o conteúdo amostral, assim como o filtro e os particulados que ainda ficaram retidos no béquer, foram inseridos no tubo de digestão do micro-ondas. O béquer que foi utilizado para este procedimento foi então lavado, cuidadosamente, com mais 1,0 mL do ácido nítrico, com o intuito de não haver perdas da amostra. Em seguida foram adicionados aos tubos de digestão 500 µL de HF vv^{-1} 48-51%, os frascos em seguida foram tampados e armazenados a por um período de 20 min. Após este tempo, todos os frascos contendo as amostras foram submetidas ao procedimento de digestão, utilizando a radiação micro-ondas.

Dois materiais de referência certificado (MRC) de cinzas volantes de carvão (NIST SEM 1633b, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) e, cinzas volantes (BCR – 176R, European Commission – Institute for Reference

Materials and Measurements, Geel, AN, Belgium) foram utilizados para checar a exatidão e a precisão do método. Os experimentos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada com a técnica de ultrassom foram realizados em triplicata.

O programa de aquecimento utilizado é descrito na Tabela 5. Após atingir temperatura ambiente, os frascos foram novamente abertos e então a eles adicionados 4,5 mL de H_3BO_3.

Após a adição do neutralizante a solução digestora, assim como nas amostras e nos brancos analíticos dos filtros, procedeu-se com mais 10 min de digestão à 100ºC a uma potência de 800W. Após a completa neutralização e o processo de abertura da amostra, o digerido e os brancos foram transferidos para frascos de polipropileno do tipo *falcon*, previamente calibrados, sendo o volume final aferido para 50 mL com água ultrapura. Realizou-se três réplicas para cada amostra de MP. Após todo o processo de abertura das amostras, às mesmas foram refrigeradas à 4 ºC até a determinação.

TABELA 5. PROGRAMA DE AQUECIMENTO UTILIZANDO FORNO MICRO-ONDAS (Milestone) PARA DIGESTÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS DE MP E MRC.

Etapa	Potência Aplicada (W)	Tempo (min)	Temperatura (ºC)
1	500	12	120
2	500	10	120
3	800	5	170
4	800	15	170
5*	800	10	100

* Etapa referente a adição de H_3BO_3

FONTE: O autor (2020)

Foram selecionados 42 elementos, dentre estes incluindo terras raras, alguns ametais (S e As) e em sua maioria metais de transição. Após processos de calibração do equipamento e a seleção das linhas espectrométricas, a determinação simultânea foi realizada utilizando 25 analitos. Para este método, utilizou-se calibração externa com soluções preparadas em meio de HNO_3 3,0% vv^{-1}. Tendo vista a quantidade de elementos no propósito desta determinação, além das diferentes concentrações destes analitos que podem ser obtidas nas amostras, utilizou-se 8 pontos para a construção da faixa de trabalho, variando entre 0,0 e 10 mg L^{-1}. Os elementos que foram investigados neste estudo, assim como seus respectivos comprimentos de ondas, estão descritos na Tabela 6.

TABELA 6. ANALITOS E LINHAS ATÔMICAS E IÔNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO I – LINHA ATÔMICA; II – LINHA IÔNICA

Elementos	Comprimento de Onda (nm)
Al	396,1 I
As	193,7 I
Ca	422,6 I
Cd	226,5 I
Co	228,6 II
Cr	267,7 II
Cu	327,3 I
Dy	364,5 II
Er	337,2 II
Eu	381,9 II
Fe	238,2 II
K	766,4 I
Mg	279,5 II
Mn	257,6 II
Mo	202,0 II
Na	589,5 I
Ni	341,4 I
P	213,6 I
Pb	220,3 II
Pr	414,3 II
Sn	189,9 II
Tb	350,8 II
Ti	334,9 II
V	309,3 II
Zn	213,8 I

FONTE: O autor (2020)

As concentrações da faixa de trabalho foram 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 7,0 e 10 mg L^{-1} (N=8) para todos os analitos. Realizou-se três réplicas para cada nível da curva analítica. Tendo em vista o desenvolvimento de um protocolo analítico com determinação simultânea, preparou-se soluções intermediárias compostas pelos 25 elementos a serem determinados neste estudo. Aspectos como frequência analítica do método desenvolvido é uma variável investigada no processo de determinação dos analitos.

4.4.3 Processo de Fortificação das amostras de MP.

Considerando a inexistência de alguns elementos nos MRC's, ou ainda devido a valores não certificados, foram realizados processos de fortificação na amostra digerida, com o intuito de avaliar a exatidão do método para esses elementos. Sendo assim, após o processo de abertura das amostras, às mesmas foram fortificadas em

três níveis de concentração, ambos pertencentes à curva analítica, diferentes daqueles já utilizados para a sua preparação. Através de uma solução estoque de 10,0 mg L^{-1} de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Sn, Tb, Ti, V, Zn, a amostra GOB10 foi enriquecida, com o intuito de determinar concentrações de 400,0 µg L^{-1}, 3,0 mg L^{-1} e 8,0 mg L^{-1} para todos os analitos. Estas concentrações foram adotadas, com o intuito de compreender toda a faixa de trabalho, sendo a menor concentração próximo ao primeiro ponto da curva analítica e, assim sucessivamente.

4.4.4 Determinação simultânea de elementos em amostras de MP

É importante ressaltar que devido a utilização de ácidos concentrados, nas digestões ácidas e em alguns processos de estudo da presença de ânions cloretos (EPN), brancos analíticos devem ser criteriosamente investigados. Ácidos inorgânicos podem ser fontes de contaminações severas, tendo em vista a quantidade de ácido que é utilizado, o elemento e a qualidade deste reagente (KRUG, 2016) . Além das amostras, realizaram-se três réplicas para a digestão dos brancos analíticos. Sendo assim, os valores de concentração dos analitos obtidas nos brancos analíticos assim como os valores dos desvios padrão foram utilizados para obter a concentração real dos analitos nas amostras de MP, considerando às possíveis interferências presentes na matriz da amostra e contaminações nos ácidos inorgânicos utilizados. Foi utilizado a média dos valores dos brancos analíticos (m_{br}), acompanhada do respectivo desvio-padrão (s_{br}) . Sendo expresso como $m_{br} \pm s_{br}$

A concentração final da amostra, será a diferença entre a média da concentração obtida para as amostras de MP, acompanhada do desvio-padrão que é a raiz quadrada da soma dos quadrados do desvio-padrão das medidas das amostras e do branco, conforme é mostrado na equação 4 (KRUG, 2016).

$$(m_{am} - m_{br}) \pm (s_{am}^2 + s_{br}^2)^{1/2} \quad (4)$$

4.4.5 Determinação de Pd e Pt nas amostras de MP aplicando-se o método de EPN

Além da determinação simultânea dos 25 elementos proposta para este estudo, este trabalho também direcionou-se à análise das amostras MP com o intuito

de pré-concentrar Pd e Pt utilizando a EPN anteriormente otimizada. Tendo em vista a otimização e observação do comportamento analítico do processo da extração deste analitos, aplicou-se o método otimizado para as mesmas três amostras digeridas de MP. Sendo assim, após a obtenção dos valores de concentração que foram otimizados para as variáveis $SnCl_2$, TX-114, 2-MBT e HCl o método foi aplicado à uma alíquota de 40 mL da amostra digerida de MP. As etapas realizadas estão descritas na Figura 2 apresentada na seção 4.3.7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista que este trabalho é composto pelo desenvolvimento de dois protocolos analíticos, os resultados serão apresentados separadamente. O primeiro objetiva a determinação simultânea de Pd e Pt em amostras ambientais (águas naturais e MP) e, o segundo, visa o preparo de amostras de MP para a determinação simultânea de 25 elementos por ICP OES.

5.1 PROTOCOLO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Pd E Pt EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM (EPN)

5.1.1 Linearidade

A linearidade do método de determinação foi obtida através de calibração externa em meio HNO_3 3,0% vv^{-1}, obtida pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Estabeleceu-se uma faixa de concentração do analito na qual o método foi aplicado em 6 níveis de fortificação, dentre eles: 5, 10, 20, 30, 50, 100 µg L^{-1}. Os ensaios laboratoriais para este parâmetro de desempenho foram executados em triplicata, para cada elemento. Os melhores resultados observados no ICP OES foram obtidos utilizando os comprimentos de onda com linhas atômicas de 340,40 nm e 214,40 nm para Pd e Pt, respectivamente.

A regressão do MMQO está apresentada na Figura 3. A partir destes dados, realizaram-se testes estatísticos a fim de avaliar a aleatoriedade dos resíduos gerados. A Tabela 7 apresenta os resultados para o teste de Cochram com 95% de confiança para os dois analitos.

TABELA 7. INVESTIGAÇÃO DA ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS GERADOS PELO TESTE DE COCHRAM.

Espécie Investigada	C calculado	C crítico	Resultado
Pd	0,3594	0,6838	*Homocedástico*
Pt	0,4641	0,6838	*Homocedástico*

FONTE: O autor (2020)

Tendo em vista que o valor calculado está abaixo do valor crítico, pode-se afirmar que os resíduos gerados são homocedásticos. Além disso, tanto para Pd como para Pt não houve valores considerados anômalos segundo o teste de Grubs para as três réplicas realizadas. Realizou-se ainda uma análise de variância (ANOVA), para Pd (Tabela 8) e Pt (Tabela 9), com o intuito de comparar os tratamentos realizados com as réplicas obtidas para construção da curva analítica.

TABELA 8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS RÉPLICAS DA CURVA ANALÍTICA DE Pd

Fonte	Gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	298173,286	298173,286	3301,648	5,75902E-20
Resíduo	16	1444,96687	90,3104294		
Total	17	299618.253			

FONTE: O autor (2020)

Tendo em vista que MQ_{Reg}/MQ_{Res} foi igual 3301,648 e portanto maior que o $F_{crítico}$ (4,494), pode-se considerar que o modelo é adequado para a aplicação da regressão linear para Pd com 95% de confiança.

TABELA 9. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS RÉPLICAS DA CURVA ANALÍTICA DE Pt

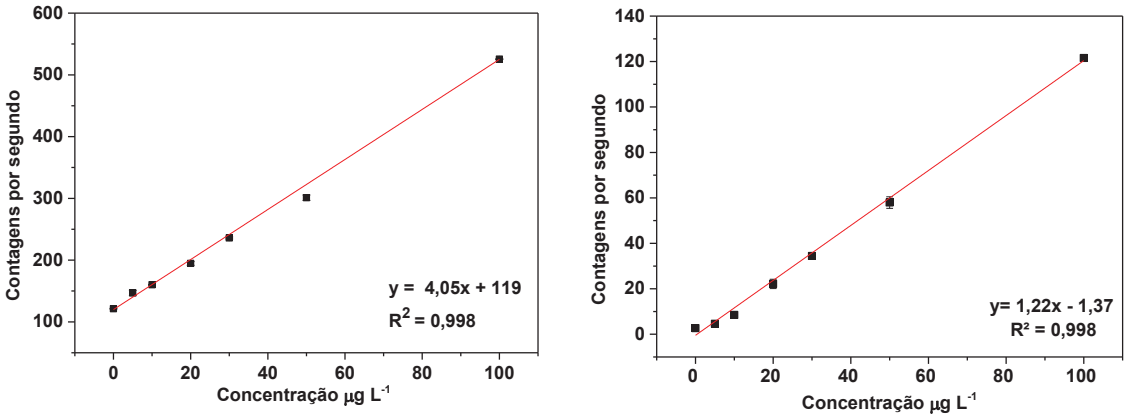
Fonte	Gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	28659,24	28659,23	11010,7	3,8615E-24
Resíduo	16	41,6455	2,6028		
Total	17	28700,88			

FONTE: O autor (2020)

Da mesma forma que foi calculado para Pd, para Pt, MQ_{Reg}/MQ_{Res} foi igual 11010,7, também maior que o $F_{crítico}$ (4,494), mostrando que o modelo para este analito também é adequado.

FIGURA 3. REGRESSÃO DO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS ORDINÁRIOS (MMQO) PARA OS ANALITOS Pd e Pt PARA N = 3.

(a) Pd (b) Pt

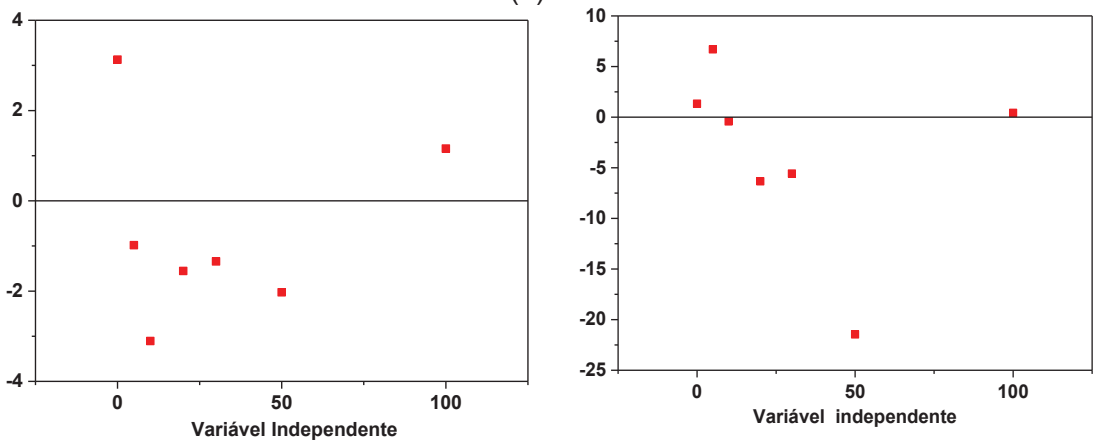


FONTE: O autor (2020)

A ANVISA apresenta em seu documento RDC Nº 166 de 2017, que trata de critérios para a validação de métodos analíticos, o valor mínimo aceitável para o coeficiente de correlação (r) que passou a ser de 0,990. Diante disto, os valores encontrados para ambos os analitos estão dentro das conformidades propostas por este órgão regulamentador (BRASIL, 2017). A Figura 4 apresenta os gráficos de dispersões dos resíduos gerados para estes elementos.

FIGURA 4. ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS GERADOS PARA O MMQO DE Pd e Pt PARA UM N = 3.

(a) Pd (b) Pt



FONTE: O autor (2020)

Em virtude do exposto, os resíduos foram então classificados como aleatórios e independentes e, além disso, o MMQO pôde ser aplicado na determinação simultânea de Pd e Pt. Observa-se ainda que os resíduos gerados em função do

MMQO ter sido realizado em triplicata, não seguem uma determinada tendência, o que viria acarretar a impossibilidade da utilização do método de determinação.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados conforme proposto por Thomsen e seus colaboradores (2000). Eles abordam uma forma de calcular estes parâmetros especificadamente para o ICP OES, que leva em consideração o sinal de fundo (BEC) instrumental. A Tabela 10, apresenta os parâmetros de desempenho para o protocolo analítico desenvolvido, assim como o fator de enriquecimento obtido após o processo de pré-concentração.

Segue às equações utilizadas para obtenção do LOD e do LOQ:

$$\mathrm{SBR} = \frac{\mathrm{Isr} - \mathrm{Ibco}}{\mathrm{Ibco}} \qquad \mathrm{BEC} = \frac{\mathrm{Csr}}{\mathrm{SBR}} \qquad \mathrm{LOD} = \frac{3 \times \mathrm{BEC} \times \mathrm{RSD}}{100}$$

$$\mathrm{LOQ} = \frac{10 \times \mathrm{BEC} \times \mathrm{RSD}}{100}$$

Onde: Isr = Intensidade de Emissão para solução de referência
Ibco = Intensidade de Emissão para o branco
Csr = Concentração da solução de referência
SBR = Desvio padrão do branco
RSD = Desvio padrão relativo para um n=10 amostras de branco

TABELA 10. PARÂMETROS DE DESEMPENHO AVALIADOS PARA Pd e Pt POR EPN.

Parâmetros de desempenho	Pd	Pt
LOD Intrumental (µg L^{-1})	0,525	0,752
LOQ Intrumental (µg L^{-1})	1,75	2,50
Coeficiente angular	4,05	1.22
Coeficiente linear	119	-1,37
Coeficiente de correlação (r)	0,996	0,997
Curva analítica N = 6 (µg L^{-1})	5 - 100	5-100

FONTE: O autor (2020)

5.1.2 Avaliação do agente complexante na EPN

Nos estudos iniciais deste trabalho, a solução extratora apresentou aparência esbranquiçada e presença de precipitado o que acarretava na impossibilidade de continuidade do processo de extração devido à dificuldade na visualização da

formação do ponto nuvem. Além disso, devido a formação do colóide na SPN, poderia ocorrer um entupimento do capilar na etapa de aspiração da amostra no ICP OES. Sendo assim, realizou-se alguns experimentos, com o intuito de investigar se havia alguma espécie química que estava favorecendo a formação deste precipitado.

As principais variáveis que compões a SPN foram alternadas e removidas em ensaios separados. Se com estes testes experimentais, constatasse alguma solução extratora com a ausência de um precipitado, a variável que tivesse sido removida seria uma possível causa para a ocorrência da formação do colóide no meio reacional. Deste modo, ao eliminar o complexante 2-MBT, não houve a percepção da formação de um precipitado na SPN, levantando-se a hipótese de que este complexante seria a causa para a formação do precipitado, ou até mesmo a solução na qual foi utilizada para realizar a solubilização do complexante. Nos experimentos iniciais, estava sendo empregado uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 2,0 mol L^{-1}, entretanto com os resultados obtidos, buscou-se novas alternativas na solubilização do 2-MBT.

Como mencionado em alguns trabalhos científicos, o agente quelante pode ser solubilizado em meio básico. Entretanto, a SPN investigada neste estudo, é composta por espécies ácidas (HCl e HNO_3), o que poderia ocasionar a formação de compostos indesejados, como sais insolúveis no meio extrator. Levando em consideração o exposto, iniciou-se estudos englobando diferentes soluções que poderiam ser utilizadas de modo a favorecer a solubilização do 2-MBT, de modo a não ocasionar dificuldades para a aspiração da amostra.

Diante do exposto, realizou-se diferentes experimentos de solubilização do complexante, em diferentes proporções de dimetilsulfóxido (DMSO), com o intuito de estabelecer uma solução que pudesse além de solubilizar efetivamente o 2-MBT não promovesse a formação de espécies indesejadas na SPN. Dentre as proporções investigadas, DMSO 25% vv^{-1} proporcionou resultados satisfatórios na solubilização do 2-MBT, não vindo a causar nenhuma precipitação durante o processo de extração, sendo então utilizada em toda a etapa de otimização do método de determinação.

5.1.3 Otimização da EPN utilizando planejamento fatorial completo

5.1.3.1 Estimativa dos efeitos dos parâmetros utilizando $SnCl_2$ como agente labilizante (Estudo 1)

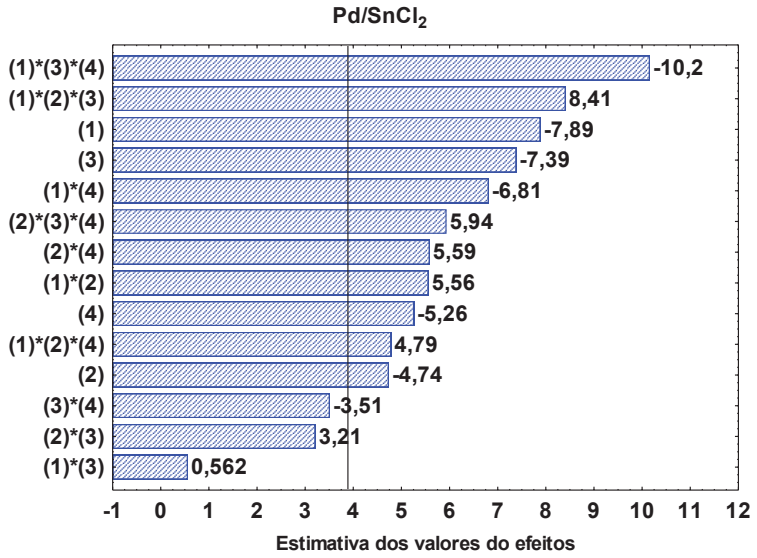
Para este protocolo, 4 (quatro) fatores presentes na EPN foram investigados, modificando-se somente a atuação do agente labilizante na otimização multivariada. As recuperações utilizando $SnCl_2$ como agente labilizante, estão descritos na Tabela 11. Além disto, os valores dos efeitos estimados para Pd, estão apresentados no diagrama de Pareto (Figura 5) tendo em vista o valor de significância com 95% de confiança.

TABELA 11. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 (n=2) PARA $SnCl_2$ E KI, TX-114, 2-MBT E HCl E RECUPERAÇÕES PARA Pd E Pt.

Experimento	$SnCl_2$	TX-114	2-MBT	HCl	Recuperações ± RSD (%)		KI	TX-114	2-MBT	HCl	Recuperações ± RSD (%)	
					Pd	Pt					Pd	Pt
1	-	-	-	-	108 ± 2	70 ± 4	-	-	-	-	113 ± 3	72 ± 3
2	+	-	-	-	98 ± 3	77 ± 4	+	-	-	-	81 ± 1	75 ± 4
3	-	+	-	-	102 ± 1	57 ± 3	-	+	-	-	113 ± 3	58 ± 1
4	+	+	-	-	89 ± 4	95 ± 4	+	+	-	-	72 ± 1	73 ± 2
5	-	-	+	-	99 ± 1	67 ± 2	-	-	+	-	97± 1	67 ± 3
6	+	-	+	-	105 ± 1	82 ± 1	+	-	+	-	84 ± 3	76 ± 3
7	-	+	+	-	82 ± 2	48 ± 5	-	+	+	-	79 ± 3	51 ± 3
8	+	+	+	-	95 ± 2	90 ± 2	+	+	+	-	76 ± 1	63 ± 1
9	-	-	-	+	102 ± 4	55 ± 3	-	-	-	+	100 ± 1	52 ± 2
10	+	-	-	+	101 ± 4	101 ± 4	+	-	-	+	109 ± 1	87 ± 1
11	-	+	-	+	98 ± 4	64 ± 4	-	+	-	+	101 ± 3	67 ± 3
12	+	+	-	+	89 ± 1	82± 1	+	+	-	+	103 ± 2	85 ± 1
13	-	-	+	+	106 ± 3	72 ± 3	-	-	+	+	109 ± 3	70 ± 3
14	+	-	+	+	57 ± 2	90 ± 2	+	-	+	+	107 ± 3	92 ± 4
15	-	+	+	+	91 ± 1	72 ± 3	-	+	+	+	93 ± 2	75 ± 3
16	+	+	+	+	92 ± 4	94 ± 2	+	+	+	+	113 ± 4	76 ± 3
17	0	0	0	0	89 ± 1	84 ± 2	0	0	0	0	100 ± 4	74 ± 1
18	0	0	0	0	89 ± 3	85 ± 3	0	0	0	0	102 ± 1	73 ± 4
19	0	0	0	0	90 ± 1	84 ± 3	0	0	0	0	101 ± 3	73± 1

FONTE: O autor (2020)

FIGURA 5. DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO ATRÁVES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA Pd. (1) $SnCl_2$; (2) TX-114; (3) 2-MBT; (4) HCl. NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA: 3,76.

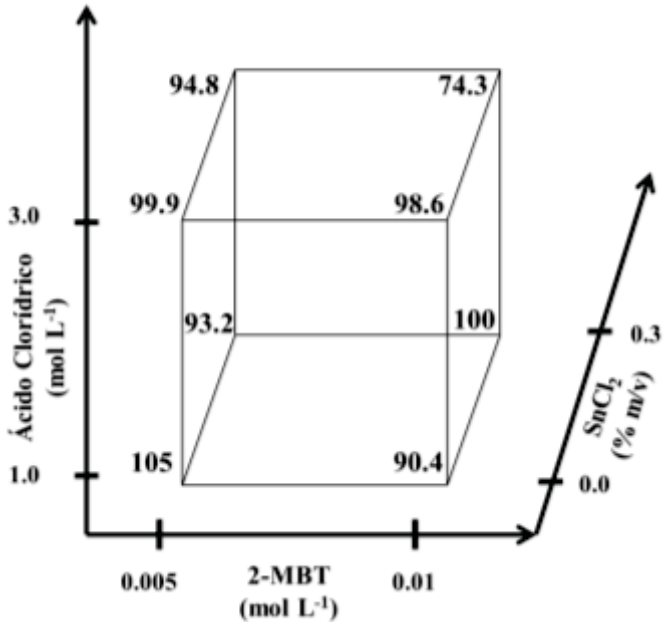


FONTE: O autor (2020)

O desvio padrão dos pontos centrais (triplicata), com 95% de confiança, indica que os valores estimados dos efeitos atribuídos aos parâmetros e as possíveis interações, devem estar acima de 3,76, para serem consideradas estatisticamente significativas. Para Pd, todos os efeitos principais são estatisticamente relevantes, ou seja, a presença de $SnCl_2$, TX-114, 2-MBT e HCl, contribuem na maximização ou minimização da pré-concentração deste analito, dependendo da concentração de cada variável investigada.

Neste estudo, observou-se interações de quarta ordem entre as 4 (quatro) variáveis, com valor do efeito estimado em 6,20, acima do valor de significância. Justifica-se assim, todas as interações entre variáveis de segunda e terceira ordem. Em um dos experimentos (14) para o analito Pd, observou-se um baixo valor de recuperação. Esta porcentagem de extração, pode estar relacionada às interações entre as variáveis (1) (3) e (4), apresentadas na interpretação geométrica descrita na Figura 6. Nesta representação em forma de cubo, é possível constatar que dependendo da combinação da variação na concentração destes parâmetros, a recuperação decai, chegando próxima de 74%.

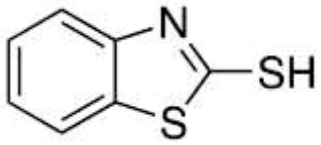
FIGURA 6. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS EFEITOS SIGNIFICANTES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS DA EPN PARA Pd (1) $SnCl_2$; (3) 2-MBT; (4) HCl.



FONTE: O autor (2020)

Os valores apresentados nesta interpretação geométrica foram obtidos realizando a média entre os valores do planejamento fatorial que apresentaram as mesmas concentrações para as variáveis do mesmo. Ao observar a estrutura química do complexante 2-MBT (Figura 7), acredita-se que a interação com os MGP em solução seja realizada pelos dois átomos de enxofre, que possuem pares de elétrons livres favoráveis a realizar ligações coordenadas com os analitos. Como os metais do grupo da platina são ácidos macios, justificam-se as fortes interações, predominantemente covalente com este complexante, que possui sítios de coordenação também de caráter macio.

FIGURA 7. ESTRUTURA QUÍMICA DO 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL (2-MBT)



FONTE: Adaptado de ZHANG (2016)

Neste experimento ainda (Experimento 14), uma maior quantidade de cloro-complexos ($[PtCl_4]^{2-}$; $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ e $[PdCl_4]^{2-}$) é gerada devido à alta concentração de HCl na solução extratora (3,0 mol L^{-1}), o que justifica o decréscimo na recuperação de Pd, que passou a ser 56,2%.

Ademais, considerando a solubilização do agente quelante 2-MBT em uma solução de DMSO e a desprotonação do grupo tiol do complexante, a utilização da maior concentração de HCl no meio extrator, causaria a protonação deste grupo tiol, o qual ocasionaria numa diminuição na pré-concentração, devido a menor interação com o analito e a espécie responsável pela complexação.

Outras interações observadas, são aquelas provenientes de espécies aniônicas ou catiônicas e as micelas do surfactante, sem a necessidade da atuação de um agente complexante como o 2-MBT. Como há a formação de espécies carregadas na SPN, pode decorrer-se interações provenientes entre estas espécies e as micelas do TX-114. Além disto, justifica-se esta baixa recuperação (experimento 14), devido a menor concentração de micelas investigada neste ensaio (menor nível do TX-114).

Constatou-se ainda a presença de interações entre as variáveis (1) e (4) (Figura 5) com um valor do efeito estimado de 6,81. A máxima concentração de HCl e, a presença de $SnCl_2$ na SPN são responsáveis pela formação de espécies como $MCl_k(SnCl_3)_l^{n-(k+l)}$ (M= Pd ou Pt), que podem interagir com as micelas provenientes do TX-114 (MOJSKI, 1979). Outra possível interação foi reportada por Da Silva e seus colaboradores (2001). Neste estudo, é apresentado a hipótese da coordenação dos cloro-complexos com as unidades do óxido de etileno pertencentes ao TX-114, não necessitando assim, a utilização de um agente quelante no processo da EPN. Sendo assim, os valores dos efeitos entre as variáveis TX-114 e HCl podem ser explicadas, devido a formação dos cloro-complexos de Pd e as interações com os sítios de coordenação no meio micelar.

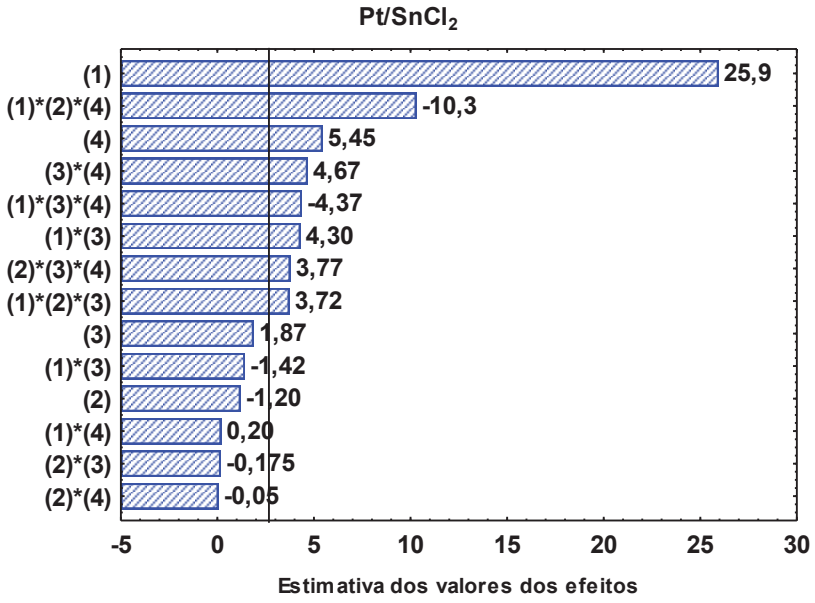
As taxas de recuperação obtidas ao comparar-se a atuação das variáveis (1) e (3) (Tabela 6), mostram que o uso de $SnCl_2$ combinado com o menor nível do 2-MBT (0,005 mol L^{-1}) gera recuperações próximas de 100%, o qual facilita a pré-concentração de Pd com a atribuição à SPN uma baixa concentração do complexante. Alguns pesquisadores relataram ainda, a hipótese de que o agente labilizante $SnCl_2$ poderia atuar como um agente complexante, tendo em vista a possibilidade de realizar uma ligação coordenada com os analitos Pd e Pt (YIN, 2017).

Aspectos importantes como a diminuição da concentração de um dos parâmetros da EPN devido a interação com uma variável ocasionar a diminuição da concentração dos analitos, ou até mesmo a exclusão de uma variável, de modo a favorecer a frequência analítica do método de determinação, não pode ser avaliada em metodologias univariadas, uma vez que investiga-se uma variável por vez.

Como um dos objetivos deste estudo é realizar uma determinação simultânea dos analitos, embora haja experimentos do planejamento fatorial com taxas de recuperação próximas a 100% para Pd, as concentrações das variáveis otimizadas devem levar em consideração as recuperações próximas de 100% também para Pt.

Para Pt, os parâmetros são estatisticamente significativos, caso estejam acima de 2,76 (95% de confiança). Os valores dos efeitos estimados para as variáveis, assim como as possíveis interações entre estes parâmetros estão descritos na Figura 8.

FIGURA 8. DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO ATRÁVES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 PARA Pt. (1) $SnCl_2$; (2) TX-114; (3) 2-MBT; (4) HCl. NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA: 2,76.



FONTE: O autor (2020)

Com o auxílio deste diagrama, observa-se que a variável $SnCl_2$ é estatisticamente significativa para a extração de Pt, devido ao seu valor estimado do efeito estar numa ordem de grandeza bem mais elevada ao comparar-se com o valor do nível de significância (2,76). Assim como para Pd, para Pt, observou-se ainda uma interação de quarta ordem entre as variáveis (1), (2), (3) e (4) com um valor do efeito de 3,38, tendo em vista que a presença de $SnCl_2$ é essencial para obter recuperações

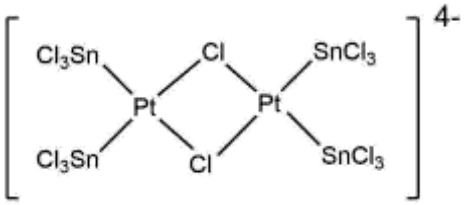
satisfatórias de Pt. Estes resultados são consistentes com outros estudos envolvendo $SnCl_2$ em soluções contendo HCl com foco na determinação dos elementos do grupo da platina (SIMITCHIEV et al., 2008; SUN et al., 2011;).

Dentre as interações mostradas na figura 7, há uma interação entre as variáveis (1), (2) e (4), correspondentes à $SnCl_2$, TX-114 e HCl, respectivamente. A formação de espécies propícias a interagirem com as micelas do surfactante (variável 2), é formada principalmente pela atuação do agente labilizante (1) aos complexos de platina e cloro (4). Além dos aspectos já mencionados neste documento, Simitchiev e seus colaboradores (2008) justificaram a atuação do $SnCl_2$ na formação de $[SnCl_3]^-$ proveniente da interação entre esta espécie e íons cloreto, conforme mostra a equação 4.

$$SnCl_{2(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons [SnCl_3]^- \qquad (4)$$

Estes estudos, mostram que $[SnCl_3]^-$ substitui um Cl^- na esfera de coordenação interna de alguns metais como Pt e Rh, favorecendo a formação de espécies com $[Pt_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$. A estrutura desta espécie está mostrada na Figura 9.

FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO COMPLEXO FORMADO $[Pt_2Cl_2(SnCl_3)_4]^4$.



FONTE: O autor (2020)

Estes complexos formados entre Pt e $[SnCl_3]^-$ são densos, de modo que a migração para a fase micelar pode ser estimulada, favorecendo a pré-concentração deste elemento. Todavia, protocolos analíticos que englobem otimização multivariada para estes analitos em amostras de água não vem sendo relatados, principalmente em estudos que contemplem investigações acerca da interação entre estas espécies, e suas influências em soluções extratoras.

Mediante o exposto, as maiores recuperações com foco na determinação simultânea de Pd e Pt, foram obtidos no experimento 10 (Tabela 6), onde utilizou-se

$SnCl_2$ e HCl em seus maiores níveis de concentrações (+) e, TX-114 e 2-MBT em seus menores níveis de concentração (-).

5.1.3.2 Estimativa dos efeitos dos parâmetros utilizando KI como agente labilizante (Estudo 2).

As recuperações de Pd e Pt atribuindo à SPN iodeto de potássio (KI) como agente labilizante, estão apresentados na Tabela 11. Considerando-se os desvios padrão relativos (RSD), e o foco em uma determinação simultânea destes analitos, as recuperações mais satisfatórias, foram alcançadas nos experimentos 10, 12 e 14. Nestes experimentos, utilizou-se o maior nível (+) para as variáveis KI e HCl e para as variáveis TX-114 e 2-MBT, variou-se entre o maior e o menor nível de acordo com as concentrações das outras variáveis. A Tabela 12, apresenta os valores dos efeitos estimados para Pd e para Pt atribuídos as variáveis e suas interações, considerando um nível de significância 95% de confiança.

É complexo estabelecer e investigar os valores dos efeitos para o analito Pd, utilizando KI como agente labilizante, devido todos os parâmetros serem considerados estatisticamente significativos, com valores acima do valor de significância para este elemento (4,0). Embora, tenha-se observado ensaios analíticos com recuperações satisfatórias para Pd, sem a atuação de KI como agente labilizante.

Observa-se que o agente labilizante KI (variável 1) é o parâmetro com maior valor estimado do efeito na extração de Pd. Além disso, é observado interações estatisticamente significativas entre as variáveis KI e HCl, com valor estimado de efeito próximo a 14,8. Isto decorre, devido a maior concentração de HCl no meio extrator, a qual proporciona uma maior possibilidade de formação de cloro complexos. Deste modo, a presença de um agente labilizante junto a SPN, minimiza as interações entre íons cloretos e sítios metálicos capazes de se coordenarem para formarem espécies inertes, diminuindo a eficiência na pré-concentração de Pd.

Entretanto, alguns experimentos do planejamento fatorial completo (3, 5, 9, 11 e 12) possibilitaram a extração de Pd com recuperações próximas a 100%. Nestes experimentos, não houve a presença de KI na solução extratora. Sendo assim, para este analito, embora o agente labilizante seja uma variável estatisticamente significativa, deve-se levar em consideração o desempenho das outras variáveis presentes no meio reacional, que estão diretamente ligadas ao desempenho do

agente labilizante. Com exceção do TX-114, justifica-se assim, as interações presentes entre as variáveis KI e 2-MBT e, KI e HCl, ambas interações estatisticamente significativas, com valores de 7,99 e 14,8, respectivamente. Outros valores estimados dos efeitos estão descritos na Tabela 12 para ambos os analitos.

TABELA 12. VALORES ESTIMADOS DOS EFEITOS PARA Pd E Pt UTILIZANDO KI COMO AGENTE LABILIZANTE. VALOR DE SIGNIFICÂNCIA Pd: 4,0; Pt: 2,5

Variáveis/Interações	Pd (4,0)	Pt (2,5)
	Valores dos efeitos estimados	
(1)	-7,64	14,4
(2)	-6,16	-5,55
(3)	-4,06	0,250
(4)	15,1	8,50
(1) *(2)	1,89	-2,97
(1) *(3)	7,99	-3,27
(1) *(4)	14,8	4,77
(2) *(4)	2,54	6,00
(3) *(4)	6,44	5,30
(1) *(2) *(3)	5,81	-1,72
(1) *(2) *(4)	1,74	-6,52
(1) *(3) *(4)	-6,36	-3,82

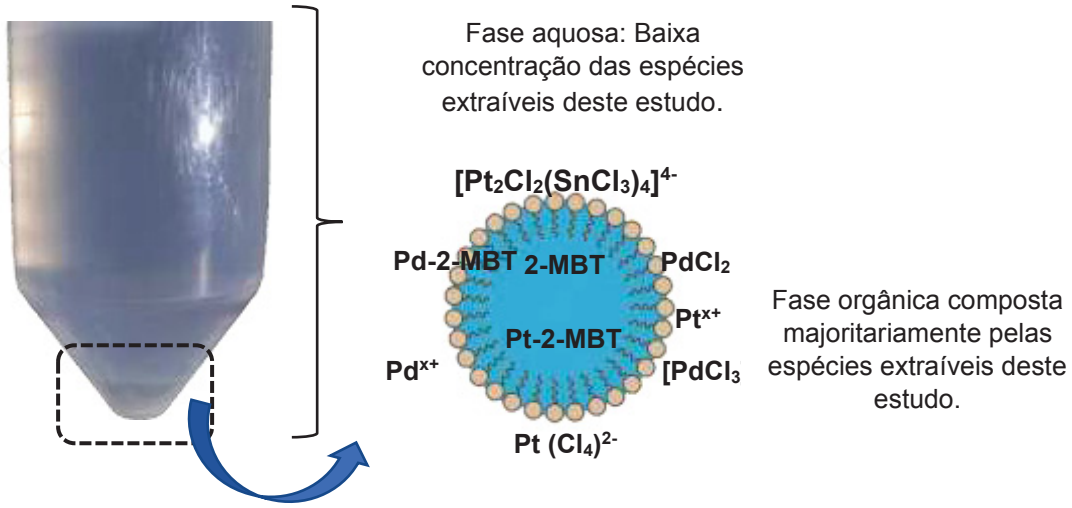
FONTE: O autor (2020)

Em oposição a estes resultados descritos, para platina foi constatado a necessidade da utilização de um agente labilizante, fato que já havia sido comprovado no estudo com $SnCl_2$. Para atingir a recuperação máxima de 92,3% para este analito, utilizou-se a maior concentração de KI, maior concentração do complexante 2-MBT, assim como a maior concentração de HCl. Na literatura, não é apresentado espécies químicas formadas entre cloro-complexos e ânions iodeto. Entretanto, sabe-se que tantas espécies aniônicas, catiônicas ou orgânicas podem ser pré-concentradas e extraídas devido as interações eletrostáticas com as micelas no meio reacional. Diante do exposto, de modo a obter uma determinação simultânea de Pd e Pt com a atuação de KI como agente labilizante na EPN, utilizou-se as maiores concentrações de KI, 2-MBT e HCl e o menor nível de TX-114.

5.1.4 Otimização da solução diluente

A investigação da influência do diluente na EPN, foi realizada desde a simples observação da miscibilidade da fase orgânica, formada na parte inferior do tubo *falcon*, até a diminuição/aumento do sinal analítico observado via ICP OES. Esta otimização ocorreu nos experimentos iniciais deste estudo e nos ensaios analíticos provenientes do planejamento fatorial. A Figura 10 apresenta uma representação do tubo *falcon*, obtida nos ensaios experimentais. Pode-se observar duas fases que são geradas após a aplicação do processo da EPN.

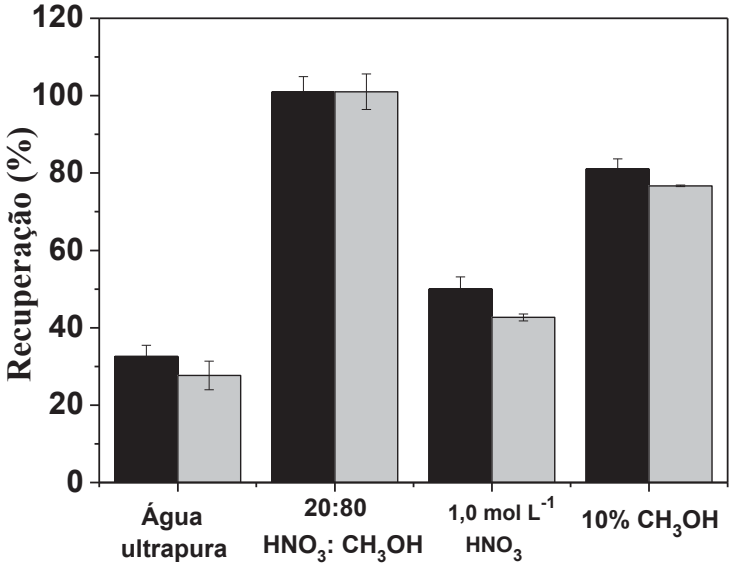
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DA FASE ORGÂNICA GERADA NA PARTE INFERIOR DO TUBO *FALCON* APÓS A EPN.



FONTE: O autor (2020)

É importante ressaltar, que esta parte do desenvolvimento do método analítico, consiste em formular uma solução que possibilite após a etapa de pré-concentração, a disponibilização de uma forma mais efetiva dos analitos em solução. A Figura 11, apresenta os efeitos da solução diluente aplicadas na fase orgânica formulada com as concentrações otimizadas para todos os parâmetros presentes no estudo.

FIGURA 11. EFEITO DO DILUENTE NA EXTRAÇÃO DE Pd e Pt; SPN COMPOSTA POR HCl 3,0 mol L^{-1}; $SnCl_2$ 0,3% mv^{-1}; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} E TX-114 3,0% vv^{-1}.



FONTE: O autor (2020)

Para a diluição da fase orgânica utilizando somente metanol concentrado, os dados espectrométricos não foram determinados devido à possível extinção do plasma do ICP OES. A utilização de solventes orgânicos, principalmente aqueles contendo altas concentrações de carbono pode desestabilizar ou até mesmo extinguir o plasma do espectrômetro.

A elevada quantidade de carbono modifica as propriedades do sistema de introdução de amostra e do plasma podendo ocasionar entupimento dos capilares e outros dispositivos, possivelmente pela geração de depósitos de carbono, além de reduzir a energia disponível para ionização e excitação das espécies analisadas, aumento do sinal de emissão de fundo e instabilidade do plasma. Isto ocorre principalmente pelo rompimento de ligações de espécies orgânicas que acabam consumindo grande quantidade de energia, podendo acarretar a extinção do plasma (FUJINO, 2000; SOUZA, 2007; SOUZA, 2015).

Foi constatado que a pré-concentração decaiu cerca de 25% ao utilizar como diluente somente uma solução CH_3OH 10% vv^{-1}, ao passo que ao acrescentar ácido nítrico a solução, a disponibilidade destes elementos, aumentou significativamente.

Além disso, realizou-se testes envolvendo a diluição da fase orgânica somente com uma solução 1,0 mol L^{-1} de HNO_3. Como o volume pré-concentrado gerado ao final do ponto nuvem, é composto em sua maioria por espécies orgânicas provenientes do complexante 2-MBT e das micelas do TX-114, a combinação com um

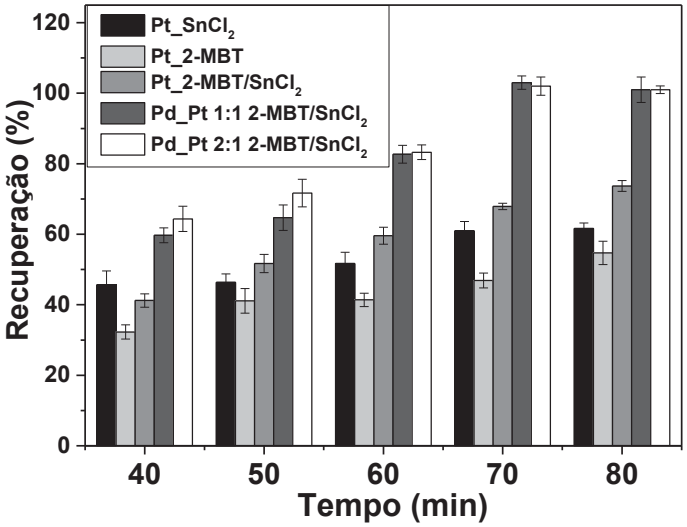
diluente de caráter orgânico, proporciona uma maximização da miscibilidade da porção formada. Assim, um diluente que contemple uma mistura entre ácido nítrico, que garantirá uma maior disponibilidade dos metais em solução e uma porção de um solvente orgânico, proporcionará uma maior solubilidade da fase orgânica.

Isto posto, foram testadas diversas soluções não contempladas na figura acima, variando a concentração de metanol e a concentração de ácido nítrico. A melhor resposta na pré-concentração de Pd e Pt, foi encontrada ao utilizar-se uma solução com proporção de 20:80, contendo 1,0 mol L^{-1} HNO_3 :10% CH_3OH vv^{-1}, com recuperações próximas a 100%, para ambos os analitos.

5.1.5 Influência da concentração de Pd na pré-concentração de Pt na SPN

A Figura 12, apresenta os resultados de recuperação que foram obtidos no estudo envolvendo diferentes concentrações de Pd e, como estas variações na concentração deste analito, modificam a pré-concentração de Pt.

FIGURA 12. INFLUÊNCIA NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pt EM SOLUÇÕES CONTENDO Pd UTILIZANDO A EPN. SPN COMPOSTA POR 3,0 MOL L^{-1} DE HCl; 0,3 % mv^{-1} $SnCl_2$; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} E 3,0% vv^{-1} TX-114.



FONTE: O autor (2020)

Pode-se observar, que ao utilizar uma solução contendo somente $SnCl_2$ na solução extratora, com a ausência de íons Pd e, de um agente complexante, as recuperações para Pt, chegam no máximo a 62%, com 80 min de reação. Um resultado muito similar a este, é observado ao utilizar somente 2-MBT (complexante) para pré-concentrar Pt, sem a utilização de $SnCl_2$, com recuperações próximas a 55%.

Estes resultados já eram esperados, uma vez que nos experimentos de otimização do método, houve um aumento significativo na pré-concentração de Pt ao atribuir a SPN um agente labilizante, como $SnCl_2$ ou até mesmo KI, devido a diminuição da inércia observada em cloro-complexos.

Simithchiev et al., realizaram um estudo para investigar a extração simultânea destes analitos em uma mesma solução. Eles observaram que quanto maior a relação massa/massa de Pd/Pt no sistema reacionário, maiores eram as recuperações encontradas para Pt. Neste estudo, a influência de Pd na pré-concentração de Pt foi amplamente satisfatória em ambas as proporções 1:1 Pd/Pt e 2:1 Pd/Pt, com ganhos de 30% na recuperação ao comparar-se com o estudo sem a utilização de íons Pd na solução. Desta forma, pode-se constatar que a eficiência na extração de Pt, pode ser maximizada ao atribuir a solução extratora uma concentração equimolar de Pd.

Mironenko et al. (2017), realizaram um estudo envolvendo compostos orgânicos e as influências do efeito sinérgico presente nos metais do grupo da platina, especificadamente com os elementos Pd e Ru. Neste trabalho, observou-se que a presença de espécies contendo Pd, aumentou a fração de sítios ativos acessíveis as espécies reacionárias, aumentando consequentemente a seletividade do método, além da influência catalítica presente nestes metais.

Neste trabalho, observou-se que nos primeiros 50 min de reação, houve uma influência na extração de Pt em relação a massa de Pd na solução extratora, com ganhos de até 20% na recuperação de Pt. Após 60 min, não houve ganhos significativos para a recuperação de Pt, conforme modificava-se a concentração de Pd na SPN. Por este motivo, para garantir uma recuperação de forma eficiente de Pt, mesmo na ausência de íons Pd, definiu-se como tempo reacional 80 min. Através deste estudo ficou evidente que a pré-concentração de Pt, poderia ocorrer com a ausência de um agente complexante na SPN, com recuperações máximas em torno de 60%, levantando a hipótese de que o $SnCl_2$ estaria atuando como um agente complexante.

5.1.6 Métodos para determinação de Pd e Pt reportados na literatura

A eficiência na extração de Pd e Pt investigadas neste estudo, foi comparada com outros métodos reportados na literatura. Há somente alguns artigos que reportam a determinação de Pd e Pt em amostras de água e, nenhum trabalho científico

abordando estudos multivariados para a determinação destes metais de forma simultânea. A Tabela 13, apresenta alguns dados comparativos entre alguns procedimentos reportados na literatura com foco na determinação de Pd e Pt. O protocolo analítico desenvolvido neste estudo mostrou-se exato, com recuperações e precisões satisfatórias (93-109% ± 2,7 %) e comparáveis a outros trabalhos mencionados em artigos científicos. Além disso, em comparação a outros métodos mencionados, a EPN possibilitou altos fatores de recuperação, baixo custo, simplicidade e viabilidade no procedimento de extração além de ser um método compatível com técnicas como ICP OES, ICP-MS, GC, HPLC, AAS.

TABELA 13. COMPRAÇÃO ENTRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMNAÇÃO DE Pd e Pt EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL.

Técnica	Amostra	Pré-concentração	Analitos	LOD (µg L^{-1})		Precisão (%)	Rec. (%)	Referência
				Pd	Pt			
ICP OES GF AAS	Material particulado de escape	Direta de sólidos	Pd, Pt, Rh	3,40	6,20	0,5-1,1	98-102	(GONÇALVES, 2008)
FI-ICP OES	Catalisador NIST 2557 e água do mar	DPTH-gel	Pd, Pt, Rh, Ir	0,50	1,40	2,7-3,1	94-105	(FORNIELES, 2016)
MIP-OES	MRCs (NRCC TORT-1, NIST 2710 SRM 210, NIES MRC-13, INCT SBF-4)	CVG com Nebulizador Ultrassônico	Au, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Zn	2,01	7,65	8-12	98-102	(MATUSIEWICZ, 2010)
ICP OES	*Brassica Napus* (Planta)	Análise direta de sólidos	Pd, Pt, Rh	0,140	0,380	0,27-3,0	-	(NISCHKAUER, 2013)
ICP OES	Água do mar, água doce, água da torneira	EPN	Pd, Pt	0,525	0,752	0,19-2,7	93-109	Este estudo

FONTE: O autor (2020)

5.1.7 Fator de Enriquecimento (FE)

O Fator de Enriquecimento (FE), também chamado de Fator de Pré-concentração foi obtido realizando cálculos envolvendo o balanço de massa entre a fase aquosa e a fase orgânica. O volume da fase coacervada, assim como o volume da fase aquosa são necessários para a obtenção do FE. A solução do surfactante otimizada (3,0% vv^{-1}) proporcionou a formação de uma fase micelar de 500 µL. Tendo em vista que o volume final da SPN foi de 50,0 mL, o fator de enriquecimento para este protocolo analítico foi de 100. Os valores de LOD do método de pré-concentração alcançaram valores de concentração de 6,0 ng L^{-1} e 8,0 ng L^{-1} para Pd e Pt, respectivamente, considerando o valor do fator de enriquecimento.

5.1.8 Aplicação do protocolo analítico desenvolvido em amostras de água

O protocolo analítico desenvolvido neste estudo para determinação de Pd e Pt foi aplicado em amostras de água em diferentes matrizes. Os resultados para estes ensaios estão mostrados na Tabela 14. Uma das vantagens deste método analítico, é proporcionar seletividade adequada para os analitos investigados, devido a atribuir a SPN um agente complexante específico para uma classe de metais. A aplicação da EPN, minimiza os efeitos causados pela matriz, devido a migração dos complexos metálicos que interagem eletrostaticamente com as micelas do surfactante para a parte inferior do tubo *falcon*, originando assim a fase orgânica.

O agente labilizante $SnCl_2$ apresenta resultados mais satisfatórios no planejamento fatorial completo ao comparar-se com KI, com valores de recuperações mais próximas de 100%, portanto, foi utilizado $SnCl_2$ em todos os estudos de determinação. Para as 4 amostras avaliadas, 3 níveis de fortificação foram utilizados, sendo, 15,0, 40,0 e 60,0 µg L^{-1}, além da análise de todas as amostras sem o processo de fortificação. Esses valores de adição foram escolhidos pois pertencem a curva de calibração, tendo em vista que são diferentes dos níveis de concentração utilizados para a preparação da mesma.

Dentre todas as amostras analisadas, a única amostra na qual encontrou-se concentrações mensuráveis de Pd e Pt, foi na amostra proveniente da água do mar, com concentração obtida de 1,74 e 1,69 µg L^{-1} para Pd e Pt, respectivamente. O

protocolo analítico mostrou-se de fácil aplicação quando otimizado, maximizando a frequência analítica, com resultados amplamente satisfatórios.

TABELA 14. RESULTADOS OBTIDOS PARA Pd E Pt UTILIZANDO A EPN (CONDIÇÃO OTIMIZADA/ESTUDO 1 – EXPERIMENTO 10) EM AMOSTRAS DE ÁGUA. SOLUÇÃO DO PONTO NUVEM COMPOSTA POR 3,0 mol L^{-1} HCl; $SnCl_2$ 0,3% mv^{-1}; 2-MBT 0,005 mol L^{-1} and 3,0% vv^{-1} TX-114.

Amostra	Elemento	Encontrado* (µg L^{-1})	Fortif. 1 (µg L^{-1})	Conc. (µg L^{-1})	Rec. (%)	Fortif. 2 (µg L^{-1})	Conc. (µg L^{1})	Rec. (%)	Fortif. 3 (µg L^{-1})	Conc. (µg L^{-1})	Rec. (%)
Água do	Pd	1,74 ± 0,48	15,0	15,8	105 ± 1	40,0	42,3	106 ± 1	60,0	62,9	105 ± 1
mar	Pt	1,69 ± 0,59		16,4	109 ± 2		42,9	107 ± 1		64,0	107 ± 1
Lago	Pd	< 0,525	15,0	15,1	100 ± 1	40,0	40,6	101 ± 1	60,0	59,9	100 ± 1
Barigui	Pt	< 0,752		15,3	101 ± 3		41,5	104 ± 1		60,5	100 ± 1
Lago	Pd	< 0,525	15,0	15,1	100 ± 1	40,0	40,8	102 ± 1	60,0	61,7	102 ± 3
São José	Pt	< 0,752		14,8	99 ± 1		41,9	104 ± 1		60,4	100 ± 1
Água de	Pd	< 0,525	15,0	14,9	100 ± 1	40,0	41,2	103 ± 1	60,0	60,1	100 ± 1
torneira	Pt	< 0,752		15,1	100 ± 1		41,1	103 ± 2		59,7	99 ± 1

*Resultados com a ausência do processo de fortificação das amostras.

FONTE: O autor (2020)

5.2 MÉTODO PARA ABERTURA DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MP)

5.2.1 Avaliação dos Parâmetros de Merito

A curva analítica foi preparada com 25 elementos, dispostos em 9 pontos de concentração, incluindo o branco. Para alguns elementos, não observou-se uma calibração satisfatória do equipamento, além da perda da linearidade para outros analitos, o que poderia dificultar a determinação simultânea.

As concentrações utilizadas para preparação da curva analítica foram 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1;5;7 e 10 mg L^{-1} (N=8), com três réplicas para cada ensaio. Não houve valores anômalos, segundo o teste de *Grubbs* para todos os elementos. A Tabela 15 apresenta os valores dos coeficientes de determinação (R^2) para todos os analitos deste estudo.

TABELA 15. COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PARA OS ANALITOS INVESTIGADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS DE MP.

Analito	R^2	Analito	R^2
Al	0,999	Mg	0,992
As	0,999	Mn	0,999
Ca	0,999	Mo	0,999
Cd	0,999	Na	0,997
Co	0,999	Ni	0,999
Cr	0,999	P	0,996
Cu	0,999	Pb	0,999
Dy	0,999	Pr	0,999
Er	0,999	Sn	0,999
Eu	0,999	Tb	0,999
Fe	0,999	Ti	0,999
K	0,998	V	0,999
Zn	0,998		

FONTE: O autor (2020)

Bons coeficientes de determinação foram obtidos tendo em vista que os valores deram superiores à 0,990. Da mesma forma pela qual foram calculados os

limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) para o protocolo analítico que envolveu a determinação de Pd e Pt, para os analitos investigados no método de abertura das amostras de MP procedeu-se da mesma forma, utilizando as equações propostas por Thomsen e colaboradores (2000). Uma vez que os valores de concentração encontrados nas amostras são apresentados em massa/m³, os valores de LOD e LOQ para todos os analitos seguirão às unidades de concentração mencionadas (Tabela 16).

TABELA 16. LIMITES DE DETECÇÃO E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO PARA OS ANALITOS INVESTIGADOS NO PROCESSO DE ABERTURA DAS AMOSTRAS DE MP COLETADAS EM MILÁN E GOBERNACIÓN.

Analito	LOD (ng m^{-3}) Milán	LOQ (ng m^{-3}) Milán	LOD (ng m^{-3}) Gobernación	LOQ (ng m^{-3}) Gobernación
Al	0,0121	0,0390	0,628	2,09
As	44,2	147	2361	7870
Ca	3,73	12,4	199	665
Cd	0,680	2,27	36,4	121
Co	0,491	1,64	26,2	87,5
Cr	6,01	20,0	321	1070
Cu	15,6	52,0	834	2779
Dy	2,11	7,03	113	376
Er	1,48	4,93	79,1	264
Eu	1,18	3,93	63,0	210
Fe	12,7	42,3	678	2261
K	2,46	8,21	132	439
Mg	5,17	17,2	276	921
Mn	1,58	5,26	84,3	281
Mo	12,5	41,8	670	2234
Na	1,59	5,31	85,1	284
Ni	2,29	7,62	122	407
P	3,90	13,0	209	695
Pb	2,15	7,18	115	384
Pr	0,68	2,26	36,3	121
Sn	13,5	45,1	724	2413
Tb	4,82	16,1	258	859
Ti	3,68	12,3	197	656
V	0,42	1,39	22,2	74,1
Zn	22,8	76,1	1220	4068

FONTE: O autor (2020)

Tendo em vista que a amostragem foi realizada de forma diferente para as amostras, sendo Gobernación coletadas com baixo volume (volume std 24 m³) e Milán alto volume (volume std 1283 m³), justificam-se os LOD e LOQ relativamente menores

para equipamentos de baixa vazão, diminuindo a sensibilidade do método de determinação.

Ahmed e colaboradores (2016), realizaram a determinação de metais traço em material particulado com diâmetro aerodinâmico de 2,5 micrômetros. Estes pesquisadores apresentaram valores de LOD e LOQ em concentrações expressas µg m^{-3}, relativamente mais altas do que os limites que foram obtidos para o método de preparo de amostras proposto neste trabalho. No estudo destes pesquisadores, obteve-se para Al, Fe, Zn LOD's de 7,0; 8,9 e 5,5 µg m^{-3}, respectivamente, ao passo que o protocolo analítico desenvolvido neste estudo, apresentou valores de 0,628; 678,4 e 1220 ng m^{-3} para os mesmos analitos, respectivamente.

Para amostras de MP_{10}, Alonso Rodrigues et al. (2007), relataram limites de detecção compatíveis com o método de preparo das amostras de MP. Para Ca, Co, Fe, Mg, Na, Ni e V, o protocolo analítico desenvolvido neste trabalho apresentou valores de LOD mais sensíveis ao método proposto por estes pesquisadores. Para Mn, o LOD foi exatamente o mesmo, e para os elementos Cd, Cr, Cu, Pb e Zn os limites ficaram superiores.

É importante mencionar ainda, que o protocolo analítico desenvolvido neste estudo, apresentou limites de detecção abaixo dos valores críticos previsto de concentração em ar atmosférico, *pelo Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible* (2017) para Ni (MP_{10} e $MP_{2.5}$), Pb (MP_{10} e $MP_{2.5}$) e Cd (PM_{10}), indicando o uso deste método em estudos de investigação da contaminação do ar atmosférico.

5.2.2 Material de Referência Certificado (MRC)

A Tabela 17 apresenta os valores certificados para os materiais NIST1633b e BCR176 e os valores obtidos utilizando a metodologia empregada no preparo das amostras de MP por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada a técnica do ultrassom.

Os resultados obtidos para todos os analitos foram concordantes com os valores de referência para as duas amostras certificadas, sendo que o erro relativo máximo foi de 15%, com exceção para Al (20%) e Fe (23%).

Tendo em vista a presença de elementos com concentrações distintas, processos de diluição foram empregados. A precisão do protocolo analítico desenvolvido, mostrou-se boa uma vez que baixos desvios foram obtidos, tendo em

vista a complexidade associada a matriz, além da utilização de reagentes inorgânicos, suscetíveis a contaminações elementares.

TABELA 17. CONCENTRAÇÕES (mg kg^{-1}) OBTIDAS PARA OS ANALITOS EM MRC (NIST1633b E BCR176R) APLICANDO O MÉTODO COMBINANDO MICRO-ONDAS E ULTRASSOM PARA O PROCESSO DE DIGESTÃO ÁCIDA (n=3)

Analito	NIST1633b	Obtido	Rec.(%)	BCR176R	Obtido	Rec.(%)
Al	15,05 ± 0,27	18,02 ± 1,8	120	54 ± 5	59 ± 4	109
As	136,2 ± 2,6	139,2 ± 4,3	102	226 ± 19	224 ± 9	99
Ca	1,51 ± 0,06	1,62 ± 0,14	107	-	-	-
Cd	0,784 ± 0,006	0,802 ± 0,095	98	-	-	-
Co	-	-	-	26,7 ± 1,6	29,5 ± 2,2	98
Cr	198,2 ± 4,7	178 ± 4,1	90	810 ± 70	893 ± 48	110
Cu	112,8 ± 2,6	107,5 ± 1,9	95	1050 ± 70	1125 ± 56	107
Fe	7,78 ± 0,23	9,58 ± 0,75	123	13100 ± 500	14877 ± 332	114
K	1,95 ± 0,03	2,18 ± 0,025	112	-	-	-
Mg	0,482 ± 0,008	0,445 ± 0,074	92	-	-	-
Mn	131,8 ± 1,7	144,8 ± 1,3	110	-	-	-
Na	0,201 ± 0,003	0,231 ± 0,204	115	-	-	-
Ni	120,6 ± 1,8	112,3 ± 0,9	93	117 ± 6	106 ± 3	91
Pb	68,2 ± 1,1	72,6 ± 3,9	94	5000 ± 500	4619 ± 455	92
Ti	0,791 ± 0,014	0,709 ± 0,078	90	-	-	-
V	295,7 ± 3,6	292,2 ± 8,6	99	-	-	-
Zn	-	-	-	16800 ± 400	18265 ± 502	109

FONTE: O autor (2020)

- Valores não determinados ou não certificados.

Para alguns elementos, dentre estes Al, Fe, Na, as recuperações ficaram próximas de 120%, para o MRC NIST SRM 1633b. Para o MRC BCR 176R, os valores de recuperação não ultrapassaram 114%, até mesmo para Al (que apresentou 120% de recuperação para NIST 1633b) a recuperação foi de 109%. O mesmo foi observado para Fe em ambos os materiais, com recuperações acima de 110%. Esta comparação entre as taxas de recuperação, sugere que pode haver alguma contaminação durante o preparo desta amostra.

Deve-se levar em consideração ainda interferências do tipo espectrais. A presença de linhas atômicas e iônicas muito intensas no ICP OES pode ocasionar erros indesejáveis como a presença de elementos que podem co-existir com o analito de interesse. Sabe-se que, um ou mais elementos presentes na matriz podem emitir radiação com comprimentos de onda muito próximos, e desta maneira uma linha pode se sobrepor parcial, ou totalmente a outra. De modo a ocasionar menos influência, a radiação de fundo, pode ocorrer quando há a presença de linhas atômicas e iônicas muito intensas que são alargadas devido a alta concentração dos elementos presentes na amostra. A emissão de bandas moleculares do NO, OH e N_2 e Ar (utilizado no plasma), também contribuem significativamente para o aparecimento da radiação de fundo, principalmente para linhas de emissão entre 175 e 474 nm (LARREA-MARIN et al., 2010; SCHIAVO et al., 2009)

Para As, Cd, Co, V, Ni, Pb, Cu e Mg, as taxas de recuperação obtidas foram amplamente satisfatórias, principalmente para As, Cd e V, que apresentaram recuperações muito próximas de 100%.

5.2.3 Processos de fortificação *(spikes)* nas amostras de MP

A Tabela 18, apresenta os valores de recuperação e o desvio padrão relativo (RSD) que foram obtidos para todos os analitos em três níveis de concentração.

TABELA 18. RECUPERAÇÕES OBTIDAS NA ETAPA DE ENRIQUECIMENTO DA AMOSTRA DE MP (GOB10) (n=3)

Analito	Fort.1 – 400 µg L^{-1} Rec. ± RSD (%)	Fort. 2 – 3,0 mg L^{-1} Rec. ± RSD (%)	Fort. 2 – 8,0 mg L^{-1} Rec. ± RSD (%)
Al	117 ± 4	122 ± 5	119 ± 2
As	96 ± 4	103 ± 2	99 ± 5
Ca	110 ± 2	114 ± 6	114 ± 4
Cd	104 ± 6	112 ± 5	103 ± 5
Co	90 ± 2	87 ± 1	90 ± 5
Cr	102 ± 3	108 ± 4	106 ± 2
Cu	106 ± 1	105 ± 3	107 ± 4
Dy	99 ± 6	98 ± 5	99 ± 3
Er	105 ± 5	104 ± 4	104 ± 5
Eu	102 ± 5	99 ± 4	96 ± 4
Fe	109 ± 4	112 ± 4	112 ± 4
K	105 ± 1	102 ± 2	107 ± 1
Mg	115 ± 6	114 ± 5	113 ± 5
Mn	114 ± 5	113 ± 5	116 ± 3
Mo	86 ± 1	82 ± 4	84 ± 4
Na	109 ± 2	109 ± 3	112 ± 8
Ni	100 ± 4	101 ± 7	103 ± 7
P	105 ± 4	105 ± 3	106 ± 4
Pb	88 ± 2	89 ± 5	91 ± 1
Pr	82 ± 1	81 ± 2	83 ± 4
Sn	106 ± 1	108 ± 2	103 ± 5
Tb	93 ± 2	96 ± 6	100 ± 2
Ti	105 ± 3	104 ± 5	109 ± 5
V	99 ± 5	100 ± 2	99 ± 2
Zn	101 ± 1	103 ± 5	103 ± 4

FONTE: O autor (2020)

Como mencionado, para alguns analitos foi necessário a utilização de processos de enriquecimento da amostra, devido a inexistência destes elementos nos MRC ou até mesmo por apresentarem valores não certificados. Estes ensaios laboratoriais, contribuíram de forma significativa para investigar a exatidão e precisão do método de determinação. Os valores de recuperação que foram encontrados para todos os analitos mostraram-se amplamente satisfatórios, estando dentro da faixa requerida para os objetivos deste método. Os valores de RSD ficaram entre 1 e 8%, não ultrapassando os critérios de aceitação sendo ≤ 10% para os níveis de concentração investigados. (CE, 2002). Para alguns analitos, a recuperação ficou acima de 110%, neste grupo inclui-se Al, Mn, Ca, Mg. Estas taxas de recuperação que obtidas, podem ser justificadas por possíveis interferentes presentes na matriz do MP, interferência espectral, ou até mesmo devido a concentração destes elementos na amostra ser relativamente elevada. A recuperação média de Al foi de 119%, o que

pode ser justificado pela alta concentração deste elemento na amostra, ou até mesmo por algum processo de contaminação, tendo em vista a abundância deste elemento na crosta terrestre.

5.2.4 Determinação multielementar das amostras de MP

A metodologia proposta neste estudo foi aplicada as amostras digeridas de MP. As amostras são provenientes de três estações de coleta, localizada na cidade de Manizales, conforme descrito na seção 4.4.1. A Tabela 19 apresenta os valores de concentração calculados a partir da vazão e do volume de amostragem expressos em massa em relação a 1 m³.

TABELA 19. CONCENTRAÇÕES EXPRESSAS EM ng m^{-3} PARA AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO.

Analito	GOB 10	GOB 2.5	MIL 10
Al	3408	2582	56
As	<LOD	<LOD	<LOD
Ca	2094	3587	47
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	1
Cr	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	<LOD	<LOD	<LOD
Dy	<LOD	<LOD	<LOD
Er	<LOD	<LOD	<LOD
Eu	<LOD	<LOD	<LOD
Fe	<LOD	<LOD	<LOD
K	479	512	7
Mg	1026	1393	27
Mn	<LOD	<LOD	<LOD
Mo	<LOD	<LOD	<LOD
Na	6475	5647	124
Ni	<LOD	<LOD	<LOD
P	286	1167	6
Pb	<LOD	<LOD	20
Pr	<LOD	<LOD	<LOD
Sn	<LOD	<LOD	1
Tb	<LOD	<LOD	<LOD
Ti	<LOD	<LOD	<LOD
V	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	<LOD	<LOD	<LOD

FONTE: O autor (2020)

Para muitos analitos, as concentrações obtidas ficaram abaixo do LOD instrumental. É válido ressaltar, que estes valores foram calculados considerando o volume padrão para cada método de amostragem, sendo que equipamentos de baixo volume, proporcionam LOD relativamente maiores do que equipamento com amostragem em alto volume. A amostra proveniente da estação de amostragem Milán (MIL10) foi a única que apresentou um valor de concentração para o elemento Pb (20 ng m^{-3}). Além disso, há um aumento na concentração para alguns elementos, dentre eles, P, K, Ca e Al, ao realizar um comparativo entre as duas estações de amostragem. Sendo que, as amostras proveniente de Gobernación, apresentaram valores bem superiores aqueles observados para Milán.

Limbeck e colaboradores (2012), também realizaram análises de amostras de MP e obtiveram valores de concentração para alguns analitos muito similares com aquelas encontradas neste estudo. Para alguns elementos, assim como no referido trabalho, às concentrações para Ni e Cr ficaram abaixo do limite de detecção instrumental. Ao comparar a concentração em função do volume padronizado (m^3) para os elementos que apresentaram concentrações acima do limite de detecção, observa-se que estes valores estão abaixo da concentração total do MP (Tabela 4), que é em torno de 20 µg m^{-3}.

Recentemente, um grupo de pesquisadores investigou a composição de amostras de $MP_{2.5}$ em estudos *in vitro*, e constataram o desenvolvimento de inúmeras doenças, principalmente em processos envolvendo infecções patológicas, danos ao DNA humano e a causa para a apoptose. É visto ainda, que os metais presentes em $MP_{2.5}$ contribuem significativamente para efeitos oxidativos que ocorrem em sistemas biológicos. Eles relatam ainda, que metais presentes em amostras de MP podem promover reações de *Fenton* através do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas que são reativos com biomoléculas presentes nas células. Eles concluem afirmando que a composição do MP2.5 em estudos *in vitro*, mostrou severos efeitos no ambiente celular do coração, pulmão, fígado e rim (RIBEIRO, 2020).

O *Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible* (Colômbia) apresenta na Resolução 2254 de 01 de novembro de 2017, normas para qualidade do ar atmosférico que engloba alguns metais como chumbo (Pb), cádmio (Cd) e níquel (Ni), com níveis máximos permitidos para estes contaminantes estabelecidos em 0,5, 0,005 e 0,180 µg m^{-3}, respectivamente. Para Cd e Ni as concentrações obtidas neste estudo

ficaram abaixo dos limites de detecção. Para Pb, a concentração de 20 ng m^{-3} ficou 25 vezes menor do que a concentração legislada por este órgão.

5.2.5 Aplicação da EPN otimizada em amostras de MP

Após o processo de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, combinada a técnica de ultrassom, as amostras de MP foram submetidas ao protocolo analítico envolvendo a Extração em ponto nuvem. Tendo em vista que foram obtidos os valores de LOD e LOQ para Pd e Pt, calculou-se os valores destes limites considerando o volume padronizado para cada método de amostragem das amostras de MP. A Tabela 20, mostra os valores para os limites de detecção e quantificação para Pd e Pt

TABELA 20. LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) CONSIDERANDO O VOLUME (*Standard)* PARA O MÉTODO DE PREPARO DAS AMOSTRAS DE MP.

	Milán		Gobernación	
Analitos	LOD (pg m^{-3})	LOQ (pg m^{-3})	LOD (pg m^{-3})	LOQ (pg m^{-3})
Pd	1,43	4,77	76,6	255
Pt	2,05	6,82	110	364

FONTE: O autor (2020)

Os valores obtidos para LOD e LOQ para Pd e Pt para Gobernación, são significativamente maiores do que aqueles observados para a estação de amostragem de Milán, tendo em vista às amostras GOB10 e GOB2.5 serem amostradas utilizando um equipamento de baixa vazão, o que proporciona limites de detecção e quantificação relativamente maiores, diminuindo a sensibilidade do método. Petrucci et al. (2000) realizaram um estudo com o intuito de determinar Pd e Pt em amostras de material particulado atmosférico utilizando ICP-MS. Os limites de detecção obtido por estes pesquisadores, foram muito próximo aqueles apresentados neste trabalho, com valores de 1,0 e 0,5 pg m^{-3} para Pd e Pt, respectivamente. Neste caso, a detectabilidade do ICP-MS é relativamente maior do que a do ICP OES, que realiza a determinação de analitos com concentrações em µg L^{-1}. Deste modo, a estratégia da EPN proporcionar limites de detecção próximos a uma técnica mais sensível, como o ICP-MS.

É válido ressaltar que a aplicação deste método utilizando otimização multivariada às amostras de MP acontece de forma pioneira, demonstrando taxas satisfatórias de recuperação para ambos os analitos. A Tabela 21 apresenta os resultados de concentração obtidos para Pd e Pt nas amostras de MP.

TABELA 21. RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO PARA Pd E Pt OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE MP DIGERIDAS E EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM.

Amostra	Analitos	
	Pd (ng m^{-3}) ± RSD	Pt (ng m^{-3}) ± RSD
GOB 10	<LOD	1,78 ± 0,01
GOB 2.5	<LOD	8,49 ± 0,27
MIL 10	2,48 ± 0,14	<LOD

FONTE: O autor (2020)

Estes resultados mostram que a interação de Pd e Pt ocorre preferencialmente com MP com menor diâmetro aerodinâmico ($MP_{2.5}$), ao comparar-se os valores de concentração para Pd entre as amostras de Gobernacion GOB10 e GOB2.5. A concentração para a amostra GOB2.5 é cerca de 5 vezes maior do que a concentração obtida para GOB 10. A platina possui um raio atômico de 175 pm, relativamente maior do que o raio atômico de outros cátions metálicos (Fe, Cu, Mg, Pd, dentre outros), o que proporciona uma maior superfície de contato, de modo a interagir mais facilmente com partículas com menor diâmetro aerodinâmico ($MP_{2.5}$) (AMERICAN ELEMENTS, 2020).

A amostra MIL 10, não apresentou valores significativos para Pt, estando abaixo do limite de detecção do protocolo analítico desenvolvido. É válido ressaltar que as estações de amostragem estão cerca de 5 km de distância uma da outra, o que pode justificar a diferença nas concentrações encontradas para estes analitos. Situações como a localização das estações de amostragem, principalmente por possuírem complexos industriais, ou maior tráfico de carros podem vir a influenciar a concentração destes analitos. Além disso, como mencionado neste documento, Pd e Pt fazem parte da composição de catalisadores automotivos, e que devido a processos de combustão que ocorrem no interior dos veículos, podem ser lançados a troposfera, contribuindo para sua contaminação.

Bocca e colaboradores (2006), também realizaram um estudo acerca da concentração de Pt em amostras de MP_{10}. As concentrações para este analito variaram entre 3,8 a 863,1 pg m^{-3}. Neste estudo, para GOB10, a concentração obtida

foi de 1,78 ng m^{-3} relativamente próxima a concentração máxima obtida no trabalho desenvolvido por estes pesquisadores. Atividades antrópicas, contribuem significativamente para o aumento da concentração de Pt no ar atmosférico, principalmente ligados ao tráfico exacerbado de veículos, além de processos ambientais, dentre eles a erosão e atividades vulcânicas.

Ao comparar-se as concentrações para Pd em alguma amostras, observou-se que para as amostras de GOB10 e GOB2.5, os valores estavam abaixo dos limites de detecção. A amostra MIL10 apresentou uma concentração bem acima do LOD (1,42 ng m^{-3}), mostrando que pode ocorrer algum processo ambiental, ou de caráter químico, que maximize a concentração deste analito.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O protocolo analítico para determinação simultânea de Pd e Pt desenvolvido neste estudo, utilizando a Extração em Ponto Nuvem (EPN) associada ao desempenho dos agentes labilizantes, proporcionou resultados promissores e confiáveis a fim de serem aplicados em amostras de água. Um dos principais pontos positivos neste trabalho, foi a redução na utilização de solventes tóxicos, prejudiciais à saúde e que contribuem para a contaminação ambiental.

Ao comparar-se com outros métodos analíticos de determinação de Pd e Pt, o método analítico proposto apresentou baixos limites de detecção, além de exatidão e precisão amplamente satisfatórias para ambos os analitos. Com a obtenção do fator de enriquecimento 100, o método pode ser aplicado em estudos que desejam investigar a concentração de Pd e Pt.

Considerando as interações de quarta ordem obtidas para Pd e Pt, ao atribuir-se a SPN $SnCl_2$, foi constatado diferentes espécies formadas na solução extratora que podem vir a interagir com as micelas do surfactante não iônico utilizado. A utilização da otimização multivariada, possibilitou recuperações próximas de 100% para ambos os analitos. O processo de otimização ainda possibilitou salientar que é possível reduzir ou até mesmo em alguns estudos, excluir a utilização de um dos parâmetros que compõe a EPN. O protocolo analítico proposto neste projeto, pode ser aplicado em amostras de água com altas recuperações, ótima seletividade, além do emprego de alguns princípios da química verde.

A combinação para o preparo de amostras de MP, que envolve o uso da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas combinada a técnica de ultrassom, apresentou resultados promissores, principalmente na investigação das amostras de MRC com recuperações entre 90 e 123%. Para aqueles analitos que não apresentaram valores certificados, ou até mesmo por não comporem a amostra de referência, processos de enriquecimento das amostras digeridas foram realizados, em três níveis de fortificação, com recuperações entre 81 e 122%.

O uso do ultrassom, antes do processo de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, promoveu ganhos significativos no processo de abertura das amostras, principalmente por aumentar a superfície de contato entre o particulado e os ácidos utilizados neste processo, devido ao desprendimento do MP dos filtros.

De forma pioneira, aplicou se o método de pré-concentração de Pd e Pt nas amostras de água e MP obtendo concentrações relativamente acima do que outros estudos desenvolvidos com foco na determinação destes elementos. A estratégia da pré-concentração, por intermédio do fator de pré-concentração, maximiza os valores de concentração, além de diminuir os limites de detecção e quantificação, aumentando a sensibilidade do protocolo analítico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N. et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. **Jornal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 17-38, 2019.

AFKHAMI, Abbas; MADRAKIAN, Tayyebeh; SIAMPOUR, Hajar. Cloud point extraction spectrophotometric determination of trace quantities of bismuth in urine. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 17, n. 4, p. 797-802, 2006.

AHMED, Manan; GUO, Xinxin; ZHAO, Xing-Min. Determination and analysis of trace metals and surfactant in air particulate matter during biomass burning haze episode in Malaysia. **Atmospheric environment,** v. 141, p. 219-229, 2016.

ALTUNAY, Nail; GÜRKAN, Ramazan. Separation/preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS. **Talanta,** v. 159, p. 344-355, 2016.

ALONSO-RODRÍGUEZ, Elia et al. Use of chelating solvent-based pressurized liquid extraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for trace element determination in atmospheric particulate matter. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry,** v. 22, n. 9, p. 1089-1096, 2007.

AMERICAN ELEMENTS. Disponível em: <https://www.americanelements.com/platinum-palladium-alloy> Acesso em: 12 Jan 2020.

ARNON, Tehila Asheri; EZRA, Shai; FISHBAIN, Barak. Water characterization and early contamination detection in highly varying stochastic background water, based on Machine Learning methodology for processing real-time UV-Spectrophotometry. **Water research,** v. 155, p. 333-342, 2019.

BAIRD, C.. **Química ambiental**. 2. ed. Artmed Bookmam, Porto Alegre. 2002. p 622.

BERNARDO, Cristiany Oliveira; ASCHERI, José Luis Ramírez; DE CARVALHO, Carlos Wanderlei Piler. Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos. Ciência Rural, v. 46, n. 4, p. 739-746, 2016.

BE ZERRA, Marcos A.; BRUNS, Roy E.; FERREIRA, Sergio LC. Statistical design-principal component analysis optimization of a multiple response procedure using cloud point extraction and simultaneous determination of metals by ICP OES. **Analytica Chimica Acta,** v. 580, n. 2, p. 251-257, 2006.

BIATA, N. Raphael et al. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction forpreconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samplesprior to ICP-OES determination**. Journal of Food Composition and Analysis,** v. 76, p. 14-21, 2019.

BILAL, Muhammad et al. Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles. **Journal of industrial and engineering chemistry,** v. 40, p. 137-144, 2016.

BHARDWAJ, Deepesh et al. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. **Journal of hazardous materials,** v. 227, p. 292-300, 2012

BOCCA, Beatrice et al. Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. **Science of the Total Environment,** v. 358, n. 1-3, p. 255-264, 2006.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Brasília, DF, 12 dez 2011. Disponível em: <http: //http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html?mobile>. Acesso em: 06 Jan. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC n. 166, 24 de julho de 2017. Dispõe sobre validação de métodos analíticos **Ministério da Saúde.** Brasília, DF, 24 julho de 2001. Disponível em <http: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>. Acesso em: 02 Fev 2019

CAO, Xi-ning et al. Urban fine particulate matter exposure causes male reproductive injury through destroying blood-testis barrier (BTB) integrity. **Toxicology letter**s, v. 266, p. 1-12, 2017.

CASTOR, José Martín Rosas et al. An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry. **Food chemistry,** v. 204, p. 475-482, 2016.

CHAPPUY, M. et al. Determination of platinum traces contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud point extraction**. Journal of hazardous materials,** v. 176, n. 1-3, p. 207-212, 2010.

COMISSÃO EUROPEIA. **Air Quality – Existing Legislation**. Disponível em: < https://ec.europa.eu/environment/air/quality/existing_leg.htm>. Acesso em: 9 Jan 2020.

COMISSÃO EUROPEIA. **Diretiva 96/23/CE (2002/657/CE).** Disponível em: <https://eurex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002D0657&from=pt>. Acesso em 12 Jan 2020.

CONAMA, **Resolução. 03/90 de 28/06/90.** b) Conforme a Resolução CONAMA 03/90, os padrões primários (médias horárias) são: CO: 35 ppm. O, v. 3, p. 80 - Acesso em: 20 abril. 2018.

CONAMA, **Resolução 491 de 19/11/2018.** Revoga CONAMA 03/90 – Padrões de Qualidade do Ar. Acesso em: 30 Jan 2020.

COSTA, C.R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, Bruno Elias dos Santos et al. **Extração seletiva por ponto nuvem para pré-concentração e especiação de arsênio inorgânico em matriz alimentícia empregando espectrometria de absorção atômica eletrotérmica em forno de grafite**.103f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

DA SILVA, Marcia Andreia Mesquita; FRESCURA, Vera Lucia Azzolin; CURTIUS, Adilson Jose. Determination of noble metals in biological samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, following cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 56, n. 10, p. 1941-1949, 2001.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher. Ed.1,2011.

DANE, *Colombia Estadisticas*. Disponível em <https://www.dane.gov.co/>. Acesso em: 27 dez. 2019.

DOS ANJOS, Vanessa E.; ABATE, Gilberto; GRASSI, Marco T. Determination of labile species of As (V), Ba, Cd, Co, Cr (III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V (V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Analytical and bioanalytical chemistr**y, v. 409, n. 7, p. 1963-1972, 2017.

DZAH, Courage Sedem et al. The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review. **Food Bioscience**, p. 100547, 2020.

EDWARDS R.I.; W.A.M. Riele; G.J. Bernfield Gmelin. **Handbook of Inorganic Chemistry.** 68 (1986) 1-23.

FORNIELES, A. Calvo et al. Simultaneous determination of traces of Pt, Pd, and Ir by SPE-ICP-OES. Test for chemical vapor generation. **Microchemical Journal,** v. 124, p. 82-89, 2016.

FRIZZARIN, Rejane M. et al. On-line lab-in-syringe cloud point extraction for the spectrophotometric determination of antimony. Talanta, v. 148, p. 694-699, 2016.

FUZZI, Sandro et al. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 15, n. 14, p. 8217-8299, 2015.

FUJINO, O.; Umetani Shigeo; Ueno, Eiji; Shigeta Kazunori; Matsuda Takashi, Determination of uranium and thorium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction separation into diisobutyl ketone, **Analytica Chimica Acta,** 420 (2000) 65–71.

GAO, Shenghui et al. Spatial statistics of atmospheric particulate matter in China. **Atmospheric Environment**, v. 134, p. 162-167, 2016.

GHORBANI, Y. A.; et al. Cloud Point Extraction of Palladium as Chelate with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Using Triton X-114 Prior to Determination in Real Samples by ETAAS. **Journal of Petroleum Science and Technology,** v.2, p. 50-54, 2012.

GÓMEZ, Darío R. et al. Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, n. 12, p. 1162-1168, 2005.

GONCALVES, Antonio; DOMÍNGUEZ, José R.; ALVARADO, José. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. Talanta, v. 75, n. 2, p. 523-527, 2008.

HANQ, Quan et al. Determination of Ultra-trace Rhodium in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction Using 2-(5-Iodo-2-Pyridylazo)-5-Dimethylaminoaniline as a Chelating Agent. **Molecules,** v. 22, p. 1-9, 2017.

ILANDER, Aki; VÄISÄNEN, Ari. An ultrasound-assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 602, n. 2, p. 195-201, 2007.

KHAN, Mustafa et al. Application of ultrasonically modified cloud point extraction method for simultaneous enrichment of cadmium and lead in sera of different types of gallstone patients. **Ultrasonics sonochemistry,** v. 39, p. 313-320, 2017.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementa**r. São Paulo: EditSBQ-Sociedade Brasileira de Química, p. 572, 2016.

LIU, Xinlei et al. Incorporating bioaccessibility into health risk assessment of heavy metals in particulate matter originated from different sources of atmospheric pollution. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 113113, 2019.

KASA, Nursu Aylin et al. Determination of cadmium at trace levels in parsley samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with cloud point extraction. **Measurement,** v. 147, p. 106841, 2019.

KHANI, R.; SHEYKHI, R.; BAGHERZADE, G. An environmentally friendly method based on micro-cloud point extraction for determination of trace amount of quercetin in food and fruit juice samples. **Food chemistry,** v. 293, p. 220-225, 2019.

KORN, Maria das Graças et al. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. **Talanta,** v. 69, n. 1, p. 16-24, 2006.

LARREA-MARIN, M.T.; POMARES-ALFONSO, M.S.; GOMES-JUARISTI, M.; SANCHEZ-MUNIZ, F.J. Validation of an ICP-OES method for macro and trace element determination in Laminaria and Porphyra seaweeds from four different countries. **J. Food Composition and Analysis.,** v.23, p. 814-829, 2010.

LIANG, P.; LI, J.; YANG, X.; Clound point extraction preconcentration of trace cádmium as 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone complex and determination by flame atomic absoption spectrometry. **Microchimica Acta,** v. 152, p. 47-51, 2005.

LIU, Yingjie; HU, Bin; JIANG, Zucheng. On-line cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the speciation of inorganic antimony in environmental and biological samples. **Analytica Chimica Acta,** v. 576, n. 2, p. 207-214, 2006.

LIMBECK, Andreas et al. Determination of water soluble trace metals in airborne particulate matter using a dynamic extraction procedure with on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometric detection. **Analytica chimica acta,** v. 750, p. 111-119, 2012.

MANZOORI, Jamshid L.; KARIM-NEZHAD, Ghasem. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination. **Analytica Chimica Acta,** v. 521, n. 2, p. 173-177, 2004.

MARANHÃO, Tatiane de A. et al. Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption

spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: AtomicSpectroscopy,** v. 60, n. 5, p. 667-672, 2005.

MATUSIEWICZ, Henryk; Slachcinski, Mariusz. Method development for simultaneous determination of transition (Au, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave-induced plasma spectrometry using ultrasonic micronebulizer dual capillary sample introduction system. **Spectroscopy Letters,** v. 43, n. 3, p. 172-182, 2010.

MARANHÃO, Tatiane de Andrade et al. **Determinação de Cd e Pb em urina e sangue por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite após extração no ponto nuvem com otimização multivariada: Aplicação em trabalhadores de uma fundição**. 86f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MOLDOVAN, Mariella; GÓMEZ, M. Milagros; PALACIOS, M. Antonia. Determination of platinum, rhodium and palladium in exhaust fumes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry,** v. 14, n. 8, p. 1163-1169, 1999.

MOJSKI, M. Extraction of platinum metals from hydrochloric acid medium with triphenylphosphine solution in 1, 2-dichloroethane. **Talanta,** v. 27, n. 1, p. 7-10, 1980.

MRMOŠANIN, Jelena M. et al. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. **Journal of Food Composition and Analysis,** v.67, p. 163-171, 2018.

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Bogotá, 2017. Disponível em: https://www.minambiente.gov.co/.

MIRONENKO, Roman M. et al. Liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde over Pd-Ru/C catalysts: Synergistic effect between supported metals. **Catalysis Today,** v. 279, p. 2-9, 2017.

NEHER, B. D. et al., Nutritional analysis of Spiruilina dietary supplements: Optimization procedure of ultrasound-assisted digestion for multielemental determination. **Food Chemistry,** v. 257, p. 295-301, 2018

NOSKO, Oleksii; OLOFSSON, Ulf. Quantification of ultrafine airborne particulate matter generated by the wear of car brake materials. **Wear,** v. 374, p. 92-96, 2017.

NOVAES, Cleber Galvão et al. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical journal,** v. 128, p. 331-346, 2016.

NYIRI, Agnes et al. Particulate matter air pollution in Europe in a +2 °C warming world. **Atmospheric Environment**, v. 154, p. 129-140, 2017.

NISCHKAUER, Winfried et al. Determination of Pt, Pd and Rh in Brassica Napus using solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,** v. 89, p. 60-65, 2013.

OLIVEIRA, P.L. et al. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil. Campinas, Brasil. **Química Nova,** 533-539, 2013.

PETRUCCI, Francesco et al. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of RomePresented at the 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, FL, USA, January 10–15, 2000. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry,** v. 15, n. 5, p. 525-528, 2000.

PICOLOTO, R. S. et al. Combining pyrohydrolysis and ICP-MS for bromine and iodine determination in airborne particulate matter. **Microchemical Journal,** v. 116, p. 225-229, 2014.

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Extraction with environmentally friendly solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry,** v. 91, p. 12-25, 2017.

POURREZA, Nahid; SHARIFI, Hoda; GOLMOHAMMADI, Hamed. Curcumin nanoparticles combined with cloud point extraction for citrate determination in food and drug samples. **Microchemical Journal,** v. 129, p. 213-218, 2016.

PONTES, F.V.M. et al., Determination of metals in coal fly ashes using ultrassound-assisted digestion followed by inductively coupled plasma optical emission determination. **Analytica Chimica Acta.** v. 659, p.55-59, 2010.

PRAKASH, Jai et al. Chemical characterization and quantitativ e assessment of source-specific health risk of trace metals in PM1. 0 at a road site of Delhi, India. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-18, 2018.

QUEIROZ, Paula G. M. et al. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas. **Química Nova,** v.30, p. 1233-1239., 2007.

RAMALINGAM, S. et al. Performance improvement and exhaust emissions reduction in biodiesel operated diesel engine through the use of operating parameters and catalytic converter: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v.81, p. 3215-3222, 2017.

RIBEIRO, J. P. et al., Aqueous particulate matter (PM2.5) from Brazil alters antioxidant profile responses and causes oxidative stress. **Atmospheric Pollution Research.** *Pre-proof.*

RZELEWSKA-PIEKUT, Martyna; REGEL-ROSOCKA, Magdalena. Separation of Pt (IV), Pd (II), Ru (III) and Rh (III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. **Separation and Purification Technology,** v. 212, p. 791-801, 2019.

SAMPAIO, FRANCISCO EDISON. **Metais associados ao material particulado na região central da cidade de Goiância e os possíveis agravos à saúde da população**. 2012. Pontifícia Universidade Católica de Goiás – Programa de Pós-Graduação – Stricto Sensu – Mestrado em Ciências Ambientais e Saúde.

SCHIAVO, D. et al. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. **Spectrochim. Acta Part B.,** v. 64, p. 544-548, 2009.

SILVA, M.M. **Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem, usantodietil-ditiofosfato como agente quelante**. 2001 - Tese de doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina.

SIMITCHIEV, A. et al. Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Ptwith 2-mercaptobenzotiazol as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry,** v.23, p. 717-726, 2008.

SIRIANGKHAWUT, W. et al., Stripping voltametric determination of trace cadmium and lead in thai organic unpolished rice after ultrassound-assisted digestion. **J.of Food Comp.and Analysis.** v.59, p.145-152, 2017.

SOUZA, E. J. S. et al. Cloud point extractors for simultaneous determination of Pd and Pt in water samples by ICP OES with multivariate optimisation. **Microchemical Journal,** v. 152, p. 104309, 2020.

SOUZA, Murilo de Oliveira. **Desenvolvimento de um Procedimento Analítico para Determinação dos Principais Contra-íons do Cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) em Amostras de Petróleo por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.** 2015 – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

SOUZA, Roseli Martins de. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP MS.** 2007 – Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

SUORANTA, Terhi et al. Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction. **Hydrometallurgy,** v. 154, p. 56-62, 2015.

SUN, P. P.; Lee, M. S. Separation of Ir (IV) and Rh (III) from mixed chloride solutions by solvent extraction. **Hydrometallurgy,** v. 105, n. 3-4, p. 334-340, 2011.

TATENO, Haruka et al. Direct Extraction of Platinum Group Metals from Nitric Acid Solution Using the Phase Transition of Poly (N-isopropylacrylamide). **The Chemical Society o Japan.** v.47, p 318-321, 2018.

THOMSEN, V. et al.; The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry. **Spectroscopy - Springfield then Eugene then Duluth,** v. 15, p. 33-36, 2000.

TRUONG, Hoai Thanh. et al.; Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants. **Hydrometallurgy.** v. 175 , p. 232-239, 2018.

TRUONG, Hoai Thanh. et al.; Separation of Pd (II) and Pt (IV) from hydrochloric acid solutions by solventextraction with Cyanex 301 and LIX 63. **Minerals Engineering.** v. 115, p.13-20, 2018.

VEIGA, Márcia Andreia Mesquita Silva da et al. **Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem, usantodietil-ditiofosfato como agente quelante.** 109f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

WATANABE, H., Tanaka, H., A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, **Talanta,** v. 25, p. 585-589, 1978.

WEN, Xiaodong et al. Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 123, p. 200-205, 2014.

WEN, S.; ZHU X.; Speciation of inorganic arsenic (III) and arsenic(V) by a facile dual-cloudpoint extraction coupled with inductively plasma-optical emissionspectrometry. **Talanta,** v.181, p. 265-270, 2018.

YANG, Xiupei et al. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. **Saudi journal of biological sciences,** v. 24, n. 3, p. 589-594, 2017.

YIN, Xiaolu et al. Extraction and separation of multiple platinum group metals from hydrochloric acid solution with sole 1-hexyl-3-methylimidazole-2-thione using microextraction method. **Hydrometallurgy,** v. 174, p. 167-174, 2017.

ZEREINI, Fathi et al. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 261-268, 2012.

ZHANG, Duyan et al. Dual stimuli-responsive wormlike micelles base on cationic azobenzene surfactant and sodium azophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 543, p. 155-162, 2018.

ZHANG, Hong et al. A 2-mercaptobenzothiazole-functionalized ionic liquid for selective extraction of Pd(II) from a hydrochloric acid medium. **Royal Society of Chemistry,** v.6, p. 63006-63012, 2016.