UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

VALESKA MEIRELLES SOUSA

Desenvolvimento de método para a determinação de Irídio, Paládio, Platina e Ródio por ICP OES em sílica mesoporosa para uso catalítico

Versão corrigida da Dissertação conforme resolução CoPGr 5890 O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 10/08/2012

VALESKA MEIRELLES SOUSA

Desenvolvimento de método para a determinação de Irídio, Paládio, Platina e Ródio por ICP OES em sílica mesoporosa para uso catalítico

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciência (Química).

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

Aos meus pais **Rosane** e **Alcides**, pelo incentivo, apoio, confiança e amor

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pelos ensinamentos e orientação com grande sabedoria e dedicação.

Aos meus pais por terem acreditado em mim e pelo incentivo.

A Regina, Cavalcanti e Cassiano por terem me acolhido em São Paulo e pela incansável ajuda e se tornaram minha família.

Aos meus amigos Fabio e Alexandre que tanto me ensinaram e ajudaram desde o início deste trabalho e principalmente pela amizade.

A Raquel Rainone pela amizade, apoio e confiança.

Aos meus colegas de laboratório Angerson, Chelegão, Daniel, Karina, Luiza, Maciel, Maria, Vivi e a Prof^a Cassiana Seimi Nomura, pelas importantes discussões e pelos cafezinhos no meio do trabalho.

A Gislayne, minha companheira de seminários e disciplinas, que tanto me ajudou nessa reta final.

A Lorena e Luana que se tornaram minhas grandes amigas.

Aos meus colegas da Nova Analítica, em especial Vinícius e Mariana, pela ajuda e compreensão.

A Nova Analítica pela disponibilização do equipamento.

A LORENE Importação e Exportação de Metais Preciosos pelas amostras.

Ao CNPq e INCTAA pelo auxílio financeiro ao grupo e a FAPESP pela bolsa concedida (Processo 2010/04857-5).

"Não empurre os outros para a beira do abismo; ao contrário, dê-lhes espaço para recuar—um dia eles poderão lhe ajudar."

Venerável Mestre Hsing Yün

RESUMO

(Sousa, V. M.) **Desenvolvimento de método para a determinação de Irídio, Paládio, Platina e Ródio por ICP OES em sílica mesoporosa para uso catalítico**. 2012. 91p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo deste estudo foi avaliar parâmetros tais como, moagem, tamanho de partículas, homogeneidade, segregação, dissolução de amostras e amostragem de suspensão, visando o desenvolvimento de método para a determinação de Ir, Pd, Pt e Rh por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em sílica mesoporosa para uso catalítico. Após a moagem em moinho eletrônico de almofariz e pistilo, a análise do tamanho e distribuição das partículas revelou que 89% das partículas apresentam tamanhos <100 µm e 23% com tamanho <5 µm. Na avaliação de segregação dos analitos na amostra, os resultados obtidos para amostra com moagem grosseira, indicaram que os elementos estão distribuídos de maneira heterogênea entre as frações. Entretanto, a moagem fina aumentou a homogeneidade e esta pode ser uma etapa importante e necessária no sentido de evitar segregação da amostra. A análise por difração e de Raios-X mostrou que não ocorreram reações mecanoquímicas durante a moagem e por fluorescência de Raios-X forneceu resultados discrepantes entre os laboratórios, o pode estar relacionado com a heterogeneidade que induziu erros de amostragem. A avaliação de desempenho do ICP OES foi feita a partir do estabelecimento de parâmetros de mérito como seletividade, repetibilidade, estabilidade, robutez e limite de detecção. Na otimização foram considerados os parâmetros potência, vazão de nebulização e vazão de gás auxiliar. Foi feito um estudo em solução aguosa e em meio da amostra para escolha das linhas de emissão dos elementos Ir, Pd, Pt, Rh e dos candidatos a padrões internos. Apesar dos bons resultados encontrados em solução aguosa, o aumento do sinal de fundo em meio da amostra restringiu a escolha dos comprimentos de onda. Para o estudo da dissolução das amostras foram avaliados quatro procedimentos em forno de micro-ondas com frasco fechado. Os melhores resultados foram obtidos com 150 mg de amostra, 6 mL de água régia e 210 °C de aquecimento durante 60 min. As determinações por ICP OES usando padrões internos Ru para Pd, Yb para Pt e Dy para Rh foram aquelas que forneceram os resultados mais coerentes com aqueles obtidos por fluorescência de Raios-X. Nos estudos visando à introdução de amostra na forma de suspensão foram avaliados: a massa de amostra para o preparo da suspensão, o efeito da concentração de ácido nítrico e o uso de padrão interno na tentativa de corrigir erros de matriz. 60 mg de amostra com um volume final de 20 mL de ácido nítrico 0,5% (v v^{-1}) foram os escolhidos. Entretanto, a determinação dos elementos via suspensão mostrou resultados muito inferiores aos valores de concentrações esperados. Irídio foi investigado somente para otimização de ICP OES porque a sílica mesoporosa para uso de catalisador automotivo tem não esse elemento em sua composição.

Palavras-chave: Catalisador automotivo, Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, preparo de amostra, padrão interno, ródio, paládio, platina.

ABSTRACT

(Sousa, V. M.) **Development of method for the determination of Iridium, Palladium, Platinum and Rhodium in mesoporosa silica for catalyst use by ICP OES.** 2012. 91p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Chemistry Institute, University of São Paulo, São Paulo.

The aim of this study was to evaluate parameters such as grinding, particle size, homogeneity, segregation, sample dissolution and slurry sampling for method development for the determination of Ir, Pd, Pt and Rh in silica mesoporosa for catalyst using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). After the grind in an electronic grider with mill and pistil, the analysis of the particle size distribution showed 89% of particles with sizes <100 µm and 23% of particles with sizes <5 µm. The separation in different particle size fractions showed that the sample with coarse grind (as sent to the lab) is not homogenous for the elements in comparison with that submitted to grind. X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence analysis did not showed chemical reactions during the grinding, however a discrepancy between results of different laboratories. The performance of ICP OES was made by using figures of merit such as selectivity, repeatability, stability, robustness and limit of detection. In the optimization of ICP OES power supply, nebulizer flow rate and auxiliary gas flow rate were considered. Studies were conducted in aqueous and in the sample solution to choose emission wavelengths for Ir, Pd, Pt, Rh and internal standard candidates. Despite the good results obtained in aqueous solution, increasing the background signal in sample media restricted the choice of the emission wavelengths. For sample dissolution four procedures using microwave oven with closed-vessel were evaluated. The best results were obtained with 150 mg of the sample, 6 mL of agua-regia and 210 °C of heating, during 60 min. Determinations by ICP OES using internal standards Ru for Pd, Yb for Pt, and Dy for Rh were those who provided more consistent results in comparison with those obtained by x-ray fluorescence. For slurry sampling introduction sush parameters were evaluated: the mass of sample to prepare the slurry, the effect of the nitric acid concentration and the use of internal standard to correct matrix effects. 60 mg of the sample with a final volume of 20 mL of nitric acid 0.5% (v v-1) were chosen. However, the determination of Pd, Pt and Rh via suspension showed concentrations below to those expected, as determined by ICP OES in solution. Iridium was investigated only for ICP OES optimization because the silica mesoporosa for automobile catalyst use have not this element in its composition.

Keywords: Catalyst, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, sample preparation, internal standard, rhodium, iridium, platinum.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEC: Concentração equivalente à radiação de fundo, do inglês "background equivalent concentration"

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CCD: Dispositivo de carga acoplada, do inglês "charge coupled device"

CID: Dispositivo de injeção de carga, do inglês "charge injection device"

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês "Atomic Absorption Spectrometry"

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, do inglês "Flame Atomic Absorption Spectrometry"

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês "Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry"

ICP OES: Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry"

ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry"

LCT: Laboratório de Caracterização Tecnológica de Materiais

LOD: Limite de detecção

PI: Padrão Interno

MW: micro-ondas, do inglês "microwave".

RSD: Desvio padrão relativo, do inglês "relative standard deviation"

SBR: Razão sinal do analito/radiação de fundo, do inglês "signal-to-background ratio"

TWC: Catalisador de três vias, do inglês "three way catalyst"

XFR: Fluorescência de Raios-X

XRD: Difração de Raios-X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da parte frontal de um catalisador
Figura 2: Diagrama da eficiência de remoção de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, em função da razão ar/combustível 18
Figura 3: Imagens mostrando diferentes estágios do filme de alumina para um catalisador automotivo: 1 – catalisador novo; 2 e 3 – catalisador usado
Figura 4: Esquema da câmara de nebulização ciclônica com o nebulizador concêntrico
Figura 5: Perfil de distribuição do tamanho de partículas
Figura 6: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da potência do gerador de rádio-frequência
Figura 7: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da vazão do gás de nebulização
Figura 8: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da vazão do gás auxiliar
Figura 9: Curvas de calibração para diferentes comprimentos de onda para Ir, Pd, Pt e Rh
Figura 10: Perfil do sinal analítico de Rh em solução aquosa e em presença da matriz da amostra digerida
Figura 11: Resultados da concentração de paládio na ausência e presença e PI nos diferentes procedimentos
Figura 12: Resultados da concentração de platina na ausência e presença e PI nos diferentes procedimentos
Figura 13: Resultados da concentração de platina na ausência e presença e PI nos diferentes procedimentos
Figura 14: Variação da intensidade dos analitos pelo aumento da massa da amostra

LISTA DE TABELAS

Tabela T. Figuras de mento dilizadas na avaliação do desempenho do ICF OES. 44
Tabela 2: Comprimentos de onda (λ) selecionados para obtenção das curvasanalíticas de calibração.45
Tabela 3: Comprimentos de onda (λ) selecionados para os candidatos a padrãointerno.46
Tabela 4: Programa de aquecimento utilizado para dissolução das amostras 47
Tabela 5: Reagentes utilizados para a dissolução das amostras.47
Tabela 6: Difratometria de raios X feita com a amostra submetida à moagemgrosseira
Tabela 7: Difratometria de raios X feita com a amostra submetida à moagem fina. 52
Tabela 8: Resultados das análises de fluorescência de raios X realizadas no LCT. 54
Tabela 9: Laudo 1 (Brasil Catalisador 2010) fornecido pela empresa Lorene 55
Tabela 10: Laudo 2 (Ledoux&Company) fornecido pela empresa Lorene
Tabela 11: Parâmetros de mérito encontrados na avaliação do ICP OES. 56
Tabela 12: Condições operacionais do ICP OES. 59
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rhno ICP OES.62
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rhno ICP OES.62Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentesprocedimentos.63
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rh no ICP OES. 62 Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 63 63 64 64 65 64 66 65
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rh no ICP OES. 62 Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 68 Tabela 16: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem grosseira. 68
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rh no ICP OES. 62 Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 63 Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos. 68 Tabela 16: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem grosseira. 68 Tabela 17: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem fina. 70
Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rh no ICP OES.Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos.63Tabela 15: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos.68Tabela 16: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem grosseira.68Tabela 17: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem fina.70Tabela 18: Resultados das concentrações de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nas diferentes frações da amostra MP 24 nas com moagem fina.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Métodos analíticos para o controle de qualidade de catalisadores	20
1.2. Considerações gerais sobre a espectrometria de emissão óptica com indutivamente acoplado	plasma 29
1.2.1. Avaliação dos parâmetros de desempenho do ICP OES	33
2. OBJETIVO	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1. Instrumentação	38
3.2. Reagentes e soluções	40
3.3. Amostras	41
3.4. Procedimento	41
3.4.1. Moagem, avaliação do tamanho e distribuição das partículas e se das frações	oaração 41
3.4.2. Análise por fluorescência e difração de Raios-X	42
3.4.3. Avaliação do desempenho do ICP OES com visão axial	42
3.4.4. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ir, Pd, Pt, Rh e dos candidatos a padrões internos (PI's) Dy, Gd, In, Ir, Ru e Yb	44
3.4.5. Dissolução das amostras utilizando forno com aquecimento assist micro-ondas	ido por 46
3.4.6. Calibração e determinação dos elementos Ir, Pd, Pt e Rh nas con otimizadas em meio aquoso	dições 48
3.5. Estudo com amostragem direta de sólidos via suspensão	48
3.5.1. Escolha da massa de suspensão	48
3.5.2. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico	49
3.5.3. Estudo com os candidatos a padrões internos (Dy, Gd, In, Ir, Ru e para determinação Pd, Pt, Rh via suspensão	Yb) 49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. Tamanho e distribuição das partículas	50
4.2. Análise por difração e fluorescência de Raios-X	52
4.3. Avaliação do desempenho do ICP OES com visão axial	56
4.4. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ir, Pd, Pt, Rh	60
4.5. Estudo da dissolução das amostras	62

4.6. Avaliação de padrão interno para a determinação dos elementos	64
4.7. Avaliação de segregação dos analitos na amostra	68
4.8. Estudo visando à determinação direta de sólidos via suspensão	71
4.8.1. Estudo da massa de amostra usada para preparar a suspensão	71
4.8.2. Estudo do efeito da concentração de acido nítrico no preparo das suspensões	73
4.8.3. Determinação dos elementos via suspensão	74
4.8.4. Investigação do uso de padrões internos para a determinação dos elementos via suspensão	76
5. CONCLUSÃO	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

Em 1970, com a aprovação da Lei do Ar Limpo nos EUA, foram implantadas normas restritivas às emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) naquele pais. Essas normas exigiam certo controle sobre as emissões, propondo uma redução de 90% de CO, HC, e NO_x para a atmosfera. Essas espécies são, entre outras fontes, os principais componentes emitidos dos escapamentos dos veículos automotores, provenientes da combustão incompleta do combustível no motor. Devido a essa combustão incompleta, quantidades significativas de HC (350 μ g g⁻¹), CO (0,5% v v⁻¹) e NO_x (900 μ g g⁻¹) são emitidos para a atmosfera (HECK *et al.*, 2001).

No Brasil, somente em 1986 foram promulgadas leis, como o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 18, 282, 299, 315, 403 e 415, que visam o controle da qualidade do ar, limitando as emissões de CO, HC e NO_x provenientes dos motores de veículos leves novos, nacionais e importados (http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=615).

A resolução revisada CONAMA-415 de 2009 (www.mma.gov.br/port/conama), para veículos leves, estabelece os seguintes limites máximos de emissão de poluentes: 1,30 g km⁻¹ de CO ou 0,2% v v⁻¹ CO com o veículo em marcha lenta; 0,30 g km⁻¹ de HC totais somente para veículos a gás natural; 0,05 g km⁻¹ de HC não metano; 0,08 g km⁻¹ NO_x; e 0,02 g km⁻¹ de aldeídos (CHO). Para veículos pesados, a resolução CONAMA 403 de 2008 estabelece os seguintes limites máximos: 1,5 g kW h⁻¹ de CO; 0,46 g kW h⁻¹ de HC e 2 g kW h⁻¹ de NO_x. As exigências norte-americanas estimularam o aperfeiçoamento dos novos motores automotivos e o desenvolvimento de dispositivos com a finalidade de redução das emissões das espécies prescritas nas normativas. Desta forma, para satisfazer os requisitos da Lei do Ar Limpo e de outras posteriores a esta, surgiram os catalisadores que se tornaram um dos pilares da indústria automotiva.

Os catalisadores automotivos são dispositivos colocados logo na saída do motor do automóvel cuja função principal é a conversão das espécies poluentes, liberadas durante a combustão do motor, em produtos menos nocivos, reduzindo assim a poluição proveniente dos automóveis. O processo pelo qual essa conversão ocorre é baseado em reações catalisadas por metais nobres, principalmente, paládio (Pd), platina (Pt) e ródio (Rh), que são incorporados à estrutura do catalisador (PENNEBAKER *et. al.*, 2001; RANGEL *et. al.*, 2003).

Os catalisadores automotivos são constituídos por uma estrutura tubular, formada por canais de diâmetro de, aproximadamente, 1 mm por onde os gases provenientes da combustão do motor passam para que ocorram as reações de conversão, antes de serem eliminados pelo escapamento (Figura 1). Essa estrutura é formada por um material cerâmico sintético, chamado de cordierita, cuja composição apresenta óxidos dos elementos magnésio, alumínio e silício (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂). A estrutura é obtida a partir da moagem e calcinação do caulim, talco, alumina, hidróxido de alumínio e sílica, organizados na forma de tubos paralelos semelhante a uma colméia (HECK *et al.*, 2001). Sobre os canais da estrutura em forma de colméia é depositado um filme de γ-Al₂O₃, de alta porosidade e área superficial. Os metais preciosos do grupo da platina, como Pd, Pt e Rh são os mais usados nos catalisadores automotivos e são depositados sobre o filme de alumina para atuarem na catálise heterogênea para conversão dos poluentes

(SILVA *et al.*, 2009). Além desses elementos, nesse filme de alumina também podem ser depositados aditivos como La₂O₃, BaO, SnO₂ e CeO₂, com a finalidade de estabilizar a alumina, minimizando a combinação da mesma com os elementos responsáveis pela catálise (CHEN *et al.*, 1992).



Figura 1: Ilustração da parte frontal de um catalisador. Adaptado de (AUGUSTO et al., 2008)

O desempenho dos catalisadores é altamente dependente de vários fatores, tais como a localização física no interior do sistema de escape dos gases, a área superficial da colméia e, de maior importância, a proporção desses metais preciosos no catalisador.

O controle simultâneo de CO, HC e NO_x e das emissões de exaustão do automóvel é possível graças a última geração de catalisadores, chamados de catalisador de três vias (TWC – Tree-way Catalyst), que operam numa razão ar/combustível próxima à estequiométrica (Figura 2). Nesses processos, os compostos HC e CO são oxidados a CO₂ e H₂O, enquanto que os compostos NO_x são reduzidos a N₂ (HECK *et al.*, 1995; HECK *et al.*, 2001). Como mostrado na Figura 2, a razão ar/combustível que determina a melhor eficiência de remoção (conversão) das espécies é bastante estreita, em que os três poluentes são convertidos, simultaneamente, em quantidades apreciáveis de CO₂, H₂O e N₂. Para

que isso aconteça é necessário que haja controle da quantidade do ar atmosférico, o que é possível devido ao sensor de oxigênio, posicionado antes do catalisador no sistema de exaustão.

O paládio e a platina são responsáveis pela catálise da oxidação de CO e HC enquanto que o ródio é responsável pela redução dos NO_x. As equações (1) a (6) mostram as reações que ocorrem no catalisador (RANGEL *et al.*, 2003; HECK *et al.*, 2001):

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \tag{1}$$

$$C_yH_n + (1 + n/4) O_2 \rightarrow y CO_2 + n/2 H_2O$$
 (2)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{3}$$

NO (ou NO₂) + CO
$$\rightarrow \frac{1}{2}$$
 N₂ + CO₂ (4)

NO (ou NO₂) + H₂
$$\rightarrow \frac{1}{2}$$
 N₂ + H₂O (5)

$$Hidrocarbonetos + NO \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$$
(6)

Entretanto, a natureza oscilatória da razão ar/combustível no sistema de exaustão pode provocar variações na composição da mistura gasosa, tornando-a alternadamente rica ou deficiente em oxigênio, sendo necessária a adição de óxido de cério (CeO₂) e outros aditivos, na composição do catalisador, para que atue como um regulador no sentido de fornecer ou absorver oxigênio.



Figura 2: Diagrama da eficiência de remoção de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, em função da razão ar/combustível. Retirado de (RANGEL *et al.*, 2003)

As reações que ocorrem neste componente são mostradas nas equações (7) e (8) (FARRAUTO *et al.*, 1999):

$$2 \text{ CeO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \text{ (deficiência de oxigênio)}$$
(7)

$$Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2 CeO_2$$
 (excesso de oxigênio) (8)

No Brasil, os catalisadores tem que comprovar eficiências de conversão iguais ou superiores a 70% para CO, 70% para HC e 60% para NO_x e durabilidade operacional mínima de 40.000 km (CONAMA 18, 1986; CONAMA 282, 2001).

Com o tempo os catalisadores podem perder a atividade devido à perda do filme de alumina (Figura 3), à desativação térmica, envenenamento, sinterização da alumina ou formação de depósitos sobre o filme de alumina. Esses fatores contribuem para diminuir a área superficial do catalisador e formação de espécies inativas e ao perder a atividade, os catalisadores devem ser substituídos (CHEN *et al.*, 1992; CHEN *et al.*, 2010; FERNANDES *et al.*, 2009).



Figura 3: Imagens mostrando diferentes estágios do filme de alumina para um catalisador automotivo: 1 – catalisador novo; 2 e 3 – catalisador usado. Retirado de (FERNANDES *et al.*, 2009).

Com isso, milhões de toneladas de catalisadores automotivos inativos são descartados anualmente em todo o mundo (KIM *et al.*, 2010). O descarte de catalisadores inativos poderia ser um problema ambiental muito grande não fosse o grande interesse econômico que esses materiais em desuso despertam. O valor agregado devido a presença, mesmo que em baixas concentrações, de Pd, Pt e Rh é muito grande. O preço de Pd gira em torno de US\$ 15,55 o grama, Pt de US\$ 46,78 o grama, Rh de US\$ 43,41 o grama e ouro em torno de US\$ 51,20 o grama (ECONOMIA&NEGÓCIOS, 2012; PLATINUM TODAY, 2012). O irídio (Ir) também pode estar presente em alguns catalisadores, sobretudo naqueles para uso em propulsores de foguetes. O preço de Ir está em tono de US\$ 34,88 o grama (ECONOMIA&NEGÓCIOS, 2012; PLATINUM TODAY, 2012). Portanto, o crescente interesse pela reciclagem desses metais nobres de catalisadores é uma realidade em indústrias do Brasil e de outros países do mundo.

Além do interesse econômico, a determinação de Pt, Pd e Rh nos catalisadores é importante para controle de qualidade do produto final, visando atender normas regulatórias de combate a emissão de gases poluentes para o ambiente. O custo do catalisador está diretamente relacionado à quantidade dos metais Pt, Pd e Rh a eles impregnados. Como as concentrações desses elementos são, geralmente, baixas nos catalisadores, técnicas de alta sensibilidade e métodos que possam garantir a adequada precisão e exatidão no controle de qualidade são necessárias (BROWN *et al.*, 1991; PENNEBAKER *et al.*, 2001).

1.1. Métodos analíticos para o controle de qualidade de catalisadores

Métodos baseados na Fluorescência de Raios-X (XRF) têm sido utilizados para o controle de qualidade dos catalisadores. O princípio da fluorescência de Raios-X consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para excitação, com posterior detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (DELLA, 2001). Embora produza resultados rápidos e exige um tratamento mínimo da amostra, os métodos baseados na XRF apresentam como limitações a baixa sensibilidade e a precisão, o que pode comprometer a exatidão dos resultados analíticos. Apesar dos problemas relacionados, esses métodos são muito utilizados no controle de qualidade e nas determinações do conteúdo de Pd, Pt e Rh nos catalisadores designados para reciclagem.

A difração de Raios-X (XRD) e a fluorescência de Raios-X (XRF) foram utilizadas para a caracterização dos catalisadores automotivos medindo a área superficial, volume e diâmetro dos poros. Além dessas propriedades, também foram utilizadas para a determinação da composição química dos catalisadores em estudos da desativação em função da temperatura e tempo de uso (FERNANDES *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009).

Os métodos espectrométricos de análise elementar, tais como a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS) e com atomização eletrotérmica via forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são também aplicados para controle de qualidade em catalisadores (BENCS *et al.*, 2003; PETROVA *et al.*, 2010). Contrariamente a XRF, os métodos por F AAS, GF AAS, ICP OES e ICP-MS possuem alta sensibilidade, boa seletividade e podem fornecer resultados com ótima precisão. Devido a sua característica multielementar, ICP OES e ICP-MS possuem maiores frequências analíticas, com capacidade para determinações de vários elementos simultaneamente (LAJUNEN *et al.*, 2004; MONTASSER, 1998; BROWN *et al.*, 1991).

Resultados obtidos por ICP OES foram comparados a outros obtidos por XRF para determinação de Pd, Pt e Rh em catalisadores automotivos (MEEL *et al.*, 2007). Os autores afirmam que o desempenho de ambas as técnicas foi comparável, e a precisão exigida foi alcançada, sendo a técnica de XRF e ICP OES equivalentes em desempenho analítico.

Brown *et al.* (1991) fizeram a caracterização de catalisadores automotivos e determinaram as concentrações de Pt, Rh, Ce, Ni, Ba, Pd e La por meio das técnicas de XRF e ICP-MS. Os resultados obtidos por XRF não foram concordantes para todos os elementos com aqueles obtidos pro ICP-MS. A maior concordância entre os resultados das duas técnicas foi observada, especialmente, para os metais

preciosos. Em outro estudo, esses mesmos autores utilizaram as técnicas de XRF e ICP-MS para a determinação de Pt, Pd, Rh e Ti também em catalisadores automotivos (BORISOV *et al.*, 1997). Os autores encontraram resultados bem concordantes entre as duas técnicas e também concluíram que ICP-MS é capaz de fornecer resultados precisos e exatos para a determinação de metais preciosos em catalisadores automotivos.

Para a maioria das aplicações, essas técnicas requerem que a amostra esteja na forma de soluções aquosas para as determinações elementares. O preparo da amostra é uma etapa crítica em qualquer procedimento de análise, envolvendo desde a simples diluição da amostra até a sua decomposição parcial ou total (VIEIRA *et al.*, 2005; BROWN *et al.*, 1991). O pré-tratamento da amostra depende do tipo de amostra, elemento a ser determinado, da sua concentração e da técnica a ser utilizada na determinação elementar (LAJUNEN *et al.*, 2004).

Um dos métodos de preparo de amostra adotado para a determinação de Pd, Pt e Rh em catalisadores é baseado na fusão em que a amostra é finamente moída e misturada a um fundente, por exemplo Na₂B₄O₇, Na₂CO₃, LiBO₂, entre outros. Esse método é recomendado para amostras que não são facilmente dissolvidas em ácidos minerais concentrados a quente, ou são atacados lentamente e/ou dissolvidos parcialmente (KRUG, 2010). O uso da fusão é uma alternativa para se evitar o uso de HF para dissolução de amostras com alto teor de Si. O uso de HF pode exigir a adição de ácido bórico para neutralizá-lo, fazendo com que o procedimento seja um pouco mais trabalhoso e demorado. Assim, ao invés de adicionar HF, há possibilidade de converter as amostras em solução límpidas por meio de fusão (PUIG & ALVARADO, 2006). Outro método utilizado é o *fire assay* que consiste na mistura de uma alíquota da amostra (10 a 100 g) com carbonato de sódio, borato de sódio, óxido de chumbo, uma fonte de carbono para atuar como redutor, silica e, em alguns casos, nitrato de potássio. Em geral, prata na forma de solução iônica ou sólida é adicionada a esta mistura como coletor. Os componentes são misturados e aquecidos a 1100-1200°C. Durante a fusão, o Pb e Ag fundidos são separados do restante dos outros componentes ficando na parte inferior do recipiente, arrastando consigo os metais nobres presentes na mistura, tais como Pd, Pt e Rh. Essa mistura de Pb + Ag e elementos de interesse são separados do restante da matriz por variação de temperatura, dissolvidos e analisados por F AAS, ICP OES ou ICP-MS. Em alguns casos, NiS pode ser usado em lugar do PbO. A grande massa de amostra utilizada no *fire-assay* permite uma diminuição de problemas causados pela heterogeneidade e também aumenta a sensibilidade do método (PENNEBAKER *et al.*, 2001; MORCELLI, 1999).

As desvantagens inerentes aos métodos de dissolução por fusão estão relacionadas à possível introdução de impurezas, devido às contaminações provocadas pelos fundentes e cadinhos, as soluções finais possuem grande concentração de sólidos dissolvidos, o que pode comprometer a introdução em técnicas de nebulização pneumática, aumento da intensidade do sinal de fundo, cristalização indesejada do bolo fundente e ocorrência perdas do analito por volatilização (KRUG, 2010; MORCELLI, 1999). No caso do fire-assay, além dos problemas acima relacionados, a solução final irá conter grande concentração de Pb, necessitando de tratamento antes do descarte.

Além dos métodos de fusão, para conversão das amostras em soluções aquosas, os métodos baseados na dissolução ganharam ampla aceitação e são os

procedimentos mais utilizados para essa finalidade. No entanto, eles necessitam de uma atenção constante para evitar perda da amostra e, consequentemente, do analito. Entretanto, as solubilizações em sistemas fechados minimizam esses problemas. As dissoluções podem ser feitas com o auxílio de ácidos concentrados ou diluídos, misturas de ácidos, bases, sais, entre outros reagentes (MATIAS, 2007).

O desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras evoluiu, culminando no lançamento de modernos instrumentos baseados no uso de radiação micro-ondas ou mesmo dos tradicionais aquecimentos resistivos. Técnicas que envolvem aquecimento por micro-ondas têm sido amplamente utilizadas em química analítica. Fornos com aquecimento assistido por micro-ondas que usam sistemas com frasco fechado oferecem uma série de vantagens que se resumem, principalmente, em maior segurança no processamento, menores volumes de reagentes e tempo consumido, minimizam perdas por volatilização e contaminação (ARRUDA, 2006; KRUG, 2004; KINGSTON *et al.*, 1997), que são atributos essenciais para a análise de elementos de baixa concentração. É importante salientar que nas determinações de traços e ultratraços, os maiores erros são cometidos durante o pré-tratamento da amostra, sendo também a etapa onde se consome o maior tempo da análise (KRUG, 2004).

Diferentemente dos métodos por via úmida, a análise química elementar por AAS, ICP OES, ICP-MS também empregam métodos com amostragem direta, entre os quais se destacam aqueles envolvendo amostragem de suspensões ou amostragem direta do sólido (CAL-PRIETO *et al.*, 2002; EBDON *et al.*, 1997; KURFÜST, 1998; MAGALHÃES *et al.*, 1998; NOMURA *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2006).

Alternativamente, a amostragem de suspensão apresenta as mesmas vantagens da amostragem direta de sólido. Porém, a calibração dos equipamentos pode ser feita, em muitos casos, com soluções analíticas preparadas em meio aquoso e, na maioria das vezes, a introdução de amostra pode ser feita com o mesmo sistema utilizado para amostragem de soluções aguosas (SILVA et al., 2002). Um aspecto crítico está associado à estabilidade da suspensão que deve ter as partículas dispersas homogeneamente antes da introdução no equipamento. Se as partículas se aglutinarem ou sedimentarem podem comprometer a amostragem, prejudicando a precisão e exatidão dos resultados analíticos. Processos como aglutinação ou sedimentação podem ser minimizados com a adição de surfactantes não iônicos ou solventes orgânicos à solução. Outra forma de manter a estabilidade das suspensões é utilizar a homogeneização mecânica com agitadores magnéticos, misturadores por efeito vortex, borbulhamento de gás ou ultra-sonicação, previamente a introdução no equipamento (CAL-PRIETO et al., 2002; EBDON et al., 1997; KURFÜST, 1998; MAGALHÃES et al., 1998; SANTOS et al., 2006). O tamanho de partículas e a homogeneidade do analito na amostra também são fatores importantes a serem considerados, tanto na amostragem de suspensão quanto na amostragem direta do material sólido. No caso da amostragem de suspensão, as técnicas que utilizam a nebulização pneumática estão mais sujeitas aos erros do que aquelas que utilizam amostragem discreta (CAL-PRIETO et al., 2002). Em todos os casos, a calibração inadequada, suspensões não homogêneas e sem controle de tamanho de partículas pode resultar em elevados desvios padrões relativos, afetando diretamente a precisão e exatidão dos resultados.

Puig e Alvarado (PUIG & ALVARADO, 2006) avaliaram quatro procedimentos de tratamentos de amostra (dissolução convencional baseada em aquecimento

resistivo, dissolução ácida assistida por micro-ondas, fusão alcalina e suspensão) para determinação de platina em catalisadores automotivos e relatam as vantagens e desvantagens de cada tratamento da amostra. Na dissolução ácida convencional, foi utilizado 0,1 g de amostra e 5 mL de água régia e um tempo de aquecimento de 120 min, que foi suficiente para extrair a maior parte de Pt das amostras, mas não para a dissolução total das mesmas. Para a dissolução com aquecimento assistido por micro-ondas, foi utilizada a mesma quantidade de amostra e ácido que na dissolução convencional. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas consistia em quatro etapas de aquecimento, a uma pressão crescente de 50, 100, 150 e 180 psi, um tempo de rampa de 15 min entre as etapas, 15 min de patamar e 100% de potência do magnetron. Os autores evidenciaram que a dissolução assistida por micro-ondas, como esperado, se mostrou mais eficiente para a extração de Pt da amostra de catalisador do que a dissolução convencional. Apesar das condições severas da dissolução, nessa condição, as amostras também não foram dissolvidas completamente. Para a fusão alcalina, aproximadamente 0,1 g da amostra em pó foi diretamente pesada em um cadinho de grafite de alta pureza, em seguida, 0,6 g de metaborato de lítio foram adicionados à amostra e o cadinho foi aquecido em mufla a 1150 °C, durante 30 min e o bolo fundente dissolvido em 10 ml de solução de ácido nítrico 3% (v v⁻¹). Como ocorreu a dissolução total das amostras por esse procedimento, os autores consideraram as concentrações de Pt encontradas como os valores de referência. Para a determinação de Pt via suspensão, as amostras foram preparadas por pesagem direta de cerca de 10 mg da amostra moída, com tamanho de partículas menores que 75 µm, em um frasco de 10 ml. Quantidades crescentes de Triton X-100 foram adicionadas às suspensões para avaliar a estabilidade das mesmas. Uma concentração de 0,4% (v v-1) de Triton

X-100 foi a menor que permitiu a estabilidade da suspensão. As suspensões eram estáveis durante, pelo menos, 1 min. Este foi o tempo suficiente para permitir a injeção de 10 µL da suspensão no forno de grafite. Entretanto, foi necessária a agitação da suspensão imediatamente antes da tomada da alíquota para determinação no GF AAS.

Brown e colaboradores (BROWN et al., 1991), da "Ford Motor Company" testaram dois métodos para dissolução da amostra via aquecimento por microondas. No método 1, aproximadamente 5,0 g da amostra moída foi adicionado no frasco de 120 mL para dissolução, juntamente com 5 mL de HCI e 5 mL de HF. O programa de aquecimento consistia em três etapas: a primeira com um aquecimento de 5 min a uma potência de 600 W. A segunda com 10 min sem aquecimento e a terceira etapa com 10 min de aquecimento a 600 W. Em seguida, esse ciclo foi repetido. Após o aquecimento, a amostra foi resfriada e transferida para um tubo de quartzo, e adicionado 5 mL de HCIO₄ e levada ao aquecimento em chapa. Após resfriar, foram adicionados 5 mL de água régia e feita uma diluição da amostra. No método 2, aproximadamente 0,5 g de amostra foram transferidos para o frasco de dissolução e 6 mL de HN0₃, 3 mL de HCl e 2 mL de HF foram cuidadosamente adicionados. As amostras foram dissolvidas durante 3 min a 100% de potência (600 W) e 15 min a 65% da potência (~400 W). Em seguida foram resfriadas e adicionado 89 mL de H₃BO₃ e, novamente, submetidas ao aquecimento com 100% de potência do forno de micro-ondas durante 10 min. As amostras foram resfriadas, filtradas e diluídas, conforme necessário, para a determinação por ICP-MS. Nesse trabalho, Pd, Rh, Ce, Ni, Fe e Ba foram determinados, com sólido direto por Fluorescência de Raios-X e nas soluções por ICP-MS. Houve uma pequena diferença de resultados entre ICP-MS e XRF para Fe e Ba.

Pennebaker e colaboradores (PENNEBAKER *et al.*, 2001) utilizaram o Método Carius, em sistema fechado, que utiliza tubo de vidro e aquecimento entre 250-300 °C por várias horas, para a determinação de Pt, Pd e Rh em catalisadores automotivos. Nesse método foi utilizado 35 mL de uma solução 5:1 HCl/HNO₃ e aquecimento a 240 °C por 16 h para dissolução completa, exceto dos silicatos. As técnicas ICP OES e ICP-MS foram utilizadas para a determinação de Pt, Pd e Rh em catalisadores nesse trabalho fica evidenciada a dificuldade na determinação de Pt, Pd e Rh em catalisadores automotivos devido a interferência espectral, e para alguns metais não foi escolhido o comprimento de onda mais sensível. A precisão e exatidão do método por ICP OES foi avaliada, comparando seus resultados com dados obtidos por ICP-MS com diluição isotópica. Em todos os casos, Pt, Pd e Rh encontravam-se dentro de 1% dos valores esperados.

O "*Application Note B25IA10B*" da Anton Paar (ANTON PAAR HIGH-PRECISION INSTRUMENTS) sugere a dissolução de amostras, para determinação do grupo da platina (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os), em um forno com aquecimento resistivo, o High Pressure Asher (HPA). Nesse equipamento pode-se usar ácidos como HNO₃, HCl, H₂SO₄, HF em recipientes fechados feitos de carbono vítreo ou quartzo sob alta pressão (até 130 bar) e alta temperatura (até 320 °C).

1.2. Considerações gerais sobre a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A ICP OES é uma técnica bem estabelecida para determinação elementar e tem sido largamente utilizada para análises de rotina (SILVA *et al.*, 2002). Nessa técnica é utilizado argônio para a formação do plasma, que é um gás parcialmente ionizado onde co-existem elétrons livres e íons positivos em movimento. O plasma é macroscopicamente neutro, bom condutor de eletricidade e é caracterizado pela sua elevada temperatura, bem como a sua densidade de elétrons e íons. Os elétrons livres são acelerados por um campo eletromagnético de rádio-freqüência alternado (com uma freqüência de operação que pode ser de 27.12 ou 40 MHz) que colidem com átomos e íons que transferem sua energia para o gás. Tipicamente, a temperatura em um plasma de argônio varia de 5000 a 10000 K (MANNING *et al.*, 1997).

A amostra é introduzida no plasma, onde ocorre a evaporação do solvente, formação de partículas sólidas, em seguida ocorre fusão, dissociação para formação de átomos e íons livres. Uma energia adicional é fornecida para excitar esses átomos e íons livres a um estado de energia mais elevado. Assim, o plasma é tanto uma fonte de atomização, ionização como de excitação. O estado excitado é instável e os átomos e íons perdem essa energia em excesso, quer por colisões com outras partículas, ou por uma transição para um nível de radiação de menor energia. A transição de energia para um nível mais estável ocorre com a emissão de fótons de luz que se propagam no meio com comprimento de ondas e freqüências distintas. A técnica de ICP OES utiliza-se destes espectros de emissão para obter informações analíticas qualitativas e quantitativas. Os espectros provenientes do plasma são muito complexos, requerendo policromadores para separação em discretos comprimentos de onda que chegarm até o detector para a conversão desses sinais de luz em sinais elétricos, que serão processados pelo sistema operacional do equipamento. Além da emissão de analitos e concomitantes da amostra, existe a emissão proveniente do argônio do plasma, responsável por um intenso sinal de fundo. Portanto, além do policromador com alto poder de resolução é necessário um sistema para a correção de fundo (LAJUNEN *et al.*, 2004).

A eficiência de introdução de uma amostra no ICP é determinante da sensibilidade e do limite de detecção. Para amostras líquidas, a combinação de um nebulizador e câmara de nebulização é a abordagem mais comum, mas resulta em apenas uma pequena porção (frequentemente < 3%) da amostra que atinge o plasma. Somente as partículas com diâmetro médio da ordem de 5 μm conseguem atingir o plasma, as demais são descartadas (DEAN, 2005).

A introdução de amostras líquidas é o meio mais comum para fazer com que a amostra chegue ao plasma, sobretudo devido à facilidade de manuseio e possibilidade de diluição e calibração externa com soluções analíticas de referência. Geralmente, os líquidos são dispersos em aerossóis finos antes de serem introduzidos no plasma. Os melhores desempenhos são alcançados quanto maior a quantidade de gotículas pequenas (< 5 μm) dispersas no aerossol. A remoção das gotículas grandes do fluxo de aerossol é feita por meio da câmara de nebulização. Em alguns casos, câmaras de nebulização com sistema de dessolvatação pode ser utilizado para reduzir a quantidade de solvente que chega até o plasma, reduzindo ainda mais o tamanho das gotículas, podendo inclusive melhorar a eficiência de transporte. Esses sistemas de dessolvatação são recomendados para introdução de amostras com elevados teores de solventes orgânicos (MONTASSER, 1998). Além da nebulização para soluções verdadeiras, outras abordagens para a introdução de soluções com altos teores salinos ou amostras sólidas, na forma de suspensão, tem sido recomendadas (BROEKAERT *et al.*, 2009). Entretanto, sobretudo para amostragem direta de sólidos na forma de suspensão, a complexidade devido ao cuidado com tamanho de partículas, homogeneidade, eficiência de transporte e dos processos que antecedem a atomização e ionização no plasma tem, muitas vezes, impedido a sua aceitação generalizada para análises de rotina (DEAN, 2005; WANG *et al.*, 2006; MAGALHÃES *et al.*, 1998).

Os dispositivos de amostragem mais comumente usados para introdução em ICP são os nebulizadores pneumáticos. Os nebulizadores pneumáticos usados em ICP tem duas configurações básicas. O tipo concêntrico, em que a solução da amostra passa através de um capilar interno, inserido dentro de outro capilar externo, pelo qual passa um fluxo de gás paralelo ao eixo do capilar de introdução da amostra. Em geral esse tipo de nebulizador tem melhor eficiência de nebulização e é recomendado para soluções verdadeiras, com baixo teor de sólidos dissolvidos (MONTASSER, 1998).

O nebulizador de fluxo cruzado "*crossflow*" tem um capilar que transporta o líquido em ângulo reto para o tubo que transporta o fluxo de gás em alta velocidade, facilitando assim a introdução de amostras com elevadas concentrações salinas (MANNING *et al.*, 1997). O nebulizador Babington é uma variação do nebulizador tipo "*crossflow*". No projeto original, a solução é bombeada através de um tubo de vidro que termina em uma esfera oca. A solução emerge a partir de um pequeno orifício no topo da esfera e forma uma película fina sobre a superfície exterior. O gás é forçado através de uma pequena fenda horizontal na esfera, rompendo assim o filme e produzindo um aerossol. O nebulizador ranhura em V (V-Groove) também é

considerado tipo "*crossflow*". Estes dispositivos diminuem a possibilidade de entupimento quando são utilizadas soluções com concentrações salinas elevadas. Quando esse tipo de solução é utilizada com o nebulizador concêntrico, o risco de entupimento é maior do que com nebulizadores "*crossflow*". Por outro lado, soluções com partículas em suspensão podem ser nebulizadas com o nebulizador V-Groove (MONTASSER, 1998).

Uma típica combinação de um nebulizador concêntrico em câmara de nebulização do tipo ciclônica está representada na Figura 4.



Figura 4: Esquema da câmara de nebulização ciclônica com o nebulizador concêntrico. Figura retirada e adaptada de "iCAP 6000 Series ICP-OES Spectrometer Hardware Manual"

Outro tipo de nebulizador bastante empregado é o Burgener. O princípio de funcionamento é semelhante ao do Babington e V-Groove, porém, os caminhos percorridos pela amostra e pelo fluxo de gás são paralelos. O diâmetro do capilar da amostra e da ponta do nebulizador são maiores, evitando assim o entupimento. Construídos a partir de Teflon podem ser combinados com uma câmara de nebulização de Teflon para nebulização de soluções contendo HF (BurgenerReasearchInc).

Atualmente, duas configurações de tochas estão disponíveis: axial e radial. Na configuração axial (ABDALLAH *et al.*, 1993), a tocha é posicionada horizontalmente em relação à entrada do sistema óptico enquanto que na radial (GREENFIELD *et al.*, 1964; WENDT & FESSEL, 1965), é posicionada perpendicularmente. Os equipamentos que operam com configuração axial são significativamente mais sensíveis e, graças ao desenvolvimento de novas interfaces denominadas "shear-gas" e "end-on-gas", muitas das interferências espectrais puderam ser superadas. No geral, menores limites de detecção podem sem alcançados com a configuração axial, além de menor desvio padrão relativo (RSD) e maior sinal-ruído (SBR) (TREVIZAN *et al.*, 2001).

Finalmente, o desenvolvimento dos detectores de estado sólido com possibilidade de detecção da radiação separada em espaço bidimensional, a partir de policromadores contendo prisma e grade de difração do tipo Littrow ou Echelle (BANARD *et al.*, 1993), permitiram um grande desenvolvimento nos espectrômetros nos últimos anos. Além de um pequeno ganho de sensibilidade, dependendo do tipo de detector CCD (Charge Coupled Device) ou CID (Charge Injection Device) esses arranjos permitiram a leitura simultânea de vários elementos em comprimentos de onda no intervalo de 120 a 850 nm (BRENNER & ZANDER, 2000)

1.2.1. Avaliação dos parâmetros de desempenho do ICP OES

As características e o desempenho de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado podem ser avaliados a partir de parâmetros como número de elementos e intervalo espectral capaz de abranger, seletividade, repetibilidade, estabilidade, robustez e limite de detecção (POUSSEL *et al.*, 1993).

33

O número de elementos está estritamente relacionado à faixa espectral possível de ser identificada e separada pelo sistema óptico e da resposta do detector.

A seletividade relaciona-se à resolução do sistema dispersivo do espectrômetro e pode ser estimada a partir da largura da base ou meia altura do sinal de emissão da linha de Ba(II), em 230 nm. Quanto menor esse valor, maior a resolução do sistema. Esse parâmetro é importante para avaliar as condições da óptica, minimizar interferências espectrais decorrentes da matriz e para melhorar a razão sinal-ruído (SBR).

A repetibilidade é geralmente expressa como o desvio padrão relativo (RSD) referente às flutuações das medidas do sinal de emissão de Mg(I), medido em 285 nm, em torno do valor médio de uma série de repetições (n>15), ou seja, dentro de uma mesma sequência experimental (POUSSEL *et al.*, 1995).

A estabilidade em curto e longo prazo é uma preocupação primordial em ICP OES, porque variações nas respostas ao longo do tempo, implicando em elevados desvios padrões, podem necessitar de recalibração periódica do equipamento. Para avaliar a estabilidade ao longo prazo, monitora-se o RSD da linha de Ar(I) 404 nm, Ba(II) 455 nm ou Zn(II) 206 nm (CARRÉ *et al.*, 1992). A estabilidade também gera outra informação importante que é o "*warm-up*", ou seja, a estabilidade nos primeiros minutos. O "*warm-up*" é o tempo necessário para garantir que o equipamento esteja suficientemente estável para realizar uma análise quantitativa e é medido a partir da ignição do plasma (POUSSEL *et al.*, 1995).

A robustez é a capacidade do ICP em resistir às alterações nas concentrações de ácidos e concomitantes sem qualquer variação significativa na intensidade das linhas de emissão dos analitos. Em condições robustas de

operação, os parâmetros do plasma como temperatura e densidade eletrônica não são alterados significativamente. Geralmente, as linhas iônicas são mais sensíveis a estas alterações do que as linhas atômicas, de forma que o cálculo da razão das intensidades das linhas iônica e atômica é um parâmetro amplamente usado para avaliação do comportamento do plasma guando diferentes amostras ou condições de operação são utilizadas. Para avaliar a robustez do equipamento, Mg é o elemento mais utilizado, através da razão Mg II (280 nm) / Mg I (285 nm), principalmente porque os dois comprimentos de onda são relativamente próximos, as intensidades de emissão das linhas iônica e atômica são da mesma magnitude e os valores de probabilidades de transição são conhecidas com uma precisão aceitável. Em alguns casos, principalmente para medidas com vista axial, pode ser necessário utilizar um fator de correção (ɛ) para compensar a diferença na resposta entre os dois comprimentos de onda do Mg usados. Para estabelecer o fator de correção pode-se assumir que o sinal de fundo é constante na faixa 280-285 nm. Nesse caso, deve-se medir as intensidades do fundo (BG) em 280 e 285 nm para uma solução do branco analítico e calcular a razão (ϵ) da intensidade do BG para Mg II / intensidade do BG para Mg I. A razão das intensidades dos sinais de emissão (Mg II / Mg I), obtida experimentalmente deve ser multiplicada por esse fator (STEPAN et al., 2001).

A linha 231 nm do Ni (II) é utilizada para estimar o limite de detecção (LOD) instrumental, pois essa linha apresenta a soma das energias de ionização e excitação igual a 14,01 eV, que representa o comportamento da maioria das linhas iônicas. Para o cálculo de LOD em ICP OES é conveniente utilizar o conceito de concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC), definido como sendo a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão do

fundo na linha medida (THOMSEN *et al.*, 2003). A incorporação do valor de BEC no cálculo do LOD é capaz de mostrar mais claramente, principalmente para meios complexos, qualquer mudança nas condições operacionais em comparação ao limite de detecção calculado como sendo três vezes o desvio padrão da intensidade do sinal de fundo dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração (DUBUISSON *et al.*, 1997).
2. OBJETIVO

O objetivo da pesquisa foi estudar parâmetros, tais como, moagem, tamanho de partículas, homogeneidade, segregação, dissolução de amostras e amostragem de suspensão, visando o desenvolvimento de método para a determinação de Ir, Pd, Pt e Rh por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em sílica mesoporosa para uso catalítico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

No desenvolvimento experimental foi utilizado um ICP OES (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Inglaterra), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device), óptica purgada com argônio, que permite um intervalo espectral de medidas que vai de 166 a 847 nm, com 383 mm de distância focal, policromador Echelle de 52,91 linhas/mm e fonte de rádiofreqüência de 27,12 MHz, que permite ajuste da potência aplicada de 750 a 1350 W. O gás utilizado para purgar a óptica e formar o plasma foi Argônio 99,998% v/v (Oxilúmen, São Paulo, SP). Esse aparelho possui um fluxo de argônio em contracorrente para remoção da região fria do plasma do caminho óptico (end-on gás). O sistema de introdução de amostra era constituído de uma câmara de expansão ciclônica sem restrição (Thermo Fisher Scientific) e um nebulizador Burgener, modelo T2100 Nebulizer (Burgener Research Inc., Ontario, Canada). Nesse aparelho, a amostra é bombeada através do nebulizador por uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo é controlado pelo programa (iTeva 9.7 - Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável com diâmetro do canal central de 2,0 mm. Todos os sinais de emissão foram monitorados em intensidade de sinal, usando o modo de vista axial do espectrômetro.

Para moagem das amostras foram utilizados moinhos automáticos de almofariz e pistilo, modelo MA-590 (Marconi, Piracicaba, SP), do Laboratório de Cerâmica do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES, Vitória, ES) e um moinho com almofariz de ágata automático da marca Retsch modelo RM 200 da Embrapa Sudoeste, em São Carlos, no laboratório da Prof. Dr. Ana Rita Nogueira. As determinações do tamanho e distribuição das partículas foram executadas em um analisador por espalhamento de luz laser, modelo Mastersizer 2000 Versão 5.54 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, United Kingdom).

Os diferentes tamanhos de partículas das amostras foram separados em um agitador de peneiras, modelo AS200 (Retsch, Alemanha), com telas de aço INOX, da marca Bertel.

A identificação das fases foi feita mediante o emprego de difratômetro de Raios-X da marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Centre for Driffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

As determinações de Pd, Pt e Rh também foram feitas por fluorescência de Raios-X, usando um equipamento Axios Advanced, marca PANalytical, realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Materiais (LCT), Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Para a dissolução das amostras foi utilizado um forno de micro-ondas com cavidade, modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austria), com capacidade para 16 frascos, potência de 1400 W, pressão e temperatura máximas de 40 bar e 240 °C, respectivamente.

Uma balança analítica da marca Ohaus Adventurer – Balanças Analíticas de Precisão (Mettler Toledo, São Paulo, Brasil), com precisão analítica de até 0,0001g foi utilizada para a pesagem das amostras, durante a preparação das suspensões e previamente à dissolução em forno de micro-ondas.

Um misturador por efeito vortex, modelo Q-225M, da marca Quimis (Quimis Aparelhos Científicos LTDA, São Paulo, Brasil) foi utilizado para manter a homogeneidade e a estabilidade das suspensões durante a amostragem no ICP OES.

Quando necessário, foi utilizada uma centrífuga da marca Quimis, modelo Q222TM (Quimis Aparelhos Científicos LTDA) para separação das partículas sólidas em suspensão.

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, USA). Esse sistema é constituído de três colunas de purificação, contendo carvão ativo, resina de troca iônica mista e mistura extratora Organex-Q[®].

Os seguintes reagentes foram investigados para dissolução das amostras: HNO₃ 65% (m v⁻¹), HCl 37% (m v⁻¹), H₂SO₄ 95-97% (m v⁻¹), HF 40% (m v⁻¹) (Merck, Darmstadt, Germany) e H₃BO₃ para análise (Queel, São Paulo, Brasil).

Para o estudo dos métodos e obtenção das curvas analíticas de referência foram preparadas soluções multielementares a partir de diluições sucessivas das soluções 9.864 mg L⁻¹ Pd em HCl 3-6% (v v⁻¹), 1.023 mg L⁻¹ Rh em HCl 5% (v v⁻¹), 980 mg L⁻¹ Ir em HCl 10% (v v⁻¹) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), 1.000 mg L⁻¹ Pt em HCl + HNO₃ 10% (v v⁻¹) (Specsol, São Paulo, Brasil). Para o preparo das soluções contendo os candidatos a padrão interno foram utilizadas as soluções 1000 mg L⁻¹ de Dy, Gd, In, Ru, TI e Yb em HNO₃ 10% (Specsol, São Paulo, Brasil).

3.3. Amostras

Foram estudadas e analisadas duas amostras de catalisador automotivo, fornecidas pela empresa LORENE Importação e Exportação de Metais Preciosos, São Paulo.

Junto com as amostras foram fornecidos dois laudos (Catalisador Brasil 2012 e Ledoux&Company), obtidos por dois laboratórios diferentes, com os teores de Pd, Pt e Rh, determinados por Fluorescência de Raios-X.

3.4. Procedimento

3.4.1. Moagem, avaliação do tamanho e distribuição das partículas e separação das frações.

As amostras foram divididas em duas porções, sendo uma mantida tal como enviada pela LORENE (com moagem grosseira) e outra separada para moagem fina, visando redução do tamanho de partículas e aumento da homogeneidade. As alíquotas separadas para moagem foram moídas em moinho automático de almofariz e pistilo, por 30 minutos. Em seguida foram feitas a avaliação do tamanho e distribuição das partículas, em água como meio de dispersão, calgon como dispersante e ultrassom por 1 minuto.

Doravante serão utilizados os termos "com moagem grosseira" para especificar as amostras tal como enviadas pela empresa LORENE e "com moagem fina" para especificar as amostras moídas no moinho mecânico de almofariz e pistilo.

Aproximadamente 5 gramas das amostras com moagem fina e grosseira foram peneiradas no agitador de peneiras da Retsch, utilizando peneiras com malhas de abertura de 38, 90 e 180 μ m, sendo separadas em 4 frações com os seguintes tamanhos de partícula: <38 μ m, 38-90 μ m, 90-180 μ m e >180 μ m.

3.4.2. Análise por fluorescência e difração de Raios-X

As determinações por fluorescência de Raios-X foram executadas no modo semi-quantitativo para as amostras com moagens fina e grosseira, visando à identificação dos compostos com concentração acima de 100 µg g⁻¹.

As difratometrias de Raios-X também foram feitas para as amostras com moagens fina e grosseira com o intuito de investigar a ocorrência de possíveis reações mecanoquímicas, durante a moagem no moedor mecânico de almofariz e pistilo (SANTOS *et al.*, 2005).

3.4.3. Avaliação do desempenho do ICP OES com visão axial

Para avaliar o desempenho do ICP OES foram considerados os seguintes parâmetros de mérito: seletividade, repetibilidade, estabilidade, robustez e limite de detecção (LOD). Esses parâmetros foram estimados a partir de experimentos simples e rápidos, visando conhecer o desempenho e buscando os melhores resultados gerados pelo ICP OES (POUSSEL *et al.*, 1995).

A seletividade foi estimada a partir da largura da meia altura da base do sinal de emissão da linha de Ba(II), em 230 nm.

A repetibilidade foi avaliada a partir das flutuações (RSD) de 20 medidas consecutivas do sinal de emissão de Mg(I) 285 nm.

Para avaliação da estabilidade em longo prazo e o "warm-up" foi monitorado o RSD da linha de Ar(I) 404 nm fazendo 20 medidas a cada 30 minutos.

A robustez foi avaliada a partir da razão Mg II (280 nm) / Mg I (285 nm) e multiplicando pelo fator de correção (ϵ), que foi calculado pela razão do sinal de fundo do Mg II (280 nm) / Mg I (285 nm) do branco analítico (HNO₃ 0,5%). A escolha das melhores condições foi realizada com base nos resultados obtidos da robustez, utilizando uma solução aquosa de 1 mg L⁻¹ de Mg. Essa otimização foi realizada variando-se os seguintes parâmetros:

- a) Potência RF aplicada na bobina de indução de 950 a 1300 W;
- b) Vazão do gás auxiliar de 0,5 a 1,5 L min⁻¹;
- c) Vazão do gás de nebulização de 0,45 a 0,62 L min⁻¹.

No equipamento utilizado nessa pesquisa não é possível alterar a vazão do gás do plasma, sendo este fixo em 12 L min⁻¹.

O alinhamento da posição da tocha foi feito utilizando solução padrão de 2 mg L⁻¹ de Zn.

A linha 231 nm do Ni (II) foi utilizada para estimar o LOD instrumental e incorporando o valor da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) no cálculo do LOD, usando as seguintes equações:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \qquad SBR = \frac{I_{sr} - I_{br}}{I_{br}}$$
$$LOD = \frac{3.BEC.RSD}{100}$$

onde C_{sr} representa a concentração do analito presente na solução de referência multielementar; SBR é a razão sinal analítico / sinal de fundo; I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de emissões dos analitos nas solução de referência e do branco

analítico, respectivamente, e RSD é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico (POUSSEL *et al.*, 1995; DUBUISSON *et al.*, 1997).

Na Tabela 1 estão agrupadas as figuras de mérito utilizadas para avaliar o desempenho do ICP OES.

Tabela 1: Figuras de mérito utilizadas na avaliação do desempenho do ICP OES

FIGURA DE MÉRITO	PARÂMETRO UTILIZADO
Número de elementos	Faixa espectral
Salatividada	Largura da meia altura de
Ocietividade	Ba (II) – 230 e 455 nm
Repetibilidade	RSD de Mg (I) – 285 nm
Estabilidado	RSD de Ar (I) 404 nm, Ba (II) 455 nm ou
LStabilluade	Zn (II) 206 nm
Robustez	Razão = Mg(II) 280 nm / Mg(I) 285 nm
LOD	LOD = 3 BEC RSD / 100

3.4.4. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ir, Pd, Pt, Rh e dos candidatos a padrões internos (Pl's) Dy, Gd, In, Ir, Ru e Yb

Após estabelecer as figuras de mérito foi feito um estudo para a escolha das melhores linhas de emissão dos elementos. Esses experimentos foram feitos com soluções analíticas dos elementos, soluções dos digeridos das amostras (mistura de $HNO_3 + HCI$) e suspensões do catalisador (60 mg/20 mL), moído em meio de 0,5% (v v⁻¹) HNO₃.

Inicialmente, foram selecionadas todas as linhas de emissão permitidas pelo software do equipamento (Tabela 2) e obtidas curvas de calibração para todos os elementos, nas linhas previamente selecionadas, com concentrações variando de 1,5 até 6 mg L⁻¹ de Ir, Pd, Pt e Rh. As leituras foram feitas considerando as melhores condições instrumentais estabelecidas durante a avaliação do desempenho do ICP OES.

A escolha das linhas de emissão dos PI's foi feita usando curvas de calibração com concentrações variando de 1,5 até 6 mg L⁻¹de Pd, Pt e Rh e adicionando-se 3 mg L⁻¹dos PI's em cada uma das soluções de calibração. As linhas de emissão utilizadas para os padrões internos encontram-se na Tabela 3.

Elemento	λ (nm)	Intensidade Relativa	Elemento	λ (nm)	Intensidade Relativa
				203,646 (I)	100000
	263,971 (l)	90000		204,937 (I)	35000
	205,222 (I)	185323		214,423 (I)	150000
	212,681 (II)	400000		217,467 (I)	90000
lr	215,268 (II)	120000	Pt	224,552 (II)	100000
	224,268 (II)	500000		262,803 (I)	50000
	236,804 (II)	120000		264,689 (I)	25000
	204,419 (I)	90000		265,945 (II)	150000
				299,797 (I)	80000
	229,651 (II)	120000		233,477 (II)	100000
	248,892 (I)	120000		249,077 (II)	90000
	324,270 (I)	200000		252,053 (II)	60000
Dd	340,458 (I)	400000	Dh	339,682 (I)	100000
Fu	342,124 (II)) 150000		343,489 (I)	250000
	360,955 (I)	180000		365,053 (I)	90000
	363,470 (I)	200000		369,236 (I)	180000
				395,886 (I)	12000

Tabela 2: Comprimentos de onda (λ) selecionados para obtenção das curvas analíticas de calibração.

(I) linha atômica e (II) linha iônica

Elemento	λ (nm)	Intensidade Relativa	Elemento	λ (nm)	Intensidade Relativa
	353,170 (II)	800000		335,047 (II)	600000
	364,540 (II)	500000		336,223 (II)	600000
	400,045 (II)	450000	Cd	342,247 (II)	600000
Dy	340,780 (II)	300000	Gu	310,050 (II)	500000
	353,602 (II)	150000		364,619 (II)	350000
	383,650 (II)	45000		335,862 (II)	300000
	230,606 (II)	200000		267,876 (II)	250000
	325,609 (I)	200000		240,272 (II)	20000
In	303,936 (I)	150000	Ru	266,161 (II)	80000
	451,131 (l)	100000		269,206 (II)	70000
				245,657 (II)	0
	263,971 (I)	90000		328,937 (II)	18000000
	205,222 (I)	185323		369,419 (II)	9000000
	212,681 (II)	400000		289,138 (II)	3000000
lr	215,268 (II)	120000	Yb	297,056 (II)	1200000
	224,268 (II)	500000		211,667 (II)	600000
	236,804 (II)	120000		222,446 (II)	600000
	204,419 (I)	90000		275,048 (II)	300000

Tabela 3: Comprimentos de onda (λ) selecionados para os candidatos a padrão interno.

(I) linha atômica e (II) linha iônica

3.4.5. Dissolução das amostras utilizando forno com aquecimento assistido por micro-ondas

Massas de aproximadamente 150 mg de amostras, previamente moídas, foram submetidas à dissolução em forno de micro-ondas (MW), usando o programa de aquecimento (Tabela 4) e em diferentes misturas ácidas (Tabela 5).

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	FAN
1	210	20	0	1
2	210	0	60	1
3	40	0	25	3

Tabela 4: Programa de aquecimento utilizado para dissolução das amostras.

FAN: Etapa de resfriamento

 Tabela 5: Reagentes utilizados para a dissolução das amostras.

Procedimento	Reagentes
1	6mL de água régia
2	6mL de água régia + 2 mL de HF + $H_3BO_3^*$
3	4,5 mL de HCl + 1,5 mL de H_2SO_4
4	4,5 mL de HNO $_3$ + 1,5 mL de HCl

*Procedimento feito em duas etapas

O procedimento 2 descrito para a dissolução das amostras foi feito em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizado 6 mL de água régia + 2 mL de HF e, após o término do programa de aquecimento, na segunda etapa, foi adicionado 0,9312 g de H_3BO_3 e novamente submetido ao programa de aquecimento (Tabela 4).

Após a dissolução, as amostras foram diluídas com água ultrapura para um volume final de 50 mL.

O procedimento 1 (Tabela 5) foi utilizado para dissolução das frações após o peneiramento, com posterior determinação no ICP OES.

Para as amostras com moagens fina e grosseira foram feitas dissoluções de pequenas porções de cada uma das quatro frações (<38 μ m, 38-90 μ m, 90-180 μ m e >180 μ m) e posterior determinação pelo ICP OES.

3.4.6. Calibração e determinação dos elementos Ir, Pd, Pt e Rh nas condições otimizadas em meio aquoso

Curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ dos elementos de interesse, variando de 1,5 a 6 mg L⁻¹ em 0,5% (v v⁻¹) de HNO₃. As soluções analíticas de calibração foram preparadas visando à determinação de todos os elementos em uma mesma calibração com um mesmo fator de diluição.

As condições adotadas para operação do ICP OES foram as melhores obtidas nos estudos descritos na Tabela 1.

3.5. Estudo com amostragem direta de sólidos via suspensão

3.5.1. Escolha da massa de suspensão

Foram preparadas suspensões com diferentes massas da fração da amostra designada MP 24, com tamanhos de partículas <38 µm. As massas pesadas para o preparo das suspensões foram de, aproximadamente, 20, 40, 60, 80 e 100 mg para um volume final de 20 mL de HNO₃ 0,5%. Para cada um dos casos foram comparadas as intensidades das radiações emitidas pelos analitos no ICP OES.

Para avaliar o desempenho do ICP OES em meio da suspensão foram estabelecidas as mesmas figuras de mérito como sensibilidade, robustez, seletividade e repetibilidade (precisão). A otimização foi realizada utilizando os parâmetros (fluxo de nebulização, potência e fluxo de gás auxiliar) para a suspensão de alumina.

Para garantir a estabilidade, a suspensão foi mantida sob agitação por efeito vortex, durante a amostragem.

3.5.2. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico

Após escolher a melhor massa a ser pesada, variou-se a concentração de ácido nítrico para o preparo da suspensão. As concentrações utilizadas nesse estudo foram 0,1; 0,2; 0,25; 0,5 e 1 mol L⁻¹ de HNO₃.

Não foi possível realizar a otimização com base na robustez (razão Mg(II)/Mg(I)) devido ao alto teor de magnésio na suspensão.

3.5.3. Estudo com os candidatos a padrões internos (Dy, Gd, In, Ir, Ru e Yb) para determinação Pd, Pt, Rh via suspensão.

Foi feito um estudo para a determinação de Pd, Pt e Rh via suspensão na ausência e presença dos elementos candidatos a padrões internos. Foi adicionado 3 mg L⁻¹ de Dy, Gd, In, Ir, Ru e Yb nas suspensões do catalisador (60 mg/20 mL) da amostra MP24 com tamanhos de partículas < 38 μ m e total (sem peneiramento). Essas suspensões foram introduzidas no ICP OES com agitação constante durante a amostragem e o equipamento foi calibrado com as soluções aquosas dos elementos, variando de 1,5 a 6 mg L⁻¹ em 0,5% (v v⁻¹) de HNO₃. Os resultados foram baseados na razão sinal analítico dos elementos de interesse pelo sinal analítico dos padrões internos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Tamanho e distribuição das partículas

A moagem teve como objetivo aumentar a área superficial a fim de se obter a melhor eficiência de extração dos analitos e para obtenção de partículas com diâmetros menores do que 5 µm para o preparo de suspensão e, desta forma, garantir maior eficiência de transporte das mesmas até a tocha do ICP OES.

A homogeneidade e o tamanho de partícula são parâmetros importantes a serem considerados na análise direta de sólidos por suspensão. No caso da amostragem de suspensão, o tamanho de partícula do material sólido usado para preparar a amostra influencia a estabilização, deposição e eficiência de atomização/excitação, como conseqüência, a precisão e a exatidão dos resultados analíticos. A moagem para redução do tamanho de partícula a um valor desejado (< 5 µm) depende de muitos fatores incluindo a composição da amostra, a densidade e a instrumentação usada para a homogeneização. Com a moagem, também aumenta a área superficial da amostra, facilitando o processo de dissolução total ou extração dos analitos de uma matriz refratária, como é o caso dos catalisadores automotivos.

O gráfico da distribuição do tamanho de partícula para a amostra MP 24 com moagem fina está apresentado na Figura 5.



Figura 5: Perfil de distribuição do tamanho de partículas.

A partir dos dados apresentados na figura é possível observar que 89% das partículas apresentam tamanhos <100 μm e 23% tem tamanho <5 μm. A fração de tamanho de partículas encontrado para a amostra submetida à moagem fina (<5 μm) é compatível com aqueles requeridos para o preparo de suspensões e introdução via nebulização pneumática no ICP OES.

A moagem foi importante para a homogeneização dos analitos na amostra e também para minimizar eventuais efeitos de segregação. Para a introdução da amostra via suspensão é preciso garantir que as partículas que efetivamente irão atingir o plasma estarão representando a amostra como um todo. Os resultados e discussões das concentrações dos elementos de interesse nas diferentes frações serão apresentados na Seção 4.7.

Não foi feita a medida de distribuição do tamanho de partículas na amostra MP 24 com moagem grosseira. Porém, na separação das frações foi possível observar que essa amostra tinha tamanho de partículas, majoritariamente, acima de 180 μm.

4.2. Análise por difração e fluorescência de Raios-X

As Tabelas 6 e 7 mostram os resultados obtidos da difratometria de Raios-X da amostra MP 24, com moagem fina e grosseira, respectivamente. Foi feito essa análise para investigar a ocorrência de possíveis reações mecanoquímicas e mudança na estrutura da amostra durante a etapa de moagem, o que poderia dificultar, posteriormente, o preparo da mesma.

Nome do composto	Fórmula Química	Obs
Indialita	$Mg_2Si_5Al_4O_{18}$	
Quartzo	SiO ₂	
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	
Biotita	K(Mg _{2,14} Fe _{0,58} Ti _{0,28})(Al _{1,1} Si _{2,9} O ₁₀)(OH) _{1,1} F _{0,44} O _{0,46}	
Wermlandita	Mg ₇ Al _{1,14} Fe _{0,86} (OH) ₁₈ Ca _{0,6} Mg _{0,4} (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₁₂	рр

Tabela 6: Difratometria de Raios-X feita com a amostra submetida à moagem grosseira.

Nota: pp = possível presença

Tabela 7: Difratometria de Raios-X feita com a amostra submetida à moagem fina.

Nome do composto	Fórmula Química
Indialita	Mg ₂ Si ₅ Al ₄ O ₁₈
Quartzo	SiO ₂
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Biotita	K(Mg _{2,14} Fe _{0,58} Ti _{0,28})(Al _{1,1} Si _{2,9} O ₁₀)(OH) _{1,1} F _{0,44} O _{0,46}
Wermlandita	Mg ₇ Al _{1,14} Fe _{0,86} (OH) ₁₈ Ca _{0,6} Mg _{0,4} (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₁₂

Os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7 relacionam os principais compostos presentes na amostra do catalisador. É importante destacar que a difração de Raios-X para a amostra com moagem grosseira indicou a possível presença para o composto Wermlandita. Para a amostra com moagem fina, a mesma análise confirmou a presença do referido composto. Entretanto, não foi observada a incorporação dos analitos (Pd, Pt e Rh) na estrutura da amostra. Caso isso acontecesse poderia dificultar a dissolução e, eventualmente, a determinação dos elementos de interesse na forma de suspensão, por comprometer processos de atomização, ionização e emissão no plasma.

Os resultados obtidos para as amostras MP 24 e MP 25, por fluorescência de Raios-X, feitos no LCT, nas amostras com moagens grosseira e fina (Tabela 8) e pelos laudos cedidos pela empresa LORENE (Tabelas 9 e 10) indicam os principais compostos presentes na matriz do catalisador e os elementos de interesse na forma de Rh, Pd e PtO₂.

A composição da amostra observada tanto por difração como por fluorescência de Raios-X permite avaliar a complexidade dessa matriz devido, principalmente, entre outros elementos, a presença de altas concentrações de compostos de Si e Al.

Os resultados apresentados na Tabela 8 para as amostras MP 24, com moagem grosseira e fina, com tamanho de partículas entre 38 e 90 μ m para a mostra MP 24 e para a amostra MP 25 com moagem fina (em duplicata) são concordantes para a maioria dos elementos em elevadas concentrações. Entretanto, para aqueles em menores concentrações foram observadas divergências entre os resultados, sobretudo para os elementos de interesse nessa pesquisa. Os valores reportados para o Rh (< 100 ou 200 μ g g⁻¹) foram repetidos para todas as amostras

analisadas. É importante destacar que esses valores estão muito próximos aos limites de detecção do método. Para os elementos Pd e Pt, as concentrações nas amostras MP 24 com moagem fina foram muito menores do que aquelas encontradas nas amostras com moagem grosseira.

Resultados em μg g ⁻¹					
Amostra	MP 24 ^a	MP 24 ^b M	MP 24 ^c	MP 25 M ^d	MP 25 M ^d
F	<100	7800	200	8700	200
Na ₂ O	2800	5300	3800	4500	4400
MgO	94500	102000	115000	107000	109000
AI_2O_3	343000	354000	369000	378000	382000
SiO ₂	359000	406000	370000	398000	357000
P_2O_5	17200	17800	20000	18700	20800
SO ₃	7900	10000	9100	10700	8800
CI	1200	1500	1500	<100	500
K ₂ O	5800	6300	6400	7000	7100
CaO	32400	24600	28400	4400	4300
TiO ₂	18300	13600	13700	5300	5400
Cr_2O_3	800	300	500	600	400
MnO	500	400	300	200	100
Fe ₂ O ₃	27000	14100	15700	12200	14100
NiO	7500	6000	6200	5900	6700
CuO	200	200	200	200	200
ZnO	2100	600	1800	700	2000
SrO	1000	500	700	600	700
Y_2O_3	<100	100	100	<100	<100
ZrO ₂	31200	15400	18000	15400	16800
MoO ₃	<100	<100	<100	1600	<100
Rh	<100	200	<100	200	<100
Pd	1043	400	695	500	348
BaO	3600	1100	900	900	5400
La_2O_3	2100	2700	3200	4000	3400
CeO ₂	36600	8900	10800	11300	46000
Nd ₂ O	1300	<100	1200	1600	1500
HfO ₂	700	500	600	400	600
Pt	430	<86	344	344	860
PbO	300	200	200	100	400

Tabela 8: Resultados das análises de fluorescência de raios X realizadas no LCT.

^amoagem grosseira; ^bmoagem fina; ^cfração 38-90 µm com moagem fina, ^dmoagem fina

Os valores encontrados para a fração da amostra MP 24, contendo partículas com tamanhos entre 38 e 90 µm também foram inconsistentes com a amostra total.

Ao comparar os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10, fornecidos por laboratórios distintos, podem ser observadas discrepâncias entre as concentrações reportadas apenas para o elemento Pd. Quando a comparação é feita para a amostra MP 25, entre todos os resultados, podemos constatar que somente aqueles reportados para Rh estão concordantes entre si. É importante informar que os resultados fornecidos pelo laboratório LCT são semi-quantitativos e obtidos sem padrões de calibração, indicando que para a obtenção de resultados quantitativos para esses elementos nessa amostra é fundamental a otimização do método e condições de medida. Os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10 foram transcritos como apresentados nos laudos, sem desvios padrões das medidas.

	Pd (μg g)	-1 Pt (μg g)	-1 Rh (μg g)
MP24	719	305	81
MP25	756	684	104

Tabela 9: Laudo 1 (Brasil Catalisador 2010) fornecido pela empresa Lorene.

Tabela 10: Laudo 2 (Ledoux&Company) fornecido pela empresa Lorene.

	Pd (µg g)	-1 Pt (μg g)	-1 Rh (μg g)
MP24	716	285	81
MP25	225	743	105

Comparando os resultados de concentração que constam nos dois laudos fornecidos pela empresa LORENE com os do LCT, observa-se uma significativa diferença entre os valores, sobretudo com aqueles apresentados pelo LCT. Uma possível causa dessa diferença entre as análises pode ser devido aos erros de amostragem. A amostragem de resíduos sólidos tem que seguir a Norma Brasileira Regulamentadora ABNT NBR 10007. Se essa norma não foi seguida, as porções da amostra que foram enviadas para as análises podem não ser representativas, ou seja, cada laboratório pode ter recebido porções diferentes. Na Seção 4.7 serão apresentados os resultados das análises nas diferentes frações que corroboram essa hipótese.

4.3. Avaliação do desempenho do ICP OES com visão axial

Os parâmetros de mérito listados na Tabela 1 foram usados para avaliação do desempenho do ICP OES. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11. Todos os valores foram comparados aos parâmetros de classificação estabelecidos e recomendados por Mermet e colaboradores (POUSSEL *et al.*, 1995).

FIGURA DE MÉRITO	VALOR ENCONTRADO	RESULTADO
Número de elementos	166,25 - 847,0 nm	Excelente (166-770 nm)
Seletividade	7pm	Excelente (5-7 pm)
Repetibilidade	0,48%	Excelente (0,2-0,5%)
Estabilidade	< 1%	Notável (< 1%)
Robustez	10,5	Notável (>10)
Limite de detecção	0,879 ppb	Aceitável (2-10)

Tabela 11: Parâmetros de mérito encontrados na avaliação do ICP OES.

O número de elementos é dado pela faixa espectral que o equipamento trabalha. No ICP OES utilizado nessa pesquisa, a faixa espectral é de 166,25 a 847,0 nm. Antes de todas as determinações foram feitas pré-purga da óptica do equipamento com Argônio por, no mínimo, 3 horas.

A sensibilidade está relacionada com a resolução do sistema dispersivo e foi estimada a partir da largura relativa à meia altura da linha de Ba (II) em 230 nm. O valor encontrado foi de 7 pm, considerado excelente. Foi escolhido apenas esse comprimento de onda porque o equipamento possui apenas um sistema óptico e a maioria das linhas, para os elementos de interesse, estão localizadas nessa faixa do espectro eletromagnético.

A estabilidade ao longo de 15 minutos iniciais mostrou resultados com RSD < 0,48%. É importante destacar que desde o instante zero de medida, este valor foi inferior a 1%. Após 1 e 3 horas, o RSD da linha de Ar 404 nm continuava <1%. Esses resultados podem ser considerados excelentes para a estabilidade em curto e longo prazo.

A robustez foi avaliada variando-se a potência do gerador de rádio-frequência e as vazões do gás auxiliar e de nebulização. As Figuras 6, 7 e 8 mostram os resultados da otimização dos parâmetros potência da RF, fluxo do gás de nebulização e vazão do gás auxiliar, respectivamente, com base nos valores da razão Mg II/MgI.

Na Figura 6 pode-se observar que o maior valor da razão Mg II/MgI foi obtido com a potência em 1300 W, mas para aumentar a vida útil da tocha e não trabalhar próximo a potência limite estabelecida no software do equipamento, que é de 1350 W, a potência escolhida foi de 1250 W.



Figura 6: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da potência do gerador de rádiofrequência.



Figura 7: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da vazão do gás de nebulização.



Figura 8: Valores da razão Mg II/MgI em função da variação da vazão do gás auxiliar.

 Tabela 12: Condições operacionais do ICP OES.

Vista	Axial
Diâmetro interno do tubo central	2 mm
Rádio frequência do gerador	27,12 MHz
Potência aplicada	1250 W
Vazão do gás " <i>coolant</i> "	12 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,5 L min⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,57 L min ⁻¹
Vazão de aspiração da amostra	1 L min ⁻¹
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Burgener T 2100

As vazões do gás de nebulização e auxiliar escolhidas foram de 0,57 e 0,50, respectivamente, pois apresentaram maiores valores da razão Mg II/MgI. Na melhor condição, o valor da razão Mg(II) / Mg(I) foi de 8,1 e multiplicando esse valor pelo fator de correção ($\varepsilon = 1,3$), para compensar a diferença na resposta entre os dois comprimentos de onda do Mg usados, o valor da robustez foi igual a 10,5. Razões \geq

10 indicam que, teoricamente, o plasma é resistente às variações na composição das amostras e a efeitos de matriz (POUSSEL *et al.*, 1995).

4.4. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ir, Pd, Pt, Rh

Usando os parâmetros apresentados na Tabela 12 foram feitos os testes para a seleção dos melhores comprimentos de onda. Esse estudo baseou-se na avaliação da maior razão sinal-ruído e a presença de bandas que pudessem gerar interferências espectrais. Para cada comprimento de onda (Tabela 2) foram selecionadas as regiões de maior intensidade e correção do sinal de fundo na vizinhança do sinal de emissão do analito, usando o software do equipamento.

Após essa seleção foram feitas calibrações para todas as linhas de emissão selecionadas, usando soluções analíticas de referência preparadas em meio de ácido nítrico (Figura 9). As curvas de calibração obtidas para as soluções aquosas apresentaram boa linearidade. As linhas mais sensíveis foram 212 e 224 nm para Ir, 340 e 360 nm para o Pd, 214 nm para Pt e 343 e 369 nm para o Rh.

Porém, ao serem introduzidas soluções analíticas na presença de componentes da matriz (procedimento 1 da Tabela 5) foram observados intensos valores de sinal de fundo (background), sobrepondo-se as várias linhas analíticas de interesse. A Figura 10 permite verificar o tipo de efeito observado em que foi analisado um padrão 3 mg L⁻¹ de Rh e solução da amostra MP24, submetida ao procedimento 1 de dissolução (Tabela 5), evidenciando o efeito de matriz sobre o sinal de fundo. Os efeitos de matriz, provocando interferências espectrais foram, no geral, prejudiciais para a maioria dos comprimentos de onda escolhidos para esses elementos. Apesar dos bons resultados observados na Figura 9, o aumento do sinal

de fundo restringiu a escolha dos comprimentos. Após confrontar os resultados por solução aquosa e em meio da amostra, foram escolhidos os melhores comprimentos de onda, apresentados na Tabela 13. Esses comprimentos de onda foram utilizados em todas as determinações subseqüentes, tanto para soluções aquosas como para os estudos das suspensões. É importante destacar que os comprimentos de onda escolhidos não estavam totalmente isentos de interferências espectrais e, em todos os casos, foi necessário a correção do sinal de fundo.



Figura 9: Curvas de calibração para diferentes comprimentos de onda para Ir, Pd, Pt e Rh.



Figura 10: Perfil do sinal analítico de Rh em solução aquosa e em presença da matriz da amostra digerida

Elemento	Comprimento de onda (nm)	a Intensidade relativa	
lr	224,268 (II)	500000	
Pd	324,270 (I)	200000	
Pt	214,423 (II)	150000	
Rh	343,489 (I)	250000	

Tabela 13: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de Ir, Pd, Pt, Rh no ICP OES.

(I) Linha atômica; (II) Linha iônica

4.5. Estudo da dissolução das amostras

O Ir é um elemento que está presente nos catalisadores utilizados nos propulsores de motores de foguetes. É mais raro o emprego desse elemento nos catalisadores automotivos, por esse motivo, os resultados seguintes se restringem às determinações de Pd, Pt e Rh.

Com a falta de material de referência certificado, foi feito um estudo de adição e recuperação de analitos. A Tabela 14 mostra os resultados das concentrações obtidas para os elementos de interesse, usando os 4 procedimentos propostos (Tabela 5), para a fração de 38-90 µm da amostra MP24 com moagem fina e os resultados em porcentagem da recuperação dos analitos. De todos os 4 procedimentos adotados, a dissolução só foi total no procedimento 2, usando HF que teve uma segunda etapa para complexação do fluoreto.

	-1 Pd (μg g)	Pt (μg g)	-1 Rh (μg g)
Procedimento 1	566 ± 2	260 ± 1	167 ± 1
Recuperação (%)	98	97	97
Procedimento 2	311 ± 5	135 ± 4	90 ± 5
Recuperação (%)	81	90	84
Procedimento 3	567 ± 2	254 ± 1	149 ± 2
Recuperação (%)	121	115	118
Procedimento 4	534 ± 2	197 ± 2	128 ± 2
Recuperação (%)	83	81	85
XRF* (LCT/Poli-USP)	695	344	<100

Tabela 14: Concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos.

* XRF = Fluorescência de Raios-X

Como a amostra contém alto teor de silício, foi necessária a adição de HF para a dissolução total da amostra. Em contrapartida, como a amostra possuía elevados teores de Ca, Mg e terras raras, foi observada a formação de sais insolúveis de fluoreto, após o resfriamento do digerido. Assim, para ressolubilizar os fluoretos insolúveis (por exemplo, CaF₂, MgF₂, NaAlF₄) foi adicionado H₃BO₃ ao digerido para formação de HBF₄ (FRUG, 2010; LANGMUIHR, 1966; VIEIRA *et al.*,

2005). Adicionalmente, a neutralização do fluoreto da solução minimizou o desgaste de parte de vidro do sistema de introdução de amostras do ICP OES.

A comparação dos valores encontrados para cada um dos procedimentos com os valores obtidos pelos três laboratórios, por fluorescência de Raios-X, mostra que, apesar da dissolução total, o procedimento 2 gerou os menores resultados. Porém, foi o único cujo resultado é o mais concordante para o Rh. As concentrações de Pd obtidas para os procedimentos 1, 3 e 4 foram sistematicamente menores do que aqueles valores reportados pelos Laudos 1 e 2. No caso da Pt, apenas o procedimento 1 resultou em concentração concordante com os valores apresentados nos Laudos.

Considerando os valores de recuperação obtidos para os analitos no teste de adição e a proximidade com os valores previstos nos laudos 1 e 2, o procedimento 1 foi escolhido para os estudos seguintes.

4.6. Avaliação de padrão interno para a determinação dos elementos

Os padrões internos (PIs) vem sendo extensamente utilizados em Química Analítica para correção de erros sistemáticos e aleatórios e também para calibração de equipamentos (GROTTI *et al.,* 2003; CUADROS-RODRIGUEZ *et al.,* 2001). As condições que garantem a obtenção dessas melhorias estão relacionadas com a similaridade entre as propriedades físico-químicas do analito e as do PI, ou seja, ambos devem se comportar de maneira o mais semelhante possível frente às variações instrumentais e frente as condições experimentais adotadas.

Inicialmente, os candidatos a padrões internos selecionados foram os elementos Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb e TI, baseados em estudos prévios do nosso

grupo de pesquisa (SOUZA, 2011). Entretando, foi observada a presença de La e Y na amostra. Os elementos Sc e TI não foram estudados por problemas com os padrões disponíveis. Devido às semelhanças entre as características físico-químicas dos analitos com Ru e Ir, esses elementos também foram avaliados como padrões internos.

As concentrações dos elementos Pd, Pt e Rh, utilizando os diferentes procedimentos de dissolução da amostra (Tabela 5) foram novamente determinadas na presença e ausência dos candidatos a PI (Dy, Gd, In, Ir, Ru, e Yb). Os resultados encontram-se nas Figuras 11, 12 e 13. Os resultados obtidos na ausência dos padrões internos são concordantes com aqueles previamente reportados na Tabela 14.

Para o elemento Pd, os valores baseados na correção do sinal com Dy e Yb foram menores do que aqueles observados na ausência desses elementos, para todos os procedimentos de dissolução.



Figura 11: Resultados da concentração de Pd na ausência e presença e Pl nos diferentes procedimentos.



Figura 12: Resultados da concentração de Pt na ausência e presença e PI nos diferentes procedimentos.



Figura 13: Resultados da concentração de Rh na ausência e presença e PI nos diferentes procedimentos.

Para todos os outros padrões internos, os valores de concentrações de Pd foram maiores do que aqueles observados na ausência. Entretanto, com o padrão interno Ru os valores forem mais próximos daqueles esperados. Para o elemento Pt, tal como observado para o Pd, menores recuperações foram observadas para o padrão interno Dy. Todos os outros padrões internos aumentaram as concentrações, quando comparado com aqueles obtidos na ausência do padrão interno, exceto o In no procedimento 2.

Para o Rh, diferentemente dos demais elementos, o Dy teve um comportamento semelhante em todos os procedimentos de dissolução, e em todos os casos, os valores de concentração se aproximaram do esperado.

Considerando todos os resultados apresentados nas Figuras 11, 12 e 13, o procedimento de dissolução 1, usando os padrões internos Ru para Pd, Yb para Pt e Dy para Rh foi escolhido como o mais adequado para as determinações do elementos. Na Tabela 15 estão apresentados os resultados das concentrações de Pd, Pt e Rh, na ausência e presença de Ru, Yb e Dy como padrões internos, usando o procedimento 1 de dissolução. Nessa tabela também estão representados os limites de detecção, determinados segundo a equação apresentada na Tabela 1. No caso dos limites usando os padrões internos, foram consideradas as razões das soluções do branco e de referência, bem como dos BEC associados aos analitos e aos padrões internos.

	Pd -1 (μg g)	Pd/Ru -1 (µg g)	Ρt -1 (μg g)	Pt/Yb -1 (μg g)	Rh 1 (µg g)	Rh/Dy -1 (µg g)
Procedimento 1	566 ± 2	639 ± 9	260 ± 1	315 ± 5	167 ± 1	96 ± 1
LD	0,033	0,020	0,004	0,008	0,003	0,070
XRF* (LCT – fração 38- 90 μm)	69	95	34	14	<1	00

Tabela 15: Concentração e limite de detecção (LD) de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 nos diferentes procedimentos, sem e com o uso de padrão interno.

* XRF = Fluorescência de Raios-X

4.7. Avaliação de segregação dos analitos na amostra

Para verificar a possível segregação da amostra e a influência da moagem nas determinações, diferentes frações da amostra, com moagem grosseira e moagem fina foram submetidas ao procedimento 1 (Tabela 5) de dissolução e os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 16-18.

 Tabela 16: Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem grosseira.

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	Paládio	Platina	Ródio	
Fração	(µg g ⁻¹ )	(μg g ⁻¹ )	(μg g ⁻¹ )	
Total	768 ± 2	586,8 ± 0,4	$202,1 \pm 0,4$	
<38 µm	1728 ± 48	1428 ± 14	526 ± 13	
38-90 μm	1413 ± 66	1200 ± 18	430 ± 19	
90-180 μm	1539 ± 6	1121 ± 12	368 ± 2	
>180 µm	259 ± 45	347 ± 12	90 ± 2	
Laudo 1	756	684	104	
Laudo 2	225	743	105	
LCT ¹	344	500	200	
LCT ²	858	348	<100	

Os resultados obtidos para amostra com moagem grosseira (Tabela 16), indicam que os elementos estão distribuídos de maneira heterogênea entre as frações. No geral, nas frações com tamanhos de partículas < 180 µm foram encontradas as maiores concentrações dos elementos. Nas frações com tamanhos de partículas > 180 µm as concentrações de todos os elementos foram, significativamente, menores, sobretudo para o Pd e Pt. É também importante frisar que nenhum dos valores encontrados para as frações são concordantes com aqueles obtidos para a amostra total (mistura das frações). Esses resultados são importantes indicadores de possível segregação da amostra no frasco de armazenamento, podendo gerar resultados errôneos, caso não seja adequadamente agitada antes da amostragem para análise.

As diferenças entre as concentrações dos elementos nas frações tendem a diminuir após a moagem fina. Os resultados para as amostras MP 24 e MP 25 estão apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente. A avaliação dos dados apresentados nas tabelas é possível observar que as concentrações dos elementos em todas as frações são, praticamente, as mesmas, inclusive na fração total (amostra sem peneirar). As concentrações em todas as frações estão, de certa forma, concordando com aquelas expressas nos laudos.

	Paládio	Platina	Ródio
Fração	(μg g )	(μg g )	(μg g ⁻¹ )
Total	782 ± 5	754 ± 3	221 ± 1
<38 μm	802 ± 6	688 ± 2	228 ± 2
38-90 μm	865 ± 4	664 ± 2	212 ± 2
90-180 μm	987 ± 3	755 ± 1	241 ± 1
>180 µm	935 ± 8	758 ± 5	237 ± 2
Laudo 1	756	684	104
Laudo 2	225	743	105
XRF* (LCT – fração 38- 90 μm)	695	344	<100

**Tabela 17:** Resultados das concentrações das diferentes frações da amostra MP 25 com moagem fina.

**Tabela 18:** Resultados das concentrações de Pd, Pt e Rh na amostra MP 24 com moagem fina nas diferentes frações da amostra.

Tamanho da partícula (µm)	Paládio (µg g )	Platina (µg g )	⁻¹ Ródio (µg g )
MP24 <38	599 ± 4	280 ± 3	150 ± 3
MP24 38-90	531,4 ± 0,4	$247,9 \pm 0,9$	157 ± 1
MP24 90-180	606 ± 4	270 ± 3	178 ± 4
MP24 >180	339 ± 1	$156,3 \pm 0,6$	$104,2 \pm 0,6$
MP24 Total	616 ± 2	$288,3 \pm 0,5$	183 ± 1,3
Laudo 1	719	288	80
Laudo 2	716	285	81
XRF* (LCT – fração 38- 90 μm)	695	344	<100

As informações obtidas nesse estudo indicam que a moagem fina pode ser uma etapa importante e necessária no sentido de evitar segregação da amostra. Adicionalmente, a moagem fina propiciou os estudos envolvendo amostragem de suspensão.

#### 4.8. Estudo visando à determinação direta de sólidos via suspensão

As condições instrumentais utilizadas no estudo da análise direta de sólidos, via suspensão, foram as mesmas utilizadas nos estudos com soluções aquosas e estão descritas na Tabela 12.

Nesse caso, os estudos para avaliar a robustez, baseados na razão Mg(II)/Mg(I), não foram bem sucedidos devido às elevadas concentrações de Mg na amostra, o que provocou saturação do sinal nos comprimentos de onda recomendados para esse estudo. Por esse motivo, as condições robustas determinadas usando soluções aquosas foram àquelas empregadas nos estudos com amostragem de suspensão.

Para a introdução das suspensões foi utilizado o nebulizador Burgener, que exibe tolerância para partículas da ordem de 450 µm, muito recomendado na introdução direta de amostras com altos teores de sólidos dissolvidos. Além dessa característica, ele exibe uma eficiência de nebulização um pouco maior do que os nebulizadores concêntricos convencionais, chegando até a 5%.

#### 4.8.1. Estudo da massa de amostra usada para preparar a suspensão

Foram preparadas suspensões usando diferentes massas da fração da amostra MP 24, <38 μm, com aproximadamente 20, 40, 60, 80 e 100 mg para um

volume final de 20 mL de HNO₃ 0,5%. Cada uma das suspensões foi introduzida no ICP OES, sob agitação constante por efeito vortex para evitar deposição das maiores partículas, minimizando os erros na amostragem. Os resultados das intensidades dos sinais de emissão para os elementos em função das massas estão apresentados na Figura 14.



Figura 14: Variação da intensidade dos analitos pelo aumento da massa da amostra.

A partir dos resultados apresentados na Figura 14 observa-se que a intensidade de sinal para todos os elementos aumenta com o aumento da massa da amostra, indicando que maiores quantidades de amostra contendo Pd, Pt e Rh estão chegando na tocha do ICP.

Como esperado e informado nos laudos 1 e 2 (amostra MP24), as maiores intensidades de sinais foram observadas para Pd. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para a Pt que apresentou resultados muito próximos aos do Rh.

Apesar das maiores intensidades de sinais serem observadas para massas de 80 e 100 mg, foi observado entupimento do sistema de introdução de amostra.
Além disso, foi também observado intenso acúmulo de sólidos na câmara de nebulização ciclônica, que demandou lavagem posterior às análises.

É importante salientar que nesse estudo foi utilizada a câmara de nebulização ciclônica sem restrição. Quando a câmara com restrição foi utilizada os sinais de emissão foram muito menores do que os observados para a câmara sem restrição.

Com base nos resultados da Figura 14 e considerando os problemas acima apresentados, a massa escolhida para o preparo das suspensões para avaliar o efeito da concentração ácida foi de 60 mg.

# 4.8.2. Estudo do efeito da concentração de acido nítrico no preparo das suspensões

Os estudos para avaliar a influência da concentração de  $HNO_3$  na determinação dos elementos via amostragem de suspensões e na extração dos mesmos para a solução também foram realizados com a amostra MP24. Nesse caso, foram preparadas suspensões com a amostra MP24 utilizando a fração da amostra com moagem fina, com tamanho de partícula <38 µm (MP24 <38) e com a amostra sem peneirar (MP 24T).

Para isso, 60 mg das amostras foram utilizadas para preparar 20 mL de suspensão no meio ácido desejado.

Os resultados das intensidades de sinais emitidos pelo ICP OES, obtidos para Pd, Pt e Rh nas suspensões em diferentes meios de ácido nítrico, não foram diferentes daqueles observados na Figura 14. Não foi observada maior estabilidade da suspensão com o aumento da concentração ácida.

Também foram feitas medidas das intensidades de sinais para os sobrenadantes em cada meio ácido estudado com a finalidade de investigar a extração dos elementos. Para isso, após separação das partículas em suspensão, por centrifugação a 4000 rpm, durante 20 minutos, as soluções foram introduzidas no ICP OES. Nas condições estudadas, ou seja, com agitação manual das suspensões não foram observadas extrações dos elementos de interesse para a solução. Outro experimento, usando as mesmas condições, porém com agitação das suspensões em banho ultrassônico, durante 15 minutos, com centrifugação e análise do sobrenadante também revelou que não ocorreu extração dos analitos de interesse para a solução ácida. Esses resultados indicam que, apesar de não ter observado reações mecanoquímica durante as análises por difração de Raios-X, os procedimentos de moagem grosseira e fina modificaram a interação dos elementos de interesse com a matriz, dificultando a dissolução para o meio extrator. Além disso, esses elementos são adicionados ao catalisador na forma metálica, sendo difícil a oxidação dos mesmos com ácido nítrico diluído.

Com base nesses resultados, foi utilizada a suspensão com 0,5% (v  $v^{-1}$ ) de HNO₃ para avaliar as concentrações dos elementos de interesse a partir de calibração do ICP OES com soluções aquosas.

#### 4.8.3. Determinação dos elementos via suspensão

Massas de 60 mg da amostra MP24, utilizando a fração com moagem fina (<38  $\mu$ m) e com a amostra sem peneirar (MP 24T) foram preparadas em 20 ml de ácido nítrico 0,5% v v⁻¹. O ICP OES foi calibrado com soluções aquosas, contendo de (1,5 a 6 mg L⁻¹) em meio de com 0,5% (v v⁻¹) de HNO₃. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19. Observa-se que as concentrações encontradas são inferiores aquelas obtidas para soluções aquosas e também quando

comparados aos valores reportados nos laudos 1 e 2 (Tabela 18). É importante comentar que, apesar de serem inferiores aos valores esperados, as concentrações encontradas para as suspensões com diferentes tamanhos de partículas renderam resultados muito próximos, indicando que, nesse caso, o preparo das suspensões parece ser independente do tamanho de partículas da amostra submetida à moagem fina. Uma possível hipótese para justificar os valores muito abaixo daqueles esperados pode estar relacionada ao fato de que as partículas diminutas que chegam ao plasma (< 5  $\mu$ m) podem não conter os elementos de interesse. Considerando que os elementos Pd, Pt e Rh estão depositados na superfície do catalisador, a possibilidade de não encontrá-los nas pequenas partículas não é improvável.

	Paládio (µg g )	Platina (µg g )	-₁ Ródio (μg g )
MP24 <38	198 ± 3	79 ± 3	41 ± 5
MP24 T	199 ± 3	$83,7 \pm 0,7$	$40,9 \pm 0,2$
Laudo 1	719	288	80
Laudo 2	716	285	81

**Tabela 19:** Resultados de concentração de Pd, Pt e Rh na amostra MP24 determinados por ICP OESvia suspensão.

Como apresentado anteriormente (Tabela 8), essa amostra possui uma matriz extremamente complexa, com elevados teores de Si e Al, o que pode provocar severas interferências espectrais e, eventualmente, químicas. A comparação desses resultados com aqueles obtidos quando a amostra foi totalmente solubilizada (procedimento 2) da Tabela 14, podem reforçar essa hipótese.

## 4.8.4. Investigação do uso de padrões internos para a determinação dos elementos via suspensão

Com base nos melhores resultados obtidos com o uso dos padrões internos na determinação dos elementos via solução aquosa, foi também feito um estudo para investigar a possibilidade de usar padrões internos na amostragem de suspensão. As suspensões foram preparadas com 60 mg da amostra MP24, com moagem fina com (<38 µm) e sem peneiramento (MP 24T), em 20 ml de ácido nítrico 0,5% v v⁻¹ com adição de 3 mg L⁻¹ dos padrões internos (Dy, Gd, In, Ir, Ru e Yb). Os resultados para as determinações estão apresentados na forma de gráficos das concentrações obtidas para cada amostra (Figuras 15-17).



Figura 15: Resultados da concentração de Pd na ausência e presença e PI para as duas suspensões.



Figura 16: Resultados da concentração de Pt na ausência e presença e PI para as duas suspensões.



Figura 17: Resultados da concentração de Rh na ausência e presença e PI para as duas suspensões.

Como observado para as soluções aquosas, o elemento Ru usado como padrão interno para o Pd (Figura 15), nos comprimentos de onda de 266,1 nm e 269,2 nm, foi o que apresentou as maiores concentrações. Entretanto, os valores das concentrações obtidas estão muito abaixo daqueles esperados. Da mesma forma, foi observado comportamento semelhante ao das soluções aquosas com o uso de Yb como padrão interno para a Pt (Figura 16). Entretanto, não foi observado o mesmo comportamento para o Rh, no qual o melhor padrão interno para solução aquosa foi o Dy que na suspensão não resultou melhora na concentração final. Nesse caso, o melhor padrão interno para o Rh seria o Ru.

### 5. CONCLUSÃO

As análises do tamanho e distribuição das partículas, bem como as determinações por fluorescência e difração de Raios-X foram importantes para caracterização da amostra e evidenciar a complexidade da matriz estudada. Entretanto, os resultados de fluorescência de Raios-X obtidos nesse trabalho e por aqueles fornecidos pela empresa interessada nas análises desses catalisadores, indicaram que devem ser tomados cuidados na amostragem para a obtenção de resultados precisos e exatos.

A moagem foi fundamental para aumentar a homogeneidade dos analitos na amostra, aumentar a área superficial para facilitar o processo de extração e minimizar possíveis efeitos de segregação durante o armazenamento. Esses efeitos foram constatados nas determinações dos elementos nas diferentes frações com moagem grosseira e moagem fina.

O estudo da avaliação dos parâmetros de mérito do ICP OES bem como da escolha das linhas de emissão foram importantes para garantir as melhores condições de operação do ICP OES, necessária devido à complexidade da matriz, com alto teor de aluminosilicato, o que pode provocar interferências espectrais, com aumento do sinal de fundo, e químicas. Não foi possível um estudo detalhado para identificar as interferências observadas nesse estudo, porém foi possível verificar que elas ocorreram, o que limitou ao uso de apenas uma linha de emissão para cada analito.

O procedimento de dissolução parcial da amostra com água régia foi o que proporcionou as melhores recuperações e resultados próximos daqueles obtidos por fluorescência de Raios-X. Entretanto, mesmo com dissolução parcial, evitando a

introdução de grande parte da matriz no ICP, as recuperações foram inferiores àquelas esperadas. Com isso, o uso de padrão interno foi necessário e corrigiu possíveis interferências de matriz, sendo assim, recomenda-se a utilização de padrões internos como Ru para determinação de Pd, Yb para Pt e Dy para Rh, após a dissolução da amostra com água régia.

Considera-se que os estudos com amostragem direta do sólido não são suficientes para se chegar a uma conclusão da aplicação ou não desse método para a determinação dos elementos de interesse na matriz do catalisador com amostragem de suspensão. Entretanto, algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar os resultados muito abaixo daqueles obtidos por fluorescência de Raios-X e com amostragem de soluções. Tanto a amostra com moagem fina como aquela com moagem grosseira apresentaram os mesmos resultados nas determinações por suspensão, indicando que, nos dois casos a quantidade de partículas (< 5µm), contendo os elementos de interesse que chegaram ao plasma foi a mesma. Entretanto, a partir desses resultados não é possível ter informações se as partículas que efetivamente chegaram ao plasma continham em sua composição a mesma quantidade dos elementos da amostra. Nesse caso, a amostragem da suspensão não foi representativa da amostra como um todo, o que prejudicou, significativamente, a exatidão dos resultados.

Espera-se que o método recomendado, usando preparo de amostra com extração em água régia e aquecimento assistido por micro-ondas com posterior determinação por ICP OES seja adotado pela empresa LORENE para determinação de Pd, Pt e Rh nos resíduos de catalisadores utilizado para reciclagem.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, M. H.; DIEMIASZONEK, R.; JAROSZ, J.; MERMET, J. M.; ROBIN, J.; TRASSY, C. Spectrometric study on radiofrequency induced plasma. 1. Analytical performance. Analytica Chimica Acta, 84: 271, 1976.

AMBERGER, M. A.; BROEKAERT, J. A. C. Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry and analysis of the powders by ICP atomic emission spectrometry subsequent to sample digestion. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 24, p. 1517–1523, 2009.

ARRUDA M. A. Z. Trends in sample preparation. New York, USA : Nova Science Publishers, 2006.

AUGUSTO, K. S.; GOMES, O. F. M. Caracterização microestrutural qualitativa de catalisadores automotivos. XVI Jornada de Iniciação Científica - CETEM. - Rio de Janeiro, 2008.

BENCS, L.; RAVINDRA, K.; GRIEKEN, R. V. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. Spectrochimica Acta Part B, v. 58, p. 1723–1755, 2003.

COLEMAN, D. M.; OUDSEMA, K. A.; CARTER III, R. O. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in automotive catalytic converters using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Liquid Nebulization. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 12, p. 239–246, 1997. BROWN, J. A.; KUNZ, F. W.; BELITZ, R. K. Characterization of automotive catalysts using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sample Preparation. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 6, p. 393-395, 1991.

Burgener Reasearch Inc. - 30 de abril de 2012 http://burgenerresearch.com/EppMethod.html.

CAL-PRIETO, M. J.; FELIPE-SOTELO, M. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (E TAAS). A literature review from 1990 to 2000. Talanta, v. 57, p. 1-51, 2002.

CARRÉ, M., POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Drift Diagnostics in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 7, p. 791-797, 1992.

CHEN, J.; HECK, R. M.; FARRAUTO, R. Y. Deactivation regeneration and poison - resistant catalysts: commercial experience in stationary pollution abatement. Catalys Today, v. 11, p. 517-545, 1992.

CHEN, L. Y.; YUC, Y. H.; JENGA, F. T. Study on the thermal deactivation of motorcycle catalytic converters by laboratory aging tests. Environmental Technology, v. 31, n. 3, p. 337–345, 2010.

CONAMA - Ministério do Meio Ambiente. 27 de maio de 2012 - http://www.mma.gov.br/conama.

CUADROS-RODREGUEZ, L.; GAMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPEZ, E. M.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Calibration in chemical measurements processes. II A methodological approach. Trends in Analytical Chemistry, v. 20, p. 620–636, 2001. DEAN, J. R. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. Northumbria University, Newcastle, UK. John Wiley & Sons Ltd, 2005.

DELLA, V. P. Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais), UFSC, Florianópolis, 2001

Digestion of Platinum Group Metals by HPA-S. Anton Paar High-Precision Instruments.

DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M.; Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 12, p. 281–286, 1997.

EBDON, L.; FOULKES, M.; SUTTON, K. Slurry nebulization in plasmas. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 12, p. 213-229, 1997.

ECONOMIA&NEGÓCIOS. 19 de maio de 2012. http://economia.estadao.com.br/cotacoes de moedas e ouro.htm.

FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. Catalysis Today. 1999, 351-360.

FERNANDES, D. M.; NETO A. A.; CARDOSO, M. J. B.; ZOTIN, F. M. Z. Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging. Catalysis Today, 133–135, p. 574–58, 2008.

FERNANDES, D. M.; SCOFIELD, C. F.; NETO A. A.; CARDOSO, M. J. B.; ZOTIN, F. M. Z. The influence of temperature on the deactivation of commercial Pd/Rh

83

automotive catalysts. Process Safety and Environmental Protection, v. 87, p. 315–322, 2009.

Grotti, M., E. Magi, et al. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.18, n.3, p.274-281. 2003.

HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. Automobile exhaust catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 221, p. 443–457, 2001.

HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. Catalytic air pollution control: commercial technology. New York: Wiley & Sons, 1995.

KIM, W.; KIM, B.; CHOI, D.; OKI, T.; KIM, S. Selective recovery of catalyst layer from supporting matrix of ceramic-honeycomb-type automobile catalyst. Journal of Hazardous Materials, v. 183, p. 29–34, 2010.

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. Introduction to Microwave sample Preparation. New York, USA: American Chemical Society, 1997.

KRUG, F. J.; Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar – 1a Ed. Revisada, Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP), Secção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, SP, 2010.

KURFÜST, U. Solid Sample Analysis. Berlin-Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1998.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. University of Oulu, Finland: The Royal Society of Chemistry, 2004. LANGMUIHR, F.J. & FRINGSTAD, K. An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of the composition of silicate rocks in 38-40% hydrofluoric acid. Analytica Chimica Acta, v. 35, p. 131-135, 1966.

MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de Suspensões: Emprego da Técnica na Análise Direta de Amostras. Química Nova, v. 21, p. 459-466, 1998.

MANNING, T. J.; GROW, W. R. Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. The Chemical Educator, v. 2, n. 1, p. 1-9, 1997.

MATIAS, T. B. Análise química de materiais cerâmicos dissolução por fusão e medidas por ICP OES com configuração axial. Tese (Doutorado em Química Analítica). IQ/UFSCar, São Carlos, 2007.

MEEL, K. V.; SMEKENS, A.; BEHETS, M.; KAZANDJIAN, M.; GRIEKEN R. V. Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target x-ray fluorescence spectrometry. Analytical Chemistry, v. 79, n. 16, p. 6383–6389, 2007

MONTASSER, A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Washington, DC: Wiley-VCH, 1998.

MORCELLI, C. P. R. Determinação de irídio em baixas concentrações (sub ng g⁻¹) em materiais geológicos por ativação neutrônica. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) IPEN/USP, São Paulo, 1999.

NORMA BRASILEIRA REGULAMENTADORA, ABNT NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos. Segunda edição 31.05.2004

NOMURA, C. S.; SILVA et al. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica: uma revisão. Química Nova, v. 31, n. 1, p. 104-113, 2007.

PARENT, M; VANHOE, H.; MOENS, L.; DAMS, R. Investigation of HfO⁺ interference in the determination of platinum in a catalytic. Talanta, v. 44, p. 221-230, 1997.

PASSOS, E. B. Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005

PENNEBAKER, F. M.; DENTON, B. M. High-Precision, Simultaneous Analysis of Pt, Pd, and Rh in Catalytic Converter Samples. Applied Spectroscopy, v. 55, n. 4, p. 504-509, 2001.

PETROVA P.; VELICHKOV, S.; VELITCHKOVA, N,; HAVEZOV, I.; DASKALOVA, N. Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. Spectrochimica Acta Part B, v. 65, p. 130–136, 2010.

PLATINUM TODAY. 19 de maio de 2012. http://www.platinum.matthey.com/cgibin/dynamic.pl?template=historical.

POUSSEL, E.; MERMET, J. M. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. Applied Spectroscopy, v. 49, n. 10, 12A-18A, 1995.

POUSSEL, E.; MERMET, J. M.; SAMUEL, O. Simple experiments for the control, the evaluation and the diagnosis of Inductively coupled plasma sequential systems. Spectrochimica Acta, v. 48B, n. 6/7, 742-755, 1993.

PUIG, A. I.; ALVARADO, J. I. Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, v. 61, p. 1050–1053, 2006.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. Química Nova., v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

SANTOS, M. C. NÓBREGA, J. A. Slurry nebulization in plasmas for analysis of inorganic materials. Applied Spectroscopy Reviews, v. 41, p. 427-448, 2006.

SANTOS, M. C., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A. Clay and refractory materials slurries in inductively coupled plasma optical emission spectrometry: effects of mechanochemical synthesis on emission intensities of analytes. Journal Brazilian Chemical Society, V. 16, n. 3A, p. 372-380, 2005.

SILVA, C. S., NÓBREGA, J. A.; BLANCO, T. Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial. Química Nova, v. 25, n. 6b, p. 1194-1196, 2002.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, S.S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of ICP OES with axially and radially viewed configurations. Spectrochimica Acta Part B, v. 57, p. 1905–1913, 2002.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. Cerâmica, v. 55, p. 170-176, 2009.

SOUZA, A. L. Estudo de métodos visando à análise direta de alumina, cimento e quartzo em ICP OES. Tese (Doutorado em Química Analitica). IQ/USP, São Paulo, 2011.

STEPAN, M. MUSIL, P.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, v. 56, p. 443-453, 2001.

THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of detection in spectroscopy. Spectroscopy, v. 18(13), p. 112-114, 2003.

TREVIZAN, L. C. NÓBREGA, J. A. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with axially viewed configuration: an Overview of applications. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 4, p. 678-690, 2007.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 29, p. 547-553, 2005.

WANG, Z.; QIU, D.; NI, Z; TAO, G.; YANG, P. Direct determination of impurities in high purity silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization technique. Analytica Chimica Acta, v. 577, p. 288–294, 2006