

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

Alexandre Luiz de Souza

***Estudo de métodos visando à análise direta
de alumina, cimento e quartzo em ICP OES***

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

São Paulo

Data de depósito na SPG

15/06/2011

ALEXANDRE LUIZ DE SOUZA

Alexandre Luiz de Souza

***Estudo de métodos visando à análise direta
de alumina, cimento e quartzo em ICP OES***

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências Químicas*

Orientador : Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo

2011

Dedicatórias

Ao meu pai Luiz,

A minha mãe Zelinda

A minha querida noiva Sabrina

ao meu querido irmão Bruno

Ao meu amigo Fábio Silva

E a todas as pessoas que acreditaram em mim

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano,

responsável pela minha formação

A minha segunda família que encontrei em São Paulo

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pela amizade, orientação e ensinamentos que vão além dos limites da pós-graduação.

À Prof^a. Dr^a. Elisabeth de Oliveira pela amizade e apoio durante o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Paulo Rogério Correia Miranda pelas conversas e discussões envolvendo o ensino de Química Analítica, pela grande amizade e apoio desde o início da minha pós-graduação.

A meu pai, minha mãe, meus irmãos e minha madrasta, pelo incentivo permanente e toda minha família.

Aos meus amigos do IQ-USP

Aos meus grandes amigos e irmãos Fabio Ferreira da Silva e Luiz Antonio Zanolli, que me apoiaram desde o início e me ajudaram em todos os momentos.

A minha grande amiga Valeska, por ter me ajudado a obter grande parte dos dados experimentais desse trabalho

Ao CNPQ e FAPESP pelo auxílio financeiro e à FAPESP pela bolsa concedida (processo 07/54399-0) e por acreditar nesse projeto de pesquisa

A minha segunda família, Fátima, Tomas, Kátia e Thiago pelo carinho e amizade

E em especial, a minha companheira e meu grande amor Sabrina, pelo apoio, paciência e pelo carinho.

A Deus, por ser essa força maior que nos ajuda diariamente.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

Meu muito Obrigado.

Resumo

(Souza, A. L.) **Estudos de métodos visando à análise direta de alumina, cimento e quartzo em ICP OES, 2011.** Número de páginas do trabalho (147p). Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo deste estudo foi avaliar parâmetros para o desenvolvimento de métodos visando à determinação elementar em alumina, cimento e quartzo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com amostragem de suspensão. Alguns elementos foram investigados como possíveis candidatos a padrões internos (PIs) Be, Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb e Tl. Amostras de material de referência certificado (CRM) de alumina (Alumina Reduction Grade – 699), de cimento Portland (1889a Blended with Limestone e 1886a White Portland cement with low iron) do National Institute of Standard and Technology (NIST), e amostras de quartzo, cedidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), denominados T-4FI, T-2FI e T-4GR, foram utilizadas na otimização instrumental, no desenvolvimento e na avaliação da exatidão do método. Nanopartículas de sílica de alta pureza (Wacker HDK[®] T40), Wacker Chemie AG foram utilizadas no estudo de adsorção dos elementos e padrões internos como proposta de produção de material calibrante para a análise direta de sólidos. Para a escolha dos PIs foram construídos gráficos de correlação usando valores de potenciais de excitação, energias de ionização e temperaturas de fusão dos analitos e dos candidatos a PIs. Análise exploratória por agrupamentos hierárquicos (HCA) e análise dos componentes principais (PCA), também foram realizadas. A avaliação de desempenho do ICP OES foi feita em meio das suspensões das amostras a partir do estabelecimento de figuras de mérito como sensibilidade, robustez, seletividade e repetibilidade. Na otimização do foram considerados os parâmetros potência, vazão de nebulização e vazão de gás auxiliar. A determinação de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina foi feita após dissolução em forno de micro-ondas com posterior precipitação do Al(III) com NH₃. O uso de padrão interno foi essencial para a exatidão do método, com recuperações do CRM que variaram de 83 a 117%. Para a matriz cimento foram avaliados o efeito da

concentração de ácido nítrico na extração dos analitos (Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, Ti e Zn) e na adsorção dos elementos candidatos a PIs (Be, Sc, In, Dy). As determinações por suspensão e uso de padrão interno (exceto para Cr, S e Zn), com 0,5% v v⁻¹ de HNO₃, nebulizador Burgener e condições robustas do ICP geraram resultados com recuperações entre 68 e 119%. As determinações de Al, Ba, Cr, Fe, K, Li, Mg, Na, Sr e Ti em quartzo foram executadas com introdução de suspensão e ausência de padrão interno, usando condições do ICP similares àquelas adotadas na determinação elementar para matriz de cimento. Nesse caso as recuperações variaram de 90 a 107%. A adsorção dos analitos e padrões internos sobre as nanopartículas de sílica pode ser uma alternativa para a preparação de padrões de calibração quando se deseja realizar a introdução direta do material sólido em suspensão.

Palavras-chave: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, análise direta, suspensão, alumina, cimento e quartzo

ABSTRACT

(Souza, A. L.) **Studies of methods aiming the direct analysis of alumina, cement and quartz by ICP OES, 2011.** Number of pages (147p.). Doctor Thesis - Graduate Program in Science, Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this study was to evaluate parameters for the development of methods for elements determination in alumina, cement and quartz by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) with slurry sampling. Some elements were investigated as candidates for internal standards (ISs) Be, Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb and Tl. Samples of certified reference material (CRM) of alumina (Alumina Reduction Grade - 699), Portland cement (blended with the 1889a and 1886a Limestone White Portland cement with low iron) from the National Institute of Standards and Technology (NIST), and quartz samples, supplied by the Department of Physics from Federal University of São Carlos (UFSCar), named T-4FI, T-2FI and T4GR were used to optimize instrumental, method development and accuracy evaluation of the method. Nanoparticles of high purity silica (Wacker HDK T40 ®), Wacker Chemie AG were used in the study adsorption of the analytes and internal standards as calibrating material for direct analysis of solids. Correlation graphs using excitation potentials, ionization energies and melting point temperatures were used for choosing the best ISs. Exploratory analysis using hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) were also performed. Optimization of ICP OES was performed in aqueous and slurry samples to establishment figures of merit, such as sensitivity, robustness, selectivity and repeatability. In the optimization of ICP, power supply, nebulizer flow rate and auxiliary gas flow rate were considered. The determination of Ca, Fe, Ga, In, Si and Zn in alumina was made after decomposition in a microwave oven with subsequent precipitation of Al(III) with NH₃ gas. The internal standard was essential to obtain the accuracy of the method, with recoveries of CRM analysis ranging from 83 to 117%. For the cement analysis was evaluated the effect of nitric acid concentration over analytes extraction (Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, Ti and Zn) and ISs candidate adsorption (Be, Sc, In and Dy). Determinations of the elements in cement slurry with the internal standard

(except for Cr and Zn), with 0.5% v v⁻¹ HNO₃, nebulizer Burgener and robust conditions of ICP produced results with recoveries between 68 and 119%. The determinations of Al, Ba, Cr, Fe, K, Li, Mg, Na, Sr and Ti in quartz were performed with the slurry introduction and without of internal standard, using similar conditions of those adopted for cement matrix. In this case the recoveries ranged from 90 to 107% with addition and recovery test. The adsorption of the analytes and internal standards on silica nanoparticles could be an alternative for the preparation of calibration standards when considering performing the direct introduction of solid material

Keywords: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, direct analysis, slurry, alumina, cement and quartz

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS: Atomic Absorption Spectrometry

BEC: Background equivalent concentration

CCD: Charge coupled device

CID: Charge injection device

CRM: Certified reference material

DC OES: Direct current optical emission spectrometry

DC-MS: Direct current mass spectrometry

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry

GF AAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

I_{analito} : Intensidade de emissão do Analito

ICP MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

I_{PI} : Intensidade de emissão do Padrão Interno

LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LOD: Limit of detection

LTE: Local thermodynamic equilibrium

NAA: Neutron activation analysis

NIST: National Institute of Standard and Technology

PI: Padrão Interno

RF: Radiofrequency

RSD: Relative standard deviation

SBR: Signal to background ratio

SCD: Segmented charge device

SD: Standard Deviation

SIMAAS: Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry

SS GF AAS: Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

XRF: X-Ray Fluorescence

Sumário

1. Introdução.....	16
1.1. Aspectos gerais da análise direta de sólidos.....	17
1.2. Aspectos gerais sobre ICP OES com vista radial e axial.....	20
1.3. Determinação elementar via introdução de suspensão em ICP OES.....	24
1.4. Tamanho de partícula na análise de suspensão.....	28
1.5. Estabilidade e homogeneidade da suspensão.....	30
1.6. Calibração dos ICPs para determinações de suspensões.....	31
1.7. Considerações gerais sobre alumina, cimento e quartzo.....	36
2. Objetivo.....	45
3. Experimental.....	46
3.1. Instrumentação.....	46
3.2. Reagentes e soluções.....	48
3.3. Amostras.....	49
3.4. Procedimento.....	50
3.4.1. Emprego de gráfico de correlação e análise quimiométrica para a escolha dos padrões internos (PI).....	51
3.4.2. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP OES utilizando nebulizador Babington em solução aquosa.....	56

3.4.3. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES com vista axial utilizando nebulizador Babington e suspensão de alumina.....	58
3.4.3.1. Determinação de Ca, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Si, V e Zn em amostra de referência certificada de alumina para a avaliação da exatidão.....	58
3.4.4. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES utilizando nebulizador Burgner e suspensão de alumina.....	59
3.4.4.1. Avaliação da interferência de Al nos sinais de emissão de Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V, Ti e Zn.....	60
3.4.4.2. Avaliação de procedimentos para a decomposição da alumina.....	61
3.4.4.3. Precipitação e separação do Al na forma de $Al(OH)_3$	63
3.4.4.4. Determinação de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina.....	64
3.4.5. Condições instrumentais utilizadas no estudo com a matriz de cimento.....	65
3.4.5.1. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico.....	67
3.4.5.2. Avaliação da recuperação nos diferentes meios ácidos estudados.....	68
3.4.5.3. Determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn em amostras de referência certificada de cimento.....	69
3.4.6. Avaliação dos procedimentos para a decomposição da matriz de quartzo.....	70
3.4.6.1. Determinação elementar nas amostras de quartzo após dissolução em forno de microondas com cavidade.....	71
3.4.6.2. Análise da distribuição do tamanho das partículas.....	73

3.4.6.3. Determinação elementar com a introdução direta do quartzo na forma de suspensão.....	74
3.4.7. Estudo de adsorção dos analitos e padrões internos sobre a superfície da sílica.....	70
3.4.7.1. Ativação da superfície da sílica.....	75
3.4.7.2. Efeito da variação do pH na adsorção dos elementos.....	75
4. Resultados e Discussão.....	77
4.1. Emprego dos gráficos de correlação e análise quimiométrica para as escolhas dos PIs em ICP com vista axial.....	77
4.2. Otimizações dos parâmetros instrumentais utilizando nebulizador Babington para ICP OES com visão axial em solução aquosa.....	84
4.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais utilizando nebulizador Babington para ICP OES com visão axial e suspensão de alumina.....	87
4.2.2. Determinação de Ca, Cr, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Si, V e Zn em amostra de referência certificada de alumina para a avaliação da exatidão.....	93
4.2.3. Avaliação da interferência de Al nos sinais de emissão dos analitos (Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V, Ti e Zn) e dos candidatos a PIs (Be, Sc, Dy, Gd, In, La e Y).....	95
4.3. Avaliação dos procedimentos para a decomposição da alumina.....	103
4.3.1. Precipitação e separação do Al na forma de Al(OH) ₃	103
4.3.2. Determinação dos elementos Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina.....	104
4.4. Estudos com a matriz cimento.....	108
4.4.1. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico.....	108

4.4.2. Avaliação da recuperação nos diferentes meios ácidos.....	112
4.4.3. Determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn em amostras de referência certificada de cimento.....	119
4.5. Estudo com a matriz quartzo.....	127
4.5.1. Análise da distribuição do tamanho das partículas.....	127
4.5.2. Determinação elementar nas amostras de quartzo após dissolução em forno de micro-ondas com cavidade.....	129
4.5.3. Determinação elementar de Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti em amostras de quartzo por suspensão.....	130
4.6. Estudo da adsorção dos analitos e padrões internos sobre a superfície das nanopartículas de sílica.....	132
4.6.1. Ativação da superfície.....	132
5. Conclusões.....	136
6. Referências bibliográficas.....	138

1. Introdução

Dentre os diversos tipos de amostras visando à análise elementar, uma grande parte se encontra na forma sólida. A maioria dos métodos para determinações elementares nessas amostras sólidas requer, tradicionalmente, que elas sejam convertidas previamente em solução aquosa (Sulcek e Povondra, 1989; Arruda, 2006; Krug, 2010). Os procedimentos de decomposição por via seca ou por via úmida são usuais para matrizes orgânicas e inorgânicas. Nesses casos a digestão ácida é a mais comum para ambas as classes de matrizes, sendo os métodos de cinzas e combustão muito utilizados para algumas matrizes orgânicas (e.g. alimentos) e fusão para matrizes inorgânicas refratárias (Sulcek e Povondra, 1989; Bock, 1979; Anderson, 1991; Matias, 2007; Arruda, 2006; Krug, 2010). Entre esses procedimentos por via úmida, a decomposição em sistemas com frascos fechados é, geralmente, a mais eficiente e recomendada quando se deseja a determinação de elementos em níveis de traços e ultratraços (Arruda, 2006). Os sistemas com frasco fechado oferecem uma série de vantagens, tais como; menor volume de reagentes, menor tempo de digestão, diminuição de perdas por volatilização e contaminações (Kingston e Haswell, 1997; Arruda, 2006; Krug, 2010).

Muitos materiais de alta pureza, principalmente aqueles usados para fins tecnológicos, por exemplo, materiais refratários e cerâmicos estruturais e funcionais com aplicações industriais e em dispositivos eletrônicos são, geralmente, de difícil decomposição, transformando o preparo da amostra em uma das etapas de maior desafio. Em geral, a combinação de diferentes ácidos e altas temperaturas são requisitos necessários para a decomposição completa. Porém, a solução final pode apresentar acidez e sólidos dissolvidos que necessite de altas diluições, o que, em

geral, compromete a detectabilidade dos elementos de interesse. Além disso, a pureza dos ácidos utilizados também deve ser considerada no sentido de evitar contaminação e elevados valores do branco das amostras.

Vários trabalhos da literatura têm dado especial atenção na simplificação dos procedimentos de preparo de amostras com essas características. O objetivo principal é minimizar ou até mesmo evitar os procedimentos de decomposição total. Nesse contexto, os métodos de análise direta, dentre os quais se destacam aqueles envolvendo amostragem de suspensões ou amostragem direta do sólido são alternativas viáveis. Na maioria das vezes, o procedimento de preparo se reduz a uma etapa de moagem para cominuição da amostra, buscando menor tamanho de partículas, homogeneidade e representatividade (Matias, 2007; Arruda, 2006; Krug, 2010; Kurfüst, 1998; Cal-Prieto *et al.*, 2002; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008; Vale *et al.*, 2006).

1.1. Aspectos gerais da análise direta de sólidos

Os métodos de análise direta de sólidos são empregados nas determinações elementares em materiais de alta pureza ou de natureza refratária. Esses métodos apresentam algumas características de interesse, tais como: (a) simplificação do pré-tratamento da amostra, diminuindo o tempo de análise e o trabalho operacional; (b) minimização de contaminações e de perdas de analitos em comparação aos procedimentos de digestão; (c) evitam o uso de reagentes perigosos e corrosivos; (d) podem ser aplicados em amostras inorgânicas e orgânicas; (e) devido à pequena massa de amostra necessária para análise, alguns podem ser utilizados para avaliar microhomogeneidade de materiais; e (f) são considerados métodos limpos devido ao

pequeno volume de resíduo gerado. Porém, apesar das vantagens associadas existem algumas dificuldades que merecem destaque, tais como, a homogeneidade e o tamanho de partículas. A homogeneidade do analito no material é crítica devido à pequena massa de amostra empregada para análise, sobretudo para os métodos de análise direta como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de massas com fonte de plasma e ablação a laser (LA-ICP-MS) e espectrometria de emissão induzida por laser (LIBS). Em geral, boa homogeneidade é conseguida com bons procedimentos de moagem, tais como moinho de bolas, moinho mecânico de almofariz e moagem criogênica, o que transforma a amostra em um conjunto de pequenas partículas, com distribuição que varia de 1 a 100 μm . O tamanho das partículas também influenciam nos processos de transporte, vaporização e atomização. Quando homogeneidade e tamanho de partículas não são respeitados na análise direta de sólidos a precisão e exatidão dos resultados analíticos são severamente comprometidos (Arruda, 2006; Krug, 2010; Kurfüst, 1998; Cal-Prieto *et al.*, 2002; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008; Vale *et al.*, 2006).

Embora soluções analíticas de referências possam ser empregadas para a calibração do instrumento visando à análise direta de sólidos, em muitos casos faz-se necessário o uso de materiais de referência. Porém, esses materiais não estão disponíveis comercialmente para todas as matrizes de interesse, e quando estão não são certificados para massas diminutas da amostra. Em geral, as massas mínimas recomendadas para a análise de materiais de referência certificados são superiores a 100 ou 500 mg (Zeisler, 1998).

Outra vertente da análise direta de sólidos são os métodos que empregam amostragem de suspensão. Esses métodos apresentam as mesmas vantagens da amostragem direta de sólido. Porém, a curva analítica de calibração pode ser obtida, em muitos casos, com o emprego de soluções analíticas de calibração em meio aquoso e, na maioria das vezes, a introdução da amostra pode ser feita com o mesmo sistema utilizado para amostragem de soluções aquosas (Matias, 2007; Arruda, 2006; Krug, 2010; Vale *et al.*, 2006). Os aspectos críticos relacionados à amostragem de suspensão estão relacionados à estabilidade da mesma que deve ter as partículas dispersas homogeneamente antes da introdução no equipamento e introdução da amostra nos equipamentos que utilizam nebulização pneumática. Se as partículas se aglutinarem ou sedimentarem pode comprometer a amostragem, prejudicando a precisão e exatidão dos resultados analíticos. Processos como aglutinação ou sedimentação podem ser minimizados com a adição de ácidos, surfactantes não iônicos ou solventes orgânicos à suspensão. Os métodos que utilizam nebulização pneumática estão mais sujeitos a erros de transporte em comparação aqueles com amostragem discreta. Nesse caso, o ideal é que a suspensão seja preparada a partir de amostra que tenha distribuição de partículas da ordem de 5 μm . Somente partículas com essas dimensões serão efetivamente transportadas até os atomizadores. Em todos os casos, a calibração inadequada ou suspensões não homogêneas e sem controle de tamanho de partículas podem comprometer a precisão e exatidão dos resultados (Arruda, 2006; Krug, 2010; Kurfüst, 1998; Cal-Prieto *et al.*, 2002; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008; Vale *et al.*, 2006).

Este tipo de abordagem, utilizando análise direta de sólidos, vem sendo executada por várias técnicas analíticas, sendo as mais tradicionais a espectrometria de emissão óptica com ablação por arco ou faísca (DC OES) ou com espectrometria de massas (DC MS), difração de raios-X, fluorescência de raios-X e análise por ativação neutrônica (NAA). Porém, outras técnicas espectroanalíticas tiveram sistemas de introdução de amostras desenvolvidos ou adaptados para permitir análise de sólidos, seja na forma direta ou na forma de suspensão, entre elas estão a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (F AAS) e por forno de grafite (GF AAS) (Arruda, 2006; Krug, 2010; Kurfüst, 1998; Cal-Prieto *et al.*, 2002; Ferreira *et al.*, 2010; Vale *et al.*, 2006), a espectrometria de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) (Song *et al.*, 1997), espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Resano *et al.*, 2008; Montaser, 1998; Lajunem, 2004; Hill, 2007; Xiang *et al.*, 2006; Resano *et al.*, 2006; Schwarzer *et al.*, 2006; Li e Jiang, 2006).

1.2. Aspectos gerais sobre ICP OES com vista radial e axial

Atualmente a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) possui equipamentos cujas medidas das emissões de átomos e íons podem ser feitas explorando uma pequena região transversal do plasma (visão radial) ou explorando uma maior região longitudinal do plasma (visão axial) esse tipo de arranjo associado às modificações tecnológicas na parte óptica (rede de difração Echelle com arranjo Littrow), nos sistemas de introdução de amostras, como os nebulizadores ultrassônicos, no aumento do tempo de residência dos átomos e íons

no plasma, no uso de detectores de estado sólido (CCD, SCD ou CID) e mudanças nas características do gerador de RF possibilitaram a medida de várias linhas espectrais simultaneamente, com significativo ganho de sensibilidade (de 5 até 20 vezes) em relação à configuração radial (Montaser, 1998; Lajunem, 2004; Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000).

A configuração axial teve, inicialmente, pouca aceitação devido às severas interferências matriciais causadas, principalmente, pelos elementos facilmente ionizáveis e pela formação de compostos moleculares na região fria do plasma (Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000; Ivaldi e Tyson, 1995; Silva *et al.*, 2002; Brenner *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2004; Thomson e Barnes, 1992). Esses problemas, relacionados às interferências específicas para equipamentos com configuração axial foram superados com o desenvolvimento de novas interfaces denominadas “shear-gas” (entrada de gás N₂ ou ar perpendicular à extremidade superior do plasma) ou “end-on-gas” (baixo vazão de gás Ar que é introduzida em contra fluxo, frontalmente à extremidade do plasma) (Silva *et al.*, 2004).

Atualmente, com o crescente avanço tecnológico dos instrumentos, os problemas relacionados às interferências nas medidas em equipamentos com configuração axial, quando comparados aos equipamentos com configuração radial estão se tornando mais mitos do que realidade (Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000; Ivaldi e Tyson, 1995; Silva *et al.*, 2002; Brenner *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2004; Thompson e Barner, 1992).

Na configuração radial, os ajustes da potência da fonte de radiofrequência, da vazão do gás de nebulização e da altura de observação podem ser suficientes para eliminar ou minimizar os efeitos negativos de emissões indesejáveis que podem

prejudicar a detecção do sinal analítico (Silva *et al.*, 2002; Thompson e Barnes, 1992). Já para a configuração axial, os ajustes da potência da fonte de radiofrequência, da vazão do gás de nebulização e do gás auxiliar, são utilizados para aumentar a sensibilidade e a robustez do plasma (Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000; Ivaldi e Tyson, 1995; Silva *et al.*, 2002; Brenner *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2004).

A robustez é um parâmetro importante para verificar o desempenho analítico de um ICP OES porque gera informações que permitem estimar as condições de atomização-excitação do plasma. A razão das intensidades das linhas de emissão iônica (285, 213 nm) e atômica (280, 270 nm) do magnésio (Mg II/ Mg I) proposta por Mermet *et al.*, 1991 (Mermet e Poussel, 1995; Mermet, 1989; Dennaud *et al.*, 2001; Poussel *et al.*, 1993) é utilizada para avaliar e otimizar a robustez. Essa razão permite não só a avaliação do equilíbrio termodinâmico local (LTE), mas também reflete qualquer ineficiência nos processos de atomização, excitação e ionização. O LTE é uma característica importante para a compreensão dos processos no plasma. Quando a razão Mg II/ Mg I atinge valores acima de 8 é um indicativo de que o aparelho está sendo operado nas condições robustas de trabalho, ou seja, que o aparelho está nas melhores condições de atomização-excitação, correspondente ao equilíbrio termodinâmico local (Mermet, 1991). Como regra geral, pode-se dizer que quando o ICP opera em condições robustas aumenta-se a probabilidade de o sistema suportar variações na composição da matriz, sem comprometimento dos resultados analíticos. Uma das razões pela escolha do magnésio é a proximidade das energias de excitação das linhas atômica (4,65 eV) e iônica (4,42 eV). Esses valores de energia foram calculados a partir dos números de ondas (35051 cm^{-1} e

35669 cm^{-1}) das respectivas linhas de emissão de magnésio (Mermet, 1991). Trabalhar com potências mais elevadas, baixa vazão do gás de nebulização e tubos injetores com diâmetro superior a 2 mm, aumenta essa razão, devido ao aumento da energia do plasma e tempo de residência das espécies, favorecendo a excitação e emissão do Mg(II).

Essa razão para o ICP com visão axial é, em geral, menor quando comparada com a visão radial (Mermet, 1989; Poussel *et al.*, 1993). Dennaud *et al.*, 2001 avaliaram o comportamento de equipamentos comerciais com vista axial e propuseram um procedimento para estabelecer as condições robustas e permitir comparações com os equipamentos com vista radial. A correção proposta baseia-se em um fator ε , que é calculado fazendo-se a razão dos valores de sinais de fundo encontrados para as linhas em 285,213 e 280,270 nm do magnésio ($S_{\text{fundo}285,213}/S_{\text{fundo}280,270}$). A multiplicação dos valores encontrados da razão Mg II/ Mg I por este fator ε permite a obtenção de resultados comparáveis àqueles obtidos para aparelhos com vista radial.

Para diagnosticar o desempenho de um ICP OES, Poussel *et al.*, 1993, realizaram uma série de experimentos, empregando determinadas linhas de emissão de Ba, Mg e Ni com a finalidade de verificar a resolução espectral, eficiências de ionização e de excitação (robustez), estabilidade e limites de detecção, respectivamente. A escolha das linhas de emissão e dos elementos utilizados no procedimento de diagnóstico foi detalhadamente discutida pelos autores em diferentes trabalhos (Mermet e Poussel, 1995; Dennaud *et al.*, 2001; Poussel *et al.*, 1993).

Empregando uma sequência de experimentos anteriormente propostos por (Mermet e Poussel, 1993), Silva *et al.*, 2002 avaliaram o desempenho de ICP OES com configuração radial e axial. O tempo de estabilização recomendado para o equipamento avaliado foi de 10 min. Foi aplicada potência de 1,3 kW e vazão de nebulização de 0,7 L min⁻¹. Nessas condições a razão Mg II/Mg I foi superior a 10. A estabilidade do equipamento em curto e em longos períodos foi considerada excelente. A resolução espectral do policromador Littrow/Echelle avaliado foi de 9 e 32 pm nas regiões do UV e VIS, respectivamente.

Estes diagnósticos rápidos e simples são muito utilizados para avaliar as condições do plasma e do instrumento, sendo indispensáveis em determinações elementares por esta técnica, pois assegura a confiabilidade nos resultados analíticos.

1.3. Determinação elementar via introdução de suspensão em ICP OES

Os sistemas de amostragem mais usuais em ICP OES envolvem a introdução de amostras na forma de soluções. Nesses casos as soluções são convertidas em um aerossol de pequenas gotículas que são selecionadas na câmara de expansão. O parâmetro mais crítico para a avaliação desse sistema é a medida da eficiência de transporte dos analitos presentes na amostra para o plasma, ou a taxa de nebulização (formação das micro-gotículas), pois a quantidade de solução que chega ao plasma não ultrapassa 5% do total da amostra nebulizada, dependendo do tipo de nebulizador utilizado. Em geral, quanto maior a eficiência de transporte, melhor será a sensibilidade (Montaser, 1998).

Idealmente, o sistema de introdução de amostra não deve afetar a estabilidade

do plasma de argônio acoplado indutivamente, o que ocorreria se um volume excessivo de solução aquosa fosse introduzido no plasma, necessita ser estável ao longo do tempo, ter repetibilidade e reprodutibilidade adequadas e não deve sofrer efeitos pronunciados tais como, entupimento, queda de eficiência ou grandes variações causadas pelas propriedades físicas e químicas da solução da amostra, como, por exemplo, viscosidade, tensão superficial e teor de sólidos dissolvidos. Mesmo não atendendo a todos esses requisitos, os nebulizadores mais comumente utilizados para a introdução de amostras líquidas em ICPs são os pneumáticos. Dentre eles podemos destacar os concêntricos (tipo Meinhard), de fluxo cruzado (Cross Flow) e Babington (V-Groove), para macro volumes. A eficiência desses dispositivos é baixa, ou seja, a porcentagem de gotículas que atingem o plasma é de 1 a 5%. Nebulizadores concêntricos não são recomendados para a introdução de suspensões, pois ocorreria um imediato bloqueio do tubo central de aspiração da amostra. Para a introdução de suspensão em ICP OES, o nebulizador concêntrico é, usualmente, substituído pelos nebulizadores do tipo Babington ou ranhura em V (V-Groove), que são mais tolerantes ao teor de sólidos dissolvidos na solução (Montaser, 1998; Lajunem, 2004; Hill, 2007). Entretanto, devido aos processos que ocorrem durante a conversão da suspensão em um aerossol e durante a atomização-excitação-ionização no plasma, podem ocorrer interferências causadas pelo processo de nebulização e transporte da amostra, interferências espectrais e não espectrais.

O processo de transporte e nebulização está sujeito a interferências devido à mudança na viscosidade, tensão superficial ou densidade das amostras. Já as interferências espectrais são causadas, principalmente, pelo espectro contínuo do

argônio, emissão molecular ou de átomos em altas concentrações. Já as interferências não espectrais, pela formação de compostos altamente estáveis no plasma ou por elementos facilmente ionizáveis. Esses processos juntos ou ocorrendo separadamente, podem prejudicar a precisão e a exatidão dos resultados (Montaser, 1998; Lajunen, 2004; Hill, 2007). Dessa forma, alguns parâmetros muito importantes devem ser considerados na amostragem de suspensão em ICP OES como concentração da suspensão, fluxo de nebulização, geometria da câmara de nebulização, diâmetro do tubo central de injeção, potência aplicada da radiofrequência, tamanho das partículas da amostra, a homogeneidade dos analitos nessas partículas e a calibração. Estes três últimos são considerados parâmetros críticos (Kurfüst, 1998; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008). O controle desses parâmetros é pré-requisito fundamental para obter precisão e exatidão dos resultados e estão conectados a três critérios essenciais: eficiência de transporte das partículas sólidas na suspensão através dos processos de nebulização para o plasma; atomizações incompletas dos analitos nestas partículas sólidas; e a instabilidade da suspensão. Montaser, 1998, Ebdon *et al.*, 1997, Santos e Nóbrega, 2006 e Ferreira *et al.*, 2010 em suas revisões, pontuam todos esses itens, explicando suas importâncias nas análises elementares com amostragem de suspensão por ICP OES.

A introdução de suspensões como procedimento de análise em ICPs, vem sendo utilizada como uma ferramenta analítica para a determinação de elementos em diversas matrizes, tanto empregando detectores ópticos como detectores de massas. Plasmas para fins analíticos são, em geral, fontes de altas temperaturas, um pré-requisito importante para que analitos em matrizes complexas sejam,

eficientemente, atomizadas, ionizadas e excitadas (Kurfüst, 1998; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008).

A introdução direta de suspensões em plasmas com configuração radial está bem desenvolvida, sendo empregada por diversos autores na determinação elementar em diversas matrizes (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010). Entretanto, para aparelhos com configuração axial, a introdução direta de suspensões ainda não tem muitas aplicações. Apesar do grande interesse, indicados pelo número de publicações na área, existem grandes desafios a serem superados (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Ferreira *et al.*, 2010; Resano *et al.*, 2008): (a) devido ao sistema de introdução ser via nebulização forçada, a introdução da amostra no plasma continua sendo um fator limitante devido à quantidade de sólidos dissolvidos, tamanho das partículas e a distribuição dos analitos nas partículas; (b) interferências químicas devido aos processos de transferência de calor e incompleta atomização das espécies no plasma; e (c) interferências espectrais, devida à emissão molecular dos concomitantes da matriz. Esses efeitos independentes ou associados podem afetar diretamente a precisão e exatidão dos resultados (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006).

Particularmente, a análise direta de amostras sólidas via amostragem de suspensão é recomendada nas determinações de elementos traços em materiais de difícil dissolução, como carvões (Ebdon e Wilkinson, 1987), cimentos (Silva *et al.*, 2002; Marjonovic *et al.*, 2000), argilas (Silva *et al.*, 2002; Laird *et al.*, 1991), matrizes cerâmicas (Wang *et al.*, 2006; Nickel e Broekaert, 1999), materiais particulados (Halmos *et al.*, 2005; Ni *et al.*, 2005) e geológicos (Jarvis e Role, 1992; Ribeiro *et al.*, 2004).

1.4. Tamanho da partícula na análise de suspensão

É bem conhecido que o tamanho de partículas é um dos parâmetros mais críticos na análise direta de suspensões por ICP OES. Partículas grandes não atingem o plasma ou se atingem não sofrem eficientemente todos os processos no plasma, até a sua conversão em átomos ou íons excitados, durante o curto tempo de residência (~2 ms). Alguns autores preconizam que o tamanho de partícula ideal se encontra abaixo de 10 μm , o que é dependente das características do sistema de introdução de amostra, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma, considerando-se os processos de transferência de calor e tempo de residência (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006). De acordo com Broekaert *et al.*, 1994 as análises de suspensões de materiais cerâmicos requerem partículas com tamanho inferior a 5 μm para evitar efeitos pronunciados sobre os processos de nebulização e atomização-excitação. É destacado também que intensidades dos sinais de emissão gerados por suspensões, somente são equivalentes aos gerados por soluções quando as amostras em suspensão contêm partículas inferiores a 6 μm , sendo assim, a calibração com soluções analíticas só é possível se as suspensões apresentarem partículas dessa ordem de tamanho. Por esses motivos, a moagem torna-se um passo importante no preparo da amostra.

Fuller *et al.*, 1981 já tinham destacado esse mesmo valor limite de tamanho de partícula na determinação de Ti, Zr, Ba, Cr, V, Y e Mn em amostra certificada de silicato. Nesse trabalho eles enfatizaram que a resposta é fortemente influenciada pelo tamanho das partículas, sendo possível a obtenção de resultados reprodutíveis com boa precisão e exatidão trabalhando com partículas menores que 10 μm , porém

partículas menores do que 6 μm são preferíveis. Em outro trabalho, Raeymaekers et al., 1988 demonstraram que materiais cerâmicos (SiO_2 e Al_2O_3), com tamanhos de partículas abaixo de 17 μm , conseguem atingir o plasma com adequada eficiência de atomização.

Silva *et al.*, 2002 fizeram uma análise completa dos elementos majoritários (Al, Ca, Fe, Mg e Si) e minoritários a níveis de traço (Mn, P, S, Sr e Ti) em cimento Portland com amostragem de suspensão em ICP OES com vista axial. Nesse estudo, eles destacaram as dificuldades encontradas na determinação dos elementos, pois a amostra apresentava tamanho de partículas da ordem de 38 μm , dificultando a nebulização e a calibração do equipamento com soluções aquosas para a determinação elementar. Pois, como descrito na literatura (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Fuller *et al.*, 1981; Raeymaekers *et al.*, 1988) o tamanho de partícula tem que ser menor do que 17 μm para garantir uma eficiente atomização-excitação no plasma e para que possa ser feita a calibração usando solução aquosa de referência. Realizando a moagem do material para garantir tamanho de partículas dessa ordem e calibrando com suspensões preparadas a partir de material de referência certificado, eles obtiveram ótimos resultados para a maioria dos elementos, não sendo concordantes com os resultados certificados apenas para os elementos Si e Ti. Quando a calibração foi realizada com massas crescentes do material certificado, as recuperações foram próximas de 100 % para todos os elementos.

1.5. Estabilidade e homogeneidade da suspensão

Preparar suspensões em meio aquoso, não é conveniente para a maioria das amostras, devido aos processos de floculação, o que resulta em uma rápida sedimentação do fino material pulverizado. Sendo assim, um dos aspectos mais críticos associados à amostragem de suspensões, está relacionado com a necessidade de manter a homogeneidade e a estabilidade da amostra suspensa até a introdução no aparelho (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006).

É primordial o preparo de uma suspensão estável e homogênea para que se tenha a formação de um aerossol com pequenas gotículas representativas da suspensão. A homogeneidade e a estabilidade das suspensões podem ser obtidas mecanicamente com o uso de agitadores magnéticos, misturadores por efeito vortex, aqueles baseados no borbulhamento de gás ou agitadores ultrassônicos, previamente à introdução no equipamento. Outra maneira de se obter a homogeneidade da suspensão é com o emprego de agentes estabilizantes, comumente chamados de dispersantes ou surfactantes. Existem vários compostos, ou misturas deles, descritos na literatura que atuam como agentes estabilizantes. Dentre eles podemos citar o Triton X-100[®], viscalex, glicerol, isopropanol, HMP-hexametafosfato, emulsão antiespumante B, trietanolamina, nonilfenilpolioxieter, pirofosfato de sódio e aerossol OT. Sendo que, os dois últimos agentes ainda impedem a formação de espuma e melhoram a eficiência de transporte da suspensão nos sistemas de nebulização. Dependendo das propriedades da superfície do material pulverizado que será analisado, o simples ajuste de pH aparece como uma maneira simples para gerar cargas repulsivas entre as partículas,

estabilizando a suspensão aquosa (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006).

A estabilidade de suspensões coloidais de cerâmicas para sua nebulização a partir de uma suspensão, em ICP OES, foi avaliado por Farinas *et al.*, 1994. Nesse trabalho, eles relataram um estudo de caso utilizando alumina em diferentes condições de pH e de agentes estabilizantes. Esse trabalho traz os diferentes tipos de estabilizantes que podem ser usados para suspensões de cerâmicas e também o melhor dentre eles. Os autores também explicaram o mecanismo de estabilização eletrostática em detalhes, esclarecendo que os íons H^+ e OH^- determinam o potencial eletrostático, também conhecido como potencial Zeta, e explicam a influência do pH sobre a estabilidade da suspensão.

Ebdon e Collier, 1988, investigaram 3 dispersantes comumente utilizados para a estabilização de suspensões de Kaolin: Calgon (hexametáfosfato de sódio); Dispex (poliacrilato de sódio) e solução de amônia. Nesse estudo, eles verificaram que a solução de amônia foi a mais efetiva na estabilização das partículas em suspensão. A solução de amônia neutralizava as cargas sobre as partículas e prevenia a aglomeração causada pelas forças de atração das partículas de Kaolin. Em outro trabalho Sanchez *et al.*, 1991, verificaram que, entre outros dispersantes como Triton X-100 e pirofosfato de sódio, a solução de amônia diluída (0,35% v/v) foi a que se mostrou mais eficiente na determinação de Si, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ti, Na e K em escórias por atomização via introdução de suspensões em ICP OES.

1.6. Calibração dos ICPs para determinações de suspensões

A calibração é uma das etapas mais difíceis quando se analisam amostras inorgânicas em ICP na forma de suspensão. Os maiores problemas associados à

presença de partículas sólidas na análise direta de suspensões por ICP são (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006; Fereira *et al.*, 2010): (a) o analito da suspensão deve ser fisicamente transportado até o plasma com a mesma eficiência da solução aquosa (idealmente as partículas da suspensão devem ser menores do que as gotículas que as transportam até o plasma); e (b) as interferências devidas à interação das partículas com o plasma são influenciadas pelo tamanho, natureza da amostra e composição química das partículas sólidas. Os processos que ocorrem com as espécies minerais na suspensão não são os mesmos que ocorrem com as gotículas de solução no plasma e os tempos de residência são diferentes.

Calibrações do ICP OES com soluções analíticas de referência em meio aquoso é o mais desejado para análise de suspensões. Partículas em suspensão devem conduzir a condições de atomização-excitação com a mesma eficácia demonstrada por calibrações com soluções aquosas (Arruda, 2006; Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006).

Ebdon *et al.*, 1995 utilizaram a calibração com solução aquosa na determinação de Al, As, Zn, Cr, Cu, Mn, Pb e V em amostras ambientais de referência de rocha, sedimentos e lodo por ICP OES com amostragem de suspensão. Essas foram moídas para a obtenção de partículas de tamanhos adequados para a introdução da amostra suspensa. As suspensões dos materiais foram preparadas utilizando-se diferentes dispersantes, dentre os quais, pirofosfato de sódio para a suspensão de dolomita, MESS-1, BCSS-1 e DR-N. Já para a suspensão de BCR 145 foi usada uma mistura de Triton X-100 e Aerosol OT. Os resultados observados foram concordantes quando comparados com os valores certificados.

Wang *et al.*, 2006, utilizaram a calibração aquosa na determinação de

impurezas (Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Si, Ti e Zr) em amostras de nitreto de titânio com amostragem de suspensão em ICP OES. Eles estudaram a influência do pH sobre a estabilidade da suspensão, o efeito de diferentes dispersantes e quantidades destes, e também, fizeram o estudo da distribuição do tamanho das partículas, sendo que estas apresentaram valores menores que 10 μm . Os resultados obtidos com o método de introdução de suspensão apresentaram boa concordância quando comparados com aqueles obtidos com a dissolução do material por fusão alcalina.

Silva *et al.*, 2002, utilizaram estratégias de calibração baseadas em massas crescentes do material de referência certificado, e outra no uso de soluções multielementares de referência, conseguindo, com isso, boa concordância para todos os elementos analisados (Ca, Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, S, Sr e Ti) em amostras de cimento.

Como já mencionado, para a maioria das amostras, o tamanho médio de partículas inferior a 5 μm irá garantir o transporte da amostra suspensa e recuperações comparáveis com aquelas obtidas para as respectivas soluções aquosas (Ebdon *et al.*, 1997). Quando o comportamento e a intensidade máxima de emissão obtida para a suspensão é diferente daquela obtida para a solução aquosa de referência, três outras estratégias de calibração podem ser aplicadas para contornar esse problema: utilizar suspensões de materiais de referência certificado, com características físicas e químicas similares às das amostras; o uso de fatores de correção; e o uso de padrão interno (PI). Este último tem sido muito utilizado para compensar a eficiência de transporte, minimizar os erros provocados durante a amostragem, possíveis efeitos de matriz e a ineficiente atomização dos elementos

nas partículas em suspensão (Santos e Nóbrega, 2006).

O PI é um elemento que deve apresentar características físico-químicas as mais semelhantes possíveis daquelas dos analitos. Características espectrais e energias de atomização-ionização-excitação também são importantes na escolha do padrão interno. Sua concentração na amostra de interesse deve estar abaixo do limite de detecção da técnica a ser utilizada e seu comportamento, durante o processo de obtenção do sinal analítico deve ser semelhante ao do analito. Uma mesma concentração do padrão interno é adicionada às soluções analíticas de referência e às amostras. O cálculo da concentração do analito, após a calibração do instrumento com o padrão interno, é realizado considerando a resposta relativa do analito e do padrão interno, que estão sujeitos às mesmas condições experimentais durante a medição (Grotti *et al.*, 2003; Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2001).

Vários procedimentos de análise instrumental utilizam padrão interno para a calibração do instrumento de medida. Considerando-se somente as técnicas espectrométricas, verifica-se que a utilização de padrão interno é intensamente explorada nas técnicas que permitem realizar determinações multielementares, como ICP OES (Grotti *et al.*, 2003; Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2001; Barnett e Kniseley, 1970; Myers e Tracy, 1983; Romero *et al.*, 1997; Kanicky *et al.*, 1998; Kanicky e Mermet, 1997; Ivaldi e Tyson, 1996) e ICP MS (Vanhaecke *et al.*, 1992). Nesses casos, o principal objetivo é corrigir erros associados às variações dos parâmetros instrumentais, experimentais e os efeitos provocados pela matriz.

Barnett e Kniseley, 1970, propuseram um estudo sistemático para a escolha de um único elemento como PI para a determinação de Mg, Mn, Cu, Au, Mo e Cd, fazendo-se a escolha de duas linhas do elemento Fe, levando em consideração a

energia de ionização, excitação e volatilização dos elementos. Porém, o sucesso foi limitado, pois os processos físicos químicos envolvidos são muito mais complexos do que o esperado para muitos elementos.

Myers e Tracy, 1983, mostraram que a correta escolha dos parâmetros operacionais, permite o uso de um único elemento como padrão interno, melhorando o desempenho analítico do método, mesmo para aqueles que diferem amplamente em energia de excitação e ionização. O uso de um único padrão interno para melhorar a precisão é altamente reportado na literatura. Contudo, os autores concluíram que o benefício potencial do padrão interno não é alcançado por causa das aproximações individuais dos diferentes sinais das linhas de emissão, que afetam a amplitude do ruído e decresce a correlação entre os sinais.

Entretanto, no caso da exatidão e para longo período de estabilidade do plasma a situação é mais complexa devido à necessidade de se utilizar vários PIs. Romero *et al.*, 1997, discutiram a possibilidade de uma eficiente padronização interna e a seleção de um número de padrões internos em relação às condições operacionais. Eles estabeleceram que sob condições robustas um único padrão interno poderia ser usado para compensar as mudanças na geração do aerossol e no transporte. Em contraste, mudanças na transferência de energia requerem o uso de vários padrões internos, pois elementos com altas energias são mais sensíveis às mudanças de temperatura no interior do plasma (ou nas condições de excitação e ionização).

As aplicações do padrão interno para melhorar a precisão e a exatidão são particularmente mais efetivas para a correção de efeitos de transporte da matriz, durante a introdução da amostra e em menor grau, para correção de interferências químicas e físicas (Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2001).

Kanicky *et al.*, 1998 utilizaram a linha analítica do Si(I) (251,611 nm) como padrão interno na correção de uma ampla escala de intensidade de emissão na determinação de Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, Al, Fe e Sb em amostras de vidros por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser. Eles verificaram que houve um aumento da precisão quando os sinais foram compensados pelo sinal do Si(I), e o mesmo aconteceu com os coeficientes de correlações das regressões lineares das curvas de calibração.

1.7. Considerações gerais sobre alumina, cimento e quartzo

A alumina é um material derivado de minerais silicosos e ocorre como cristal único na forma de safira. É produzida, principalmente, a partir de rochas bauxíticas pelo processo de Bayer (Graule *et al.*, 1989; Homeier *et al.*, 1988; Jankowski *et al.*, 2005; Nickel *et al.*, 1989; Wende e Broekaert, 2002; Shackelford e Doremus, 2008). A produção de alumínio consome cerca de 85% da bauxita e o uso não-metalúrgico utiliza cerca de 15% (10% na forma de alumina e 5% na forma de bauxita calcinada) (Rahaman, 2006). As aplicações não metalúrgicas da alumina representam cerca de cinco milhões de toneladas. A indústria de refratários é o maior consumidor desse material, seguido por indústrias abrasivas, porcelanas técnicas (incluindo as velas de ignição), cerâmicas para uso mecânico e eletrônico e na indústria química (catalisadores em especial) (Graule *et al.*, 1989; Homeier *et al.*, 1988; Jankowski *et al.*, 2005).

Óxido de alumínio, ou alumina, cristaliza na estrutura Coríndon (termo mineralógico para a α -alumina) para formar monocristais de safira e quando tem cromo como impureza aparece na forma de rubi. A α -alumina é muito utilizado como

abrasivo e em ferramentas de corte (Shackelford e Doremus, 2008). Ela pode estar na forma de β -alumina onde as aplicações, para essas duas formas cristalográficas se concentram nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia, tais como, em ferramentas de precisão, em circuitos integrados, em sensores de temperaturas, na medicina como biocerâmica e na fabricação de magnetrons para a geração de energia eletromagnética em altas potências (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007; Iamanaka, 2005; Mouson e Herbert, 2003; Souza, 2007). Nesse caso, a condução elétrica depende, essencialmente, de impurezas que agem como receptores (por exemplo, Mg, Fe, Co, Ni e V) ou como doadores (por exemplo, H, Ti, Si, Zr ou Y). Em cerâmicas a base de alumina, as ligações iônicas com forte caráter covalente restringem a mobilidade dos elétrons e as tornam bons isolantes elétricos e, por consequência, possuem um grande número de aplicações na indústria eletroeletrônica (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007; Iamanaka, 2005; Mouson e Herbert, 2003).

A alumina pura é transparente no visível, porém tal como as propriedades elétricas, os efeitos coloridos dependem principalmente das impurezas. Safira e rubi têm sido objeto de numerosos estudos, e é esteticamente e cientificamente interessante mencionar o efeito alexandrita, a partir do nome de um crisoberilo (Al_2BeO_4), contendo um pouco de Cr^{III} , que à luz do dia é verde e vermelho se iluminado por uma lâmpada incandescente.

A cerâmica sinterizada exige tamanho de grãos da ordem de 1 μm para a produção de pós-reativos, a exemplo da alumina calcinada sob baixas temperaturas. Um aumento na temperatura de calcinação aumenta o tamanho dos cristais, que é um processo desvantajoso de sinterização. Para usos específicos e, em particular,

para a preparação de pó ultrapuro, utilizado para a síntese de monocristais de safira, o processo Bayer abre espaço para outros métodos, incluindo o método de alumínio de amônio. Nesses métodos ocorre a dissolução da alumina em hidrargilita com excesso de ácido sulfúrico, neutralização com amoníaco com a formação de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, seguida da calcinação a cerca de 1.000°C e fresagem (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007; Iamanaka, 2005; Mouson e Herbert, 2003).

As porcelanas formadas por alumina, feldspato e caulim são chamadas de porcelanas aluminosas e são utilizadas na fabricação de isolantes elétricos de alta tensão, por possuírem propriedades dielétricas adequadas e propriedades mecânicas superiores às das porcelanas que utilizam o quartzo (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007).

A sílica pode se combinar com a alumina para formar um único composto cristalizado chamado mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), cuja estequiometria corresponde a três de Al_2O_3 para dois de SiO_2 (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007). A presença de impurezas (Mg, Fe, Co, Ni, Ti, Si, Zr e Y), a temperatura, o tempo e a atmosfera de sinterização influenciam fortemente nas reações químicas e no desenvolvimento micro-estruturais das porcelanas. Apesar de a porcelana ser conhecida há séculos e ter sido extensivamente estudada durante a primeira metade do século XX, a busca do entendimento do desenvolvimento micro-estrutural ganhou novo impulso com o avanço de técnicas de análise estrutural, especialmente a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) associadas à Microscopia por Energia Dispersiva (EDS) (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007; Iamanaka, 2005; Mouson e Herbert, 2003; Souza, 2007). Nos últimos anos, as cerâmicas avançadas tornaram-se um dos mais importantes materiais de trabalho. Dentre eles, o Al_2O_3 é

tecnicamente o mais importante óxido para materiais cerâmicos de trabalho. Os campos de aplicação para o óxido de alumínio estão em alta na química e engenharia de processos, eletrônica e ciências médicas. Propriedades extremas dessas cerâmicas avançadas como baixa condutividade elétrica, alta resistência química e térmica, ou são conhecidas como dependentes fortemente da composição de fase ou das impurezas a níveis de traços. Dentre as impurezas, sódio merece uma referência especial, pois a síntese de alumina pelo processo Bayer utiliza meios sódicos como o aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$), também chamado de beta alumina (β -alumina). Este é um condutor iônico com condutividade muito alta, razão pela qual este composto é utilizado em aplicações com eletrólitos sólidos (Rahaman, 2006; Marinescu, 2007; Souza, 2007).

Para a maioria das aplicações acima mencionadas, esse material tem que apresentar uma pureza acima de 99,9% (m m^{-1}), caso contrário, essas impurezas podem alterar suas propriedades mecânicas e físico-químicas, tais como, resistividade elétrica, condutividade térmica, constante dielétrica, expansividade térmica, entre outros, prejudicando seu desempenho tecnológico (Souza, 2007).

Outro importante material que merece destaque é o cimento. Apesar de não ser considerado de alta tecnologia, ele está intimamente ligado com o crescimento tecnológico de um país, sendo negociado em bolsas de valores e considerado uma das principais *commodities* mundiais. É o principal material utilizado na construção civil, constituído de clínquer e de adições (Taylor, 1990; Hewlett, 2004; Mindess *et al.*, 1996). O clínquer tem como matérias-primas o calcário e a argila, obtidos de jazidas, em geral, situadas nas proximidades das fábricas de cimento. A rocha calcária é uma mistura de calcários, basicamente o carbonato de cálcio (CaCO_3) que,

dependendo da origem, pode conter várias impurezas, como o magnésio (MgO), alumínio (Al_2O_3) e ferro (Fe_2O_3), tendo uma composição de aproximadamente 67% de CaO , 22% SO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 , e 3% de outros componentes. Essa mistura é primeiramente britada, depois moída e em seguida misturada, em proporções adequadas, com argila, também moída. A mistura formada é inserida em um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura interna chega a alcançar 1450°C . O intenso calor transforma a mistura em um novo material, denominado clínquer, que se apresenta sob a forma de pelotas. Na saída do forno o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para posteriormente ser finamente moído, transformando-o em pó. O clínquer pulverizado tem a peculiaridade de desenvolver uma reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência e durabilidade. Essa característica adquirida por esse material é que faz dele um ligante hidráulico muito resistente sendo sua propriedade mais importante (Souza, 2007; Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 1996).

Os teores dos elementos adicionados podem ser corrigidos com a adição de bauxita, minério de ferro e areia. As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento Portland hoje disponíveis no mercado (Souza, 2007; Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 1996). Essas outras matérias-primas são o gesso, escórias de alto-forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos. O gesso é o produto de adição final no processo de fabricação do cimento, com a finalidade de regular o tempo de resistência, chamado de tempo de pega, por ocasião das reações de hidratação. É encontrado sob as formas de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4). Portanto,

os componentes que mais interessam na fabricação do cimento são CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Outros elementos como Cr, Mn e Zn são adicionados e também fazem parte da estrutura funcional do cimento (Souza, 2007; Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 1996).

As escórias de alto-forno, adicionados ao clínquer, são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Alguns elementos como As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb e Se podem ser, involuntariamente, adicionados devido ao co-processamento desses produtos industriais, que são misturados ao clínquer e depois incinerados juntamente com os outros materiais. Não há evidências de lixiviação desses elementos depois que o concreto está pronto, entretanto deve-se ter uma preocupação com os teores para garantir qualidade e evitar exposição ocupacional durante o preparo do clínquer, do cimento e do concreto (Souza, 2007; Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 1996).

Outro material muito utilizado na fabricação de cerâmicas e vidros, e que está amplamente disponível como matéria-prima na superfície da Terra é a sílica (SiO_2), sendo considerado o composto mais importante e versátil usado para esses fins. Este material é um componente fundamental de uma vasta gama de produtos cerâmicos e vidros como o quartzo, que é uma estrutura cristalina composta por tetraedros de sílica. As propriedades do quartzo permitem que ele seja usado em ambientes de alta temperatura e corrosivo, como abrasivos, materiais refratários, cargas em tintas e componentes ópticos (Chiang *et al.*, 1997; King, 1995; Wyckoff, 1959; Parthe, 1964; Liebau, 1985; Sosman, 1965; Davila, 1998).

Sílica vítrea (SiO_2) com elevado grau de pureza é um material amorfo de grande importância tecnológica, usado em diversas aplicações, incluindo sistemas de

transporte de gás, laser ópticos, fibras ópticas, guias de onda, na eletrônica como substrato, sistemas de vácuo e em janelas do alto forno para fabricação de vidros. Durante a manufatura, dependendo das condições de pressão e temperaturas, a estrutura do vidro e suas propriedades podem ser alteradas. Uma lente de sílica vítrea pode sofrer drásticas mudanças estruturais com a pressão e temperatura, pois se estas variarem muito, pode comprometer o uso desse material na fabricação de laser para componentes ópticos. Por outro lado, a sílica vítrea pode sofrer benéficas modificações estruturais em condições controladas, por exemplo, durante a fabricação de guias de ondas ou quando os lasers de femtosegundos são aplicados para induzir um índice de refração desejado neste vidro (Chiang *et al.*, 1997; King, 1995; Wyckoff, 1959; Parthe, 1964; Liebau, 1985).

A sílica é o composto de estequiometria MX_2 mais estudado. Um dos desafios no estudo desta é o complexo conjunto de estruturas. A sílica tem vários polimorfos comuns sob diferentes condições de temperatura e de pressão (King, 1995). Por exemplo, cristobalita é a “metamorfose” de sílica cristalina à pressão atmosférica e temperaturas acima de 1.470°C . Esta estrutura é a forma mais simples de sílica. Além dos cinco polimorfos (quartzo, coesita, estishovita, cristobalita, tridimita) um grande e crescente número de polimorfos metaestáveis foi sintetizado. Estes incluem sílica vítrea, *clathrasils* e zeólitas (King, 1995). Exceto para estishovita, todas estas estruturas são baseadas em estruturas de tetraedros (SiO_4). A abundância de sílica vítrea na natureza é comum em fontes biogênicas, tais como esponjas e diatomáceas, em opalas cristalinas, e como o vidro reciclados por organismos através do ambiente (por exemplo, silicificação dos tecidos vegetais para a integridade estrutural e proteção contra insetos). Estes vidros importantes também

podem ser facilmente encontrados em fontes abiogênica como vulcânica, resultante dos magmas (Heaney, 1994; Davila, 2001; Cotton e Wilkinson, 1980).

Este material é amplamente utilizado industrialmente como matéria-prima para vidros, cerâmicas, moldes de fundição, na produção de silício e, mais recentemente, em aplicações técnicas, tais como osciladores de quartzo e guias de ondas ópticas, de longa distância e em telecomunicações. Além das fontes naturais abundantes de quartzo e outras sílicas, técnicas de produção sintética destes materiais apresentaram uma maior variedade de aplicações (Bell e Dean, 1972; Wright et al., 1991; Gaskell et al., 1991; Beall, 1994). Orientações específicas do cristal são usadas para produzir produtos desejados, tais como configurações osciladoras. Sílica vítrea tem um conjunto de propriedades para aplicações em transmissão óptica, inércia química e estabilidade térmica (Moulson e Herbert, 2003; Beall, 1994). Muito utilizados na tecnologia de ponta como osciladores e piezoelétricas, como substrato pela sua alta resistividade e baixas perdas em altas frequências e no processo de produção de semicondutores. Porém, para as aplicações mencionadas acima, o material deve apresentar pureza mínima de 99,5%, pois elementos como o Fe pode afetar drasticamente suas propriedades físico-químicas (Moulson e Herbert, 2003; 1992; Beall, 1994; Simmons e El-Bayoumi, 1993).

Comumente, as determinações de elementos traços nessas matrizes têm sido realizadas por técnicas espectroanalíticas (FAAS, ICP OES e ICP-MS) após a decomposição ácida ou fusão alcalina. Porém, esses procedimentos de análises convencionais apresentam algumas características que podem comprometer as suas aplicações na análise de rotina, principalmente se o analista não for bem preparado para a tarefa: (a) o tempo para a total decomposição da amostra pode ser longo,

sobretudo se utilizar procedimentos de decomposição com aquecimento resistivo ou fusão; (b) durante o longo tempo para decomposição há possibilidade de contaminação ou perdas de analitos em cada um dos sucessivos passos; e (c) pode ocorrer à incompleta decomposição da amostra causando inexatidão. Além disso, a acidez final do material solubilizado poderia causar alguns inconvenientes, dependendo da técnica analítica utilizada para as medições (Sulcek e Povondra, 1989; Bock, 1979; Anderson, 1991; Arruda, 2006; Kingston e Haswell, 1997; Krug, 2010).

2. Objetivo

O objetivo desse trabalho foi estudar sistematicamente parâmetros para o desenvolvimento de métodos visando à determinação de Al, Ba, Cr, Ca, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, V, Ti e Zn em alumina, cimento e quartzo por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com amostragem de suspensão.

Um dos objetivos específicos foi explorar o conceito de padrão interno adsorvido sobre as partículas em suspensão para corrigir efeitos de matriz e transporte.

3. Experimental

3.1. Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) simultâneo, modelo CIROS CCD, da Spectro Co, com visão axial da tocha e detector de estado sólido. Esse aparelho possui um fluxo em contracorrente de Ar para a remoção da região fria do plasma do caminho óptico (end-on gás). É composto por uma ótica selada e preenchida com argônio, com 1 m de distância focal, um arranjo de CCDs com montagem Paschen-Runge sobre o ciclo de Rowland e uma grade de difração holográfica de 2400 linhas/mm. Possui gerador de rádio frequência de 27,12 MHz, permitindo um ajuste de potência entre 750 e 1700 W. O sistema de injeção da amostra é equipado com nebulizador pneumático de fluxo cruzado, um do tipo Babington (Glass Expansion) e outro do tipo Burgener (Burgener T2100 Nebulizer) para introdução de amostras com altos teores de sólidos dissolvidos, este último exibe tolerância para partículas da ordem de 450 μm . As câmaras de expansão utilizadas foram de duplo passo (Spectro) e outra do tipo ciclônica (Glass Expansion). Nesse aparelho, a amostra é bombeada para a tocha através de uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo é controlado pelo programa do equipamento (Smart Analyzer Vision Software, Versão 2.8). Foi utilizada uma tocha de quartzo, com diâmetro do canal central de 2,5 mm.

Na etapa final do trabalho, também foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) simultâneo, da marca Thermo Electron Corporation® modelo *Icap 6300*. Esse aparelho possui visão dupla da tocha (axial e radial), a ótica purgada com argônio, que permite um intervalo de trabalho

que vai de 166,25 a 847,0 nm, com 383 mm de distância focal. Com um sistema de detecção com arranjo de dispositivos de injeção de carga CID, policromador Echelle de 52,91 linhas/mm e gerador de rádio frequência de 27,12 MHz, que permite uma potência de trabalho de 1350 W. Esse equipamento foi utilizado na determinação dos elementos de interesse na amostra de quartzo dissolvida e em suspensão. O sistema de introdução da amostra utilizado nessa etapa foi um nebulizador Meinhard do tipo concêntrico para introdução das soluções e o nebulizador Burgner para as suspensões. A câmara de expansão utilizada foi do tipo ciclônica. Nesse aparelho, a amostra é bombeada para a tocha através de uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo é controlado pelo programa. A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável com diâmetro do canal central de 2,0 mm, permitindo maior tempo de residência das partículas da amostra no plasma.

As análises do tamanho e distribuição das partículas foram feitas por espalhamento de luz laser de baixo ângulo (MALVER) com um aparelho da marca Mastersizer S long bed, Versão 2.19. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo (Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo).

Foi utilizada uma centrífuga, modelo Q222TM (Quimis Aparelhos Científicos LTDA) para separação das partículas sólidas em suspensão.

Uma balança analítica, modelo Ohaus Adventurer (Mettler Toledo), com precisão de até 0,0001g foi utilizada para a pesagem das amostras para preparar as suspensões.

Um pHmêtro Metrohm, modelo 654, com faixa de trabalho de pHs de 0 a 14 e compensação de temperatura de 0 a 80°C, foi utilizado para ajuste do pH, no estudo

de adsorção dos elementos candidatos a PIs sobre a nanopartículas de sílica e para separação de Al por precipitação.

Uma mesa agitadora, modelo Q 220 e um misturador por efeito vortex, modelo Q-225M (Quimis Aparelhos Científicos e LTDA) foram utilizadas para ativação e lavagem das nanopartículas de sílica (preparada como padrão de referência) e para manter a homogeneidade e a estabilidade da suspensão durante a amostragem, respectivamente.

Para a lixiviação e decomposição total das amostras de cimento, alumina e quartzo foram utilizados fornos de micro-ondas com cavidade: um Microwave 3000 (Anton Paar), com capacidade para 16 frascos, potência de 1400 W, pressão máxima de 40 bar e temperaturas de até 240°C; e outro Ethos Digestion Labstation (Milestone), com capacidade para 10 frascos, potência de 1400 W, pressão máxima de 100 bar e temperaturas de até 300°C. Esse último era equipado com agitador magnético, que opera durante todo o programa de aquecimento, aumentando a capacidade de decomposição.

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 M Ω cm, obtida pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, EUA). Esse sistema contém três colunas de purificação contendo carvão ativo, resina de troca iônica mista e mistura extratora Organex-Q[®]. Ácidos nítrico (65% m m⁻¹), clorídrico (37% m m⁻¹), fluorídrico (40% m m⁻¹) e sulfúrico (98%

m m⁻¹) (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), todos P.A, foram utilizados para o preparo das soluções analíticas e amostras.

Soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ de Ba (BaCl₂), Cr (K₂Cr₂O₇), Ca (CaCl₂), Fe (FeCl₃), Ga (Ga(NO₃)₃), K (KCl), Li (LiCl), Mg (MgCl₂), Mn (MnCl₂), Na (NaCl), Si (SiCl₄), Sr (SrCl₂), V (VOSO₄), Ti (TiF₆) e Zn (ZnCl₂) (Titrisol, Merck, Alemanha, Al (AlCl₃) (Carlo Erba), P (NH₄H₂PO₄), S (SO₂Cl₂) (Merck)) foram utilizadas para preparar as soluções analíticas de referência, a partir de diluições sucessivas para cada analito. Para os elementos candidatos a padrões internos Be (BeO), Dy (Dy(NO₃)₃), Gd (Gd(NO₃)₃), In (In₂O₃), La (La(NO₃)₃), Sc (Sc₂O₃), Y (YCl₃), Yb (Yb₂O₃) e Tl (TlNO₃), foram preparadas soluções de 1000 mg L⁻¹ a partir de seus respectivos sais ultrapuros (Suprapur, Merck, Alemanha).

Hidróxido de amônio (Suprapur, Merck) foi utilizado para ajustar o pH da suspensão de sílica no estudo de adsorção dos elementos candidatos a padrões internos e na precipitação do alumínio na forma de Al(OH₃), na forma de NH₃.

A organofuncionalização das nanopartículas de sílica foi realizada a partir de uma solução estoque de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTS) 98% m v⁻¹ (Sigma-Aldrich).

3.3. Amostras

Foram utilizadas amostras de material de referência certificado (CRM) de alumina (Alumina Reduction Grade – 699) e de cimento Portland (1889a Blended with Limestone e 1886a White Portland cement whit low iron) do National Institute of Standard and Technology (NIST). A amostra de alumina apresentou tamanhos de partículas menores do que 74 µm enquanto as amostras de cimentos apresentaram

tamanhos de partículas menores que 75 μm . Esses materiais não trazem os perfis de distribuição dos tamanhos das partículas. Esses CRMs foram utilizados na otimização dos parâmetros instrumentais, no desenvolvimento e na avaliação da exatidão dos métodos para as determinações elementares por ICP OES com vista axial. Também foram analisadas amostras de referência da Alcoa APCG lote 71137 que traz tamanho de partículas de entre 1 a 10 μm , onde 80% das partículas se encontram nessa faixa e A2 lote 77461, onde o perfil da distribuição do tamanho de partículas mostra que 85% das partículas se encontram na faixa entre 1 e 10 μm .

Amostras de quartzo, denominadas T-4FI, T-2FI e T-4GR, cedidas pelo Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) foram utilizadas na otimização dos parâmetros instrumentais, no desenvolvimento e na avaliação da exatidão do método nas determinações elementares por ICP OES com vista axial.

Nanopartículas de sílica de alta pureza (Wacker HDK[®] T40), com tamanho de partículas de 7 nm e área superficial de 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Wacker Chemie AG) foi utilizada no estudo de adsorção dos elementos investigados como padrões internos, sobre sua superfície, após ativação e organofuncionalização com APTS.

3.4. Procedimento

Todas as vidrarias e frascos de polipropileno do tipo Falcon[®], utilizados para o preparo e armazenamento das amostras e das soluções, foram limpos seguindo o seguinte procedimento: lavagem sequencial com água corrente e água desionizada; imersão em banho 10% (v v^{-1}) de HNO_3 durante 24h, enxaguados por, no mínimo, 3

vezes com água Milli-Q[®], secagem a temperatura ambiente; e armazenado em caixas plásticas descontaminadas e tampadas.

A manipulação das amostras, o preparo das soluções analíticas de referência e das suspensões das amostras, foram realizadas no interior de uma capela de fluxo laminar classe 100 (Veco), para evitar possíveis contaminações provenientes do ambiente do laboratório.

3.4.1. Emprego de gráfico de correlação e análise quimiométrica para a escolha dos padrões internos (PI)

Foram construídos gráficos de correlação usando valores de potenciais de excitação, energias de ionização e temperaturas de fusão dos analitos (Al, Ba, Cr, Ca, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, V, Ti e Zn) e dos candidatos a padrões internos (Be, Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb e Tl), retirados da literatura (Harrison, 1969; Weast, 1971). O primeiro gráfico de correlação foi obtido usando valores de potenciais de excitação no eixo das abscissas e energias de ionização no eixo das ordenadas. Buscando encontrar a melhor relação entre esses parâmetros físico-químicos, foi obtido também um gráfico de correlação tridimensional usando valores de potenciais de excitação, energias de ionização e temperaturas de fusão. Com esses mesmos dados foi realizado uma análise exploratória por agrupamentos hierárquicos (HCA). Nas TABELAS 1 e 2 estão apresentados o parâmetros físico-químicos e comprimentos de onda de emissão dos analitos e PIs utilizados no estudo quimiométrico.

Outro estudo para a escolha dos melhores padrões internos foi realizado usando dados experimentais obtidos a partir de uma solução aquosa multielementar, contendo 10 mg L^{-1} de todos os analitos e PIs em meio de $0,1\% \text{ v v}^{-1}$ de HNO_3 . Com essa solução realizaram-se 20 medidas consecutivas para obtenção das intensidades de emissões no ICP OES com vista axial. A partir desses dados foram feitas a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA), análise dos componentes principais (PCA) e também obtidos os gráficos de correlação (Grotti, *et al.*, 2003).

TABELA 1. Parâmetros físico-químicos e comprimentos de ondas (linhas atômicas) utilizados para os analitos (Harrison, 1969; Grotti *et.al.*, 2003).

Analitos	Linhas de emissão (nm)	Potencial de excitação (eV)	1ª Energia de ionização (eV)	Temperatura de fusão (K)																																																																																																																				
Al	*396,15	3,1	5,98	933,47																																																																																																																				
	394,4	3,1			Ba	*553,55	2,2	5,21	1000	577,76	3,8	Cr	*425,43	2,9	6,76	2130	427,48	2,9	Ca	*422,67	2,9	6,11	1115	445,47	4,7	Fe	*371,99	3,3	7,87	1811	373,71	3,4	Ga	*417,2	3,1	6	302,15	403,29	3,1	K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39
Ba	*553,55	2,2	5,21	1000																																																																																																																				
	577,76	3,8			Cr	*425,43	2,9	6,76	2130	427,48	2,9	Ca	*422,67	2,9	6,11	1115	445,47	4,7	Fe	*371,99	3,3	7,87	1811	373,71	3,4	Ga	*417,2	3,1	6	302,15	403,29	3,1	K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8				
Cr	*425,43	2,9	6,76	2130																																																																																																																				
	427,48	2,9			Ca	*422,67	2,9	6,11	1115	445,47	4,7	Fe	*371,99	3,3	7,87	1811	373,71	3,4	Ga	*417,2	3,1	6	302,15	403,29	3,1	K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8											
Ca	*422,67	2,9	6,11	1115																																																																																																																				
	445,47	4,7			Fe	*371,99	3,3	7,87	1811	373,71	3,4	Ga	*417,2	3,1	6	302,15	403,29	3,1	K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																		
Fe	*371,99	3,3	7,87	1811																																																																																																																				
	373,71	3,4			Ga	*417,2	3,1	6	302,15	403,29	3,1	K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																									
Ga	*417,2	3,1	6	302,15																																																																																																																				
	403,29	3,1			K	*766,49	1,6	4,33	336,53	769,89	1,6	Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																
K	*766,49	1,6	4,33	336,53																																																																																																																				
	769,89	1,6			Li	*670,78	1,8	5,39	453,6	323,26	3,8	Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																							
Li	*670,78	1,8	5,39	453,6																																																																																																																				
	323,26	3,8			Mg	285,21	4,3	7,64	923	383,82	5,9	Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																														
Mg	285,21	4,3	7,64	923																																																																																																																				
	383,82	5,9			Mn	*403,07	3,1	7,43	1517	403,3	3,1	Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																					
Mn	*403,07	3,1	7,43	1517																																																																																																																				
	403,3	3,1			Na	*588,99	2,1	5,13	370,95	589,59	2,1	P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																												
Na	*588,99	2,1	5,13	370,95																																																																																																																				
	589,59	2,1			P	*253,56	7,2	10,48	317,3	255,32	7,1	S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																			
P	*253,56	7,2	10,48	317,3																																																																																																																				
	255,32	7,1			S	*921,29	7,8	10,35	388,36	922,81	7,8	Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																										
S	*921,29	7,8	10,35	388,36																																																																																																																				
	922,81	7,8			Si	*288,15	5,1	8,14	1687	252,85	4,9	Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																																	
Si	*288,15	5,1	8,14	1687																																																																																																																				
	252,85	4,9			Sr	*460,73	2,7	5,69	1050	483,2	4,3	V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																																								
Sr	*460,73	2,7	5,69	1050																																																																																																																				
	483,2	4,3			V	*437,92	3,1	6,74	2175	318,53	3,9	Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																																															
V	*437,92	3,1	6,74	2175																																																																																																																				
	318,53	3,9			Ti	*498,17	3,3	6,82	1941	365,34	3,4	Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																																																						
Ti	*498,17	3,3	6,82	1941																																																																																																																				
	365,34	3,4			Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68	334,5	7,8																																																																																																													
Zn	*213,85	5,8	9,39	692,68																																																																																																																				
	334,5	7,8																																																																																																																						

* Linha mais sensível para o elemento em questão.

TABELA 2. Parâmetros físico-químicos e comprimentos de onda (linhas atômicas) de emissão utilizados para os padrões internos.

Padrões Internos	Linhas de emissão (nm)	Potencial de excitação (eV)	1ª Energia de ionização (eV)	Temperatura de fusão (K)
Be	*332,13	6,4	9,32	1560
	332,12	6,4		
Dy	*421,17	>2,9	6,8	1685
	416,79	>3,0		
Gd	*376,84	>3,3	6,16	1586
	364,61	>3,4		
In	*451,13	3	5,78	429,75
	410,17	3		
La	*624,99	2,5	5,61	1191
	593,06	2,2		
Sc	*391,18	3,2	6,54	1814
	390,74	3,2		
Y	*467,48	2,7	6,38	1795
	464,36	2,7		
Yb	*398,79	>3,1	6,2	1092
	369,42	>3,3		
Tl	*535,04	3,3	6,1	577
	377,57	3,3		

* Linha mais sensível para o elemento em questão

Os parâmetros instrumentais utilizados durante a obtenção desses dados estão listados na TABELA 3 e os comprimentos de onda utilizados durante as medidas estão listados na TABELA 4. Para o estudo experimental, algumas linhas de emissão escolhidas no estudo utilizando solução aquosa multielementar diferem daquelas utilizadas no estudo teórico devido à grande dificuldade de se encontrar os valores dos parâmetros físico-químicos (potenciais de excitação e energias de ionização) para as linhas de emissão usadas no aparelho. Os valores encontrados nas referências pesquisadas foram somente para as linhas mencionadas na TABELA 4, que não são as melhores ou as mais sensíveis para serem utilizadas pelo aparelho.

TABELA 3. Parâmetros instrumentais para as medidas no ICP OES Spectro CIROS.

Parâmetros	Visão axial
Rádio freqüência do gerador (MHz)	27,12
Potência aplicada (kW)	1,4
Vazão do gás “coolant” (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2
Câmara de nebulização	Duplo passo
Nebulizador	Fluxo cruzado

TABELA 4. Comprimentos de onda utilizados para obtenção dos sinais de emissão dos elementos no estudo da escolha dos padrões internos.

Elementos	λ (nm)	Elementos	λ (nm)
Al(I)	176, 641	Sr(I)	460, 733
Ba(II)	455, 404	V(II)	309, 311
Cr(II)	205, 552	Ti(I)	334, 941
Ca(II)	396, 847	Zn(I)	213, 856
Fe(II)	259, 941	Be(II)	313, 042
Ga(I)	417, 206	Dy(II)	353, 170
K(I)	766, 491	Gd(II)	342, 247
Li(I)	670, 780	In(I)	451, 131
Mg(I)	285, 213	La(II)	408, 672
Mn(I)	403, 076	Sc(II)	361, 384
Na(I)	588, 995	Y(II)	371, 030
P(I)	177, 495	Yb(II)	328, 937
S(I)	182, 034	Tl(II)	190, 864
Si(I)	288, 158		

(I) linha atômica e (II) linha iônica

3.4.2. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP OES utilizando nebulizador Babington em solução aquosa

As otimizações de um ICP OES são feitas visando o melhor desempenho do equipamento, levando a uma melhora nos resultados gerados durante as medidas analíticas. Para isso foram estabelecidas algumas figuras de mérito como sensibilidade, robustez, seletividade e repetibilidade (precisão). Essas figuras de mérito podem ser determinadas a partir de experimentos simples e rápidos.

Uma figura de mérito muito utilizada em ICP OES é o Background Equivalente Concentration (BEC). Este é um parâmetro instrumental utilizado para avaliar a detectabilidade dos ICPs. Pode ser determinado para todos os elementos ou, como recomendado por alguns fabricantes, como no caso de um do equipamento usado nesse experimento (Spectro Ciros), apenas para os elementos Mn (257,610 nm) e P (178,270 nm) (Specro Ciros^{CCD}, 2000). O elemento Mn é muito utilizado para verificar pequenas variações na óptica e determinar a detectabilidade na região do UV próximo. Já o P, é utilizado somente pela marca Spectro para medir os mesmos parâmetros e, também, verificar a transparência no ultravioleta vácuo (VUV), pois a óptica é purgada e selada, o que possibilita determinar elementos nessa região do espectro. Dessa forma, uma solução multielementar de Mn (1 mg L⁻¹) e P (10 mg L⁻¹) foi preparada e realizadas 5 medidas consecutivas. Com os valores das intensidades de emissão desses dois elementos fez-se o cálculo do BEC para os elementos, utilizando as seguintes equações:

$$\text{BEC Mn} = I_{(\text{BG}) \text{ Mn}} / I \text{ Mn} - I_{(\text{BG}) \text{ Mn}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{BEC P} = I_{(\text{BG}) \text{ P}} / I \text{ P} - I_{(\text{BG}) \text{ P}} \quad \text{Equação 2}$$

sendo $I_{(BG)}$ a intensidade do sinal de fundo e I a intensidade de emissão do elemento na solução aquosa.

As determinações do BEC foram realizadas variando-se os seguintes parâmetros:

a) Posição da tocha:

Vertical – de 0,5 a 1,5 mm

Horizontal – de 2,0 a 3,6 mm

Distância – de 3,2 a 4,2 mm

b) Condições de medida:

Potência RF – de 1200 a 1500 W

Vazão do gás do plasma – de 11 a 15 L min⁻¹

Vazão do gás auxiliar – de 0,4 a 1,2 L min⁻¹

Vazão de nebulização – de 0,4 a 1,4 L min⁻¹

Após a otimização para cada um dos procedimentos foram determinadas as figuras de mérito a partir dos parâmetros SBR (*signal to brackground ratio*), BEC (*background equivalent concentration*) e LOD (limite de detecção) (Silva, et al.,2002; Montaser., 1998):

$$SBR = \frac{I_{PM} - I_{br}}{I_{br}} \quad \text{Equação 3}$$

$$BEC = \frac{C_{PM}}{SBR} \quad \text{Equação 4}$$

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100} \quad \text{Equação 5}$$

sendo I_{pm} a intensidade de emissão do padrão multielementar (último ponto da curva de calibração), I_{br} a intensidade de emissão do branco analítico, C_{pm} a concentração do último ponto de calibração do padrão multielementar e RSD o desvio padrão realtivo de 10 medidas consecutivas do branco analítico.

3.4.3. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES com vista axial utilizando nebulizador Babington e suspensão de alumina

A suspensão de alumina foi preparada pesando-se 70 mg do material de referência e completando-se o volume para 40 mL de solução contendo 1% (v v⁻¹) de HNO₃. Para garantir a estabilidade, a suspensão foi mantida sob agitação por efeito vortex, durante a amostragem.

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

3.4.3.1. Determinação de Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V e Zn em amostra de referência certificada de alumina para avaliação da exatidão

Curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada elemento, variando de 0,5 a 20 mg L⁻¹ em 1% (v v⁻¹) de HNO₃. As soluções analíticas de calibração foram preparadas objetivando a determinação de todos os analitos em uma mesma calibração com um mesmo fator de diluição. Massas de 40 mg de alumina foram dispersas em 40 mL de solução 1% (v v⁻¹) de HNO₃. A suspensão foi mantida sob agitação, por efeito vortex, durante a amostragem.

3.4.4. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP OES com vista axial utilizando nebulizador Burgner e suspensão de alumina

Após seis meses de uso, o nebulizador Babington com ranhura em V, começou a apresentar problemas de entupimento. Com isso, foram necessárias várias etapas de limpeza na tentativa de desobstruí-lo. Entretanto, em uma dessas limpezas o capilar foi avariado e o nebulizador começou a apresentar grandes variações nos resultados, devido à instabilidade na nebulização.

Conhecendo-se o desempenho do nebulizador Burgner para amostragem de suspensão, o nebulizador Babington foi substituído por um nebulizador Burgner. Este nebulizador é construído em Teflon e o princípio de funcionamento é semelhante ao do Babington V-Groove, porém, os caminhos percorridos pela amostra e pelo fluxo de gás são paralelos, evitando o seu entupimento. A FIGURA 1 mostra um esquema do nebulizador Burgner utilizado no trabalho.

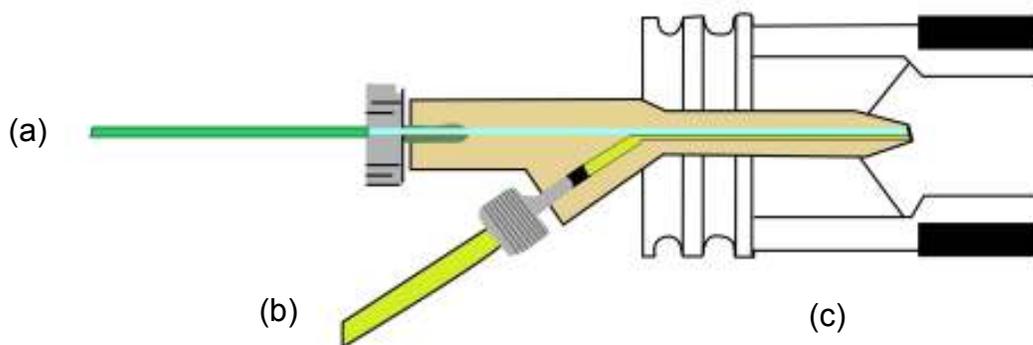


FIGURA 1. Esquema do Nebulizador Burgner: (a) entrada da amostra líquida; (b) entrada do fluxo de argônio; e (c) adaptador para o encaixe do nebulizador na câmara de expansão.

Este nebulizador 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 maior do que os nebulizadores concêntricos convencionais, chegando até a 5%.

Os parâmetros instrumentais otimizados para operação do ICP OES em condições robustas, bem como as linhas de emissão utilizadas para a determinação dos analitos, nesta amostra, estão listados na TABELA 5.

3.4.4.1. Avaliação da interferência de Al nos sinais de emissão de Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Si, V, Ti e Zn

As análises com os nebulizadores Babington e Burgner mostraram resultados com baixa exatidão indicando a possibilidade de interferência devido à alta concentração de alumínio na matriz de alumina.

Essa avaliação foi realizada com o objetivo de verificar o comportamento dos analitos frente às altas concentrações de Al na suspensão. Para tanto, em 6 frascos foram preparadas soluções contendo 10 mg L^{-1} dos analitos (Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Si, V, Ti e Zn) e dos candidatos a padrões internos (Be, Sc, Dy, Gd, In, La e Y) em 1% v v^{-1} de HNO_3 , na ausência e na presença de concentrações de Al(III): 10 ; 100; 500; 1000 e 5000 mg L^{-1} . Soluções de branco, contendo somente as concentrações crescentes do Al(III) em meio de 1% v v^{-1} de HNO_3 também foram preparadas. A partir da intensidade e dos perfis dos sinais de emissão dos elementos foi possível verificar a extensão das interferências causadas pela presença do Al na amostra.

TABELA 5. Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES Spectro CIROS com configuração axial.

Parâmetros		Visão axial	
Radio frequência do gerador (MHz)		27,12	
Potência aplicada (kW)		1400	
Vazão do gás "coolant" (L min ⁻¹)		14,0	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)		0,7	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)		0,7	
Diâmetro interno do tubo central (mm)		2,5	
Câmara de nebulização		Ciclônica	
Nebulizador		Burgner	
Linhas de emissão			
Elementos	λ /(nm)	Elementos	λ /(nm)
Na	588,955 (I)	Ca	317,933 (II)
	589,592 (I)		422,673 (I)
	330,237 (I)	Fe	373,690 (II)
	330,298 (I)		239,562 (II)
Zn	202,548 (II)		259,941 (II)
	213,856 (I)		238,204 (II)
	206,191 (II)	Gd*	342,247 (II)
Ga	294,364 (I)	In*	325,609 (I)
Si	251,612 (I)	Dy*	353,17 (II)
	152,672 (II)	Sc*	355,855 (II)
	212,412 (I)		356,770 (II)
	288,158 (I)	Be*	313,107 (II)
			313,042 (II)

*Elementos utilizados como padrão interno; (I) linhas atômicas e (II) linhas iônicas

3.4.4.2. Avaliação de procedimentos para decomposição da alumina

Além da intensa interferência espectral provocada pela alta concentração de

alumínio na suspensão e outros problemas relacionados com interações do alumínio com o material da tocha de quartzo, foi avaliado um procedimento visando à determinação dos elementos na alumina pelo método convencional de introdução via nebulização pneumática.

Com base em estudos da literatura (Broekaert, *et al.*, 1994; Graule, *et al.*, 1989; Jankowski, *et al.*, 2005; Mester e Sturgeon, 2003) foram avaliados diferentes procedimentos de dissolução da α -alumina em diferentes misturas de ácidos. Em um primeiro estudo foi utilizado um forno de micro-ondas com cavidade, modelo Microwave 3000 (Anton Paar) para decomposição da matriz. Massas de aproximadamente 200 mg do material de referência (699 Alumina Reduction Grade – NIST) foram pesadas e as seguintes misturas ácidas avaliadas:

- 1) 6 ml de HCl;
- 2) 3 ml de HCl + 2 ml de HNO₃ + 1 ml de H₂O;
- 3) 3 ml de HCl + 2 ml de H₂SO₄ + 1 ml de H₂O;
- 4) 4 ml de HCl + 2 ml de H₂O.

O programa de aquecimento utilizado, nesses diferentes meios ácidos, está descrito na TABELA 6. Porém, devido à baixa eficiência de dissolução foi utilizado outro forno de micro-ondas com cavidade, modelo Ethos Digestion Labstation (Milestone), e as seguintes misturas ácidas:

- 1) 1 ml de HF + 4 H₂SO₄ + 4 ml de H₃PO₄;
- 2) 3 ml de HCl + 2 ml de HNO₃ + 2 ml de H₂O;
- 3) 5 ml de HCl + 1,5 ml de H₂SO₄ + 1,5 ml de H₂O.

O programa de aquecimento utilizado para este aparelho está listado na TABELA 7.

TABELA 6. Programa utilizado na decomposição das amostras de alumina no aparelho Anton Paar

Etapa	T (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	FAN
1	210	20:00	0	1
2	210	00:00	70:00	1
3	40	00:00	15:00	3

FAN: Etapa de resfriamento (15 min)

TABELA 7. Programa utilizado na decomposição das amostras de alumina no aparelho Milestone

Etapa	T (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	FAN
1	240	20:00	0	1
2	240	0	60:00	1

3.4.4.3. Precipitação e separação do Al na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Com o intuito de minimizar as interferências causadas pelas altas concentrações de Al no digerido da matriz, foi estudada a viabilidade de redução desse elemento na solução analisada a partir da precipitação do alumínio na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Em um primeiro momento, uma solução aquosa concentrada de amônia (NH_3 , 25% v v⁻¹) foi adicionada até a neutralização e precipitação do alumínio.

Na tentativa de minimizar a diluição e maximizar a capacidade de detecção dos analitos na solução resultante, após a precipitação do Al, um sistema foi desenvolvido para borbulhar NH_3 no digerido, promovendo a neutralização da solução e a conseqüente precipitação (FIGURA 2).

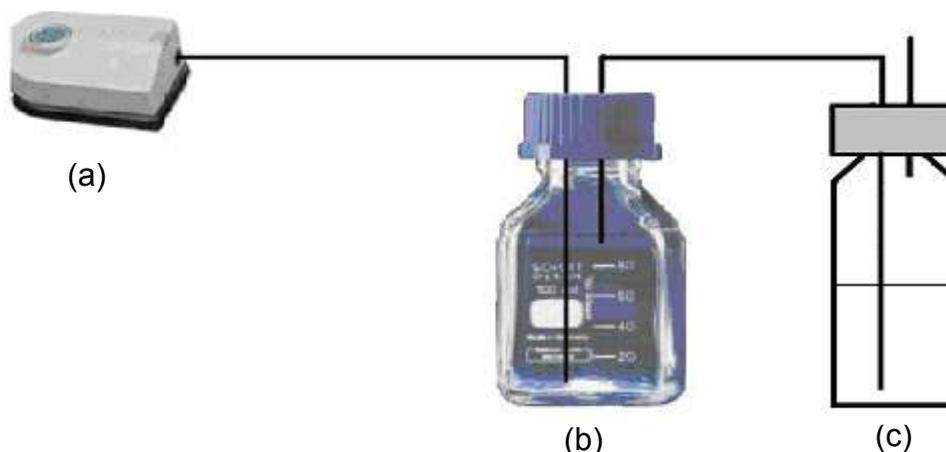


FIGURA 2. Esquema para a geração de vapores de NH_3 para a precipitação de Al na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$: (a) bomba de aquário para borbulhamento de ar; (b) frasco contendo solução concentrada de $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$ (pastilhas); (c) frasco contendo o digerido de alumina decomposta.

Após esta etapa, já com a formação do precipitado branco de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram adicionados os padrões internos Be, Dy, Gd, In e Sc em uma concentração final de 5 mg L^{-1} para um volume final da solução de 20 ml. Realizou-se a agitação manual durante 1 min para a completa homogeneização e posteriormente centrifugou-se para a decantação e separação do precipitado. O sobrenadante foi separado e realizou-se à determinação dos elementos Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn por ICP OES com o uso dos padrões internos.

3.4.4.4. Determinação de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina

As amostras de referência utilizadas nesse trabalho, são certificadas apenas para os elementos Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn. Sendo assim, curvas analíticas de calibração multielementares foram preparadas no intervalo de $0,1$ a 10 mg L^{-1} em meio de mistura de ácidos $1\% \text{ v v}^{-1} \text{ HNO}_3 + 0,5\% \text{ v v}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5\% \text{ v v}^{-1} \text{ HCl}$.

Amostras de referência certificada de alumina (699 - Alumina Reduction Grade - NIST) e de referência da Alcoa (APCG lote 71137 e A2 lote 77461) foram analisadas por ICP OES para a determinação de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn. Tanto nas curvas analíticas de calibração quanto nas amostras decompostas foram adicionados os padrões internos Be, Sc, Dy, Gd em uma concentração final de 5 mg L⁻¹. É importante destacar que uma solução do branco da amostra sofreu o mesmo procedimento de borbulhamento com NH₃ e adição dos padrões internos.

3.4.5. Condições instrumentais utilizadas nos estudos com a matriz de cimento

Os parâmetros instrumentais otimizados para o ICP OES com vista axial estão listados na TABELA 8. Os procedimentos utilizados na otimização foram os mesmos descritos no item 3.4.4.

TABELA 8. Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES Spectro CIROS com vista axial na matriz de cimento.

Parâmetros	Visão axial
Radio frequência do gerador (MHz)	27,12
Potência aplicada (kW)	1,5
Vazão do gás "coolant" (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,6
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,6
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,5
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Burgner

Os comprimentos de onda utilizados, tanto para os analitos quanto para os padrões internos, no estudo com as amostras de cimento, estão listados na TABELA 9.

TABELA 9. Comprimentos de ondas utilizados para os analitos e padrões internos no estudo com a matriz de cimento.

Elementos	λ (nm)	Elementos	λ (nm)	Elementos	λ (nm)	
Al	167, 078 (II)	Mn	257, 611 (II)	Sr	407, 771 (II)	
	176, 641 (I)		260, 569 (II)		421, 552 (II)	
	422, 681 (II)		403, 076 (I)		460, 733 (I)	
Ca	183, 801 (II)	Na	321, 219 (II)	Ti	334,187 (I)	
	315, 887 (II)		330, 298 (I)		336, 121 (II)	
	393, 366 (II)		588, 995 (II)		334, 941 (II)	
	396, 847 (II)	P	589, 592 (I)	Zn	202, 548 (II)	
	422, 673 (I)		177, 495 (I)		206, 191 (II)	
Cr	205, 552 (II)	S	213, 618 (I)	Be*	213, 856 (I)	
	267, 716 (II)		214, 914 (I)		313, 042 (II)	
	283, 563 (II)		142, 503 (I)		313, 107 (II)	
	284, 325 (II)		147, 399 (I)		Sc*	355, 855 (II)
	428, 972 (I)		180, 731 (I)		Y*	360, 073 (II)
Fe	259, 941 (II)	Si	182, 034 (I)	In*	371, 030 (II)	
	261, 187 (II)		182, 625 (I)		325, 609 (I)	
K	766, 491 (I)	Si	152, 672 (II)	La*	379, 478 (II)	
Mg	279, 553 (II)		153, 345 (II)		408, 672 (II)	
	280, 270 (II)		190, 133 (I)		Gd*	335, 862 (II)
	285, 213 (I)		251, 612 (I)		342, 247 (II)	
			251, 920 (I)		Dy*	353, 170 (II)
		288, 158 (I)				

* Elementos utilizados como padrão interno; (I) linhas atômicas e (II) linhas iônicas

3.4.5.1. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico

Neste estudo, os materiais de referência e amostras de cimento foram peneirados para separação de partículas com diâmetro inferior a 38 μm . A partir dessas amostras foram preparadas as suspensões para estudo.

Esse estudo foi realizado com o intuito de avaliar a influência da acidez na extração dos analitos e na adsorção dos elementos escolhidos como padrões internos sobre as partículas de cimento. A hipótese investigada neste caso foi a de que, a eficiência dos padrões internos será tão melhor quanto maior for a similaridade destes elementos em relação à matriz onde se encontram os analitos, ou seja, ele deve estar em solução aquosa, caso haja extração parcial dos analitos para a solução. Também, deve estar adsorvido sobre as matrizes das amostras em suspensão, assemelhando-se aos analitos que fazem parte da estrutura cristalina do material sólido. Sendo assim, em frascos de polipropileno foram pesados 60 mg de cimento Portland (amostra de referência certificada NIST-1889a), com a adição dos PIs relacionados na TABELA 9 (concentração final de 5 mg L⁻¹) em diferentes concentrações de ácido nítrico (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% v v⁻¹). O volume final foi completado com água de alta pureza até 20 ml e em seguida agitado manualmente para a homogeneização. As suspensões foram centrifugadas, durante 1 min (3500 rpm). As medidas dos sinais de intensidade dos analitos e elementos utilizados como padrões internos foram feitas nas soluções sobrenadantes remanescentes. As condições instrumentais do ICP OES são aquelas descritas nas TABELAS 8 e 9.

3.4.5.2. Avaliação da recuperação nos diferentes meios ácidos estudados

Para essa investigação foram feitas calibrações do ICP OES a partir de soluções multielementares dos elementos Al, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sr, Ti e Zn em concentrações que variaram de 0,5 a 20 mg L⁻¹ e monoelementares dos elementos Ca (10 a 250 mg L⁻¹), P (0,5 a 10 mg L⁻¹), e S (5 a 30 mg L⁻¹), preparadas em meio de 1% v v⁻¹ de HNO₃ a fim de verificar a porcentagem de recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1% v v⁻¹ de HNO₃), usando a amostra de referência certificada de cimento Portland (NIST-1889a). Utilizando as mesmas condições descritas no item anterior foram feitas determinações com e sem a correção com os padrões internos da suspensão. Durante a introdução da amostra a suspensão foi continuamente agitada por efeito vortex.

As intensidades dos sinais de emissão corrigidos dos analitos eram divididas pelos valores dos sinais de emissão corrigidos dos padrões internos:

$$\text{Sinal Corrigido} = \frac{I_A - I_{BR}}{I_{PI} - I_{BR}} \quad \text{Equação 6}$$

sendo I_A o sinal de emissão do analito, I_{PI} o sinal de emissão do padrão interno e I_{BR} o sinal de emissão do branco.

Com o intuito de comparar esse estudo com método proposto na literatura (Silva, *et al.*, 2002), as recuperações também foram avaliadas em meio de 0,25 e 0,5 % v v⁻¹ de HCl.

3.4.5.3.Determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn em amostras de referência certificada de cimento

Utilizando condições robustas (TABELA 8) e na melhor condição ácida escolhida a partir dos estudos anteriores (0,5 % v v⁻¹ de HNO₃) foram pesados 60 mg das amostras de cimento (Blended with Limestone NIST-1889a e White Portland cement whit low iron NIST-1886a), com adição dos elementos que deram os melhores resultados como padrões internos (concentração final de 5 mg L⁻¹) e suspensas para um volume final de 20 ml. As amostras foram homogeneizadas por efeito vortex antes da introdução no aparelho. Foram preparadas soluções analíticas multielementares para a calibração do equipamento usando os elementos Al, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sr Ti e Zn em concentrações que variaram de 0,5 a 20 mg L⁻¹. Para os elementos Ca, P e S foram preparadas soluções analíticas de calibração individuais, sendo que as concentrações para o Ca variaram de 10 a 250 mg L⁻¹, para o P de 0,5 a 10 mg L⁻¹ e para o S de 5 a 30 mg L⁻¹, todas em meio de 0,5 % v v⁻¹ de HNO₃ e na presença dos padrões internos.

Com a intenção de avaliar a eficácia dos PIs na correção de efeito de matriz e variações nos processos durante as etapas de atomização/ionização/excitação no plasma, as mesmas soluções analíticas também foram analisadas em condições não robustas. Para tanto, alguns parâmetros instrumentais foram alterados, para empregar tais condições, como descritos na TABELA 10. Essas características são obtidas aumentando a vazão de nebulização, do gás auxiliar e diminuindo a potência do plasma, piorando as condições de atomização e excitação, diminuindo o tempo de residência das partículas e as condições de transferência de energia do plasma para os analitos, (Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000; Ivaldi e Tyson,

1995; Silva *et al.*, 2002). Nessas condições, o aparelho foi calibrado usando as mesmas soluções anteriormente descritas para a determinação elementar nas amostras de cimento.

TABELA 10. Parâmetros instrumentais utilizados em condições não robustas (CNR) do plasma, para as medidas por ICP OES com configuração axial.

Parâmetros	Visão axial
Radio frequência do gerador (MHz)	27,12
Potência aplicada (kW)	1,3
Vazão do gás "coolant" (L min ⁻¹)	11,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,5
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Burgner

3.4.6. Avaliação dos procedimentos para a decomposição da matriz de quartzo

Com base em estudo prévio da literatura (Thompson e Barnes, 1992), foi feita a decomposição do quartzo utilizando a menor quantidade possível de HF. Para tanto, foi utilizado um forno de micro-ondas com cavidade, modelo Microwave 3000 (Anton Paar) para decomposição da matriz. Massas de aproximadamente 100 mg das amostras foram utilizadas nesse estudo. Uma mistura 1,0 ml de HF + 4,0 ml de água régia foi utilizada para a dissolução total do quartzo. O programa de aquecimento utilizado na decomposição está descrito na TABELA 11. Após a dissolução o volume da solução remanescente foi completado com água Milli-Q ultra pura para um volume

final de 20 mL e realizada a eliminação do excesso de F^- que se encontrava no digerido com o auxílio de solução de ácido bórico adicionado em excesso.

Esse estudo foi feito com o objetivo de comparar os resultados obtidos com o método de introdução direta da suspensão, usando padrão interno.

TABELA 11. Programa utilizado na decomposição das amostras de quartzo no aparelho da Anton Paar.

Etapa	T (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	FAN
1	210	15:00	60:00	1
2	210	0	20:00	3

FAN: Etapa de resfriamento

3.4.6.1. Determinação elementar nas amostras de quartzo após dissolução em forno de micro-ondas com cavidade

Os parâmetros instrumentais otimizados para as determinações de Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti nas amostras de quartzo digeridas estão apresentados na TABELA 12.

Nessa avaliação foram utilizados os ICP OES da Spectro com vista axial, o qual foi utilizado nos estudos anteriores e o aparelho de ICP OES *Icap 6300* da Thermo com vista axial/radial. Os parâmetros instrumentais adotados para as medidas no ICP OES da Spectro estão listados na TABELA 12.

Curvas analíticas de calibração foram preparadas para os elementos Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti em concentrações que variaram de 0,1 a 20 mg L⁻¹ em meio de 1 % v v⁻¹ de HNO₃.

TABELA 12. Parâmetros instrumentais utilizados nas medidas por ICP OES (Spectro CIROS®) com visão axial da tocha.

Parâmetros	Visão axial/radial	
Radio frequência do gerador (MHz)	27,12	
Potência aplicada (kW)	1,4	
Vazão do gás "coolant" (L min ⁻¹)	15,0	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,6	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7	
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,0	
Câmara de nebulização	Ciclônica	
Nebulizador	Concêntrica	
Elementos (λ em nm)		
Al (I) 308,215	Cr (II) 283,563	Na (I) 589,592
Ba (II) 455,403	Fe (II) 259,940	Sr (II) 346,446
Ca (II) 396,847	K (I) 766,490	Ti (II) 334,941
Ca (I) 422,673	Li (I) 610,362	
Mg (II) 280,270		

(I) Linha Atômica; (II) Linha Iônica

Para a comparação dos resultados, as mesmas soluções preparadas (item 3.4.6) foram analisadas no ICP OES *Icap 6300* da Thermo com vista axial/radial. Os parâmetros instrumentais usados estão listados na TABELA 13. Os sinais analíticos de emissão foram obtidos tanto no modo axial como radial.

TABELA 13. Parâmetros instrumentais utilizados nas medidas por ICP OES (Thermo Electron Corporation® modelo Icap 6300) com visão dupla da tocha.

Parâmetros	Visão axial/radial	
Radio frequência do gerador (MHz)	27,12	
Potência aplicada (kW)	1,35	
Vazão do gás "coolant" (L min ⁻¹)	15,0	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,6	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7	
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,0	
Câmara de nebulização	Ciclônica	
Nebulizador	Concêntrica	
Elementos (λ em nm)		
Al (I) 226,9	K (I) 766,4	Fe (II) 239,5
Ba (II) 233,5	Li (I) 670,7	Fe (II) 240,4
Cr (II) 205,5	Mg (II) 285,2	Sr (II) 346,4
Cr (II) 359,3	Na (I) 818,3	Ti (II) 308,8
Ca (II) 184,0	Fe (II) 238,2	Ti (II) 323,4
Ca (I) 317,9		

(I) Linha Atômica; (II) Linha Iônica

3.4.6.2. Análise da distribuição do tamanho das partículas

É bem conhecido que o tamanho de partículas é um dos parâmetros mais críticos na análise direta de suspensões por ICP OES. Partículas grandes não atingem o plasma ou se atingem não sofrem eficientemente todos os processos até sua conversão em átomos ou íons excitados durante o curto tempo de residência no plasma (Mermet, 1991; Mermet e Poussel, 1995; Mermet, 1989). O tamanho de partícula ideal depende das características do sistema de introdução de amostra, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma,

considerando-se os processos de transferência de calor e tempo de residência (Dennaud *et al.*, 2001; Poussel *et al.*, 1993). De acordo com Broekaert *et al.*, 1994 a análise de suspensão de materiais cerâmicos requer partículas com tamanho inferior a 5 μm para evitar efeitos pronunciados sobre os processos de nebulização e atomização-excitação. É destacado, também, que intensidades de sinais de emissão gerados por suspensões e soluções somente são equivalentes para suspensões contendo partículas inferiores a 6 μm , sendo assim, a calibração com soluções analíticas só é possível se as suspensões apresentarem partículas dessa ordem. Por esses motivos, a etapa de moagem torna-se um passo importante no preparo da amostra. Com o objetivo de verificar a distribuição dos tamanhos de partículas, antes e após a moagem do material, foi realizada a análise por espalhamento de luz laser de baixo ângulo (MALVER), com um aparelho da marca Mastersizer S long bed, Versão 2.19.

3.4.6.3. Determinação elementar com introdução direta do quartzo na forma de suspensão

Utilizando as mesmas condições instrumentais descritas na TABELA 14 e na condição ácida de 0,5 % v v⁻¹ de HNO₃ foram pesados aproximadamente 60 mg das amostras de quartzo (T4FI, T4Gr e T2FI), com adição dos elementos como PIs (Be, Dy e In) na concentração final de 2 mg L⁻¹ e suspensas para um volume final de 20 ml. Essas suspensões foram homogeneizadas por efeito vortex antes da introdução no aparelho. Foram preparadas soluções analíticas multielementares de calibração para os elementos Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti em concentrações que variaram de 0,1 a 20 mg L⁻¹. As determinações foram realizadas no ICP OES

modelo Icap 6300 da Thermo.

3.4.7. Estudo de adsorção dos analitos e padrões internos sobre a superfície da sílica

Com a finalidade de desenvolver material sólido para calibração do ICP OES nas determinações com amostragem de suspensões foram feitos estudos com nanopartículas de sílica para a adsorção de alguns analitos e padrões internos.

3.4.7.1. Ativação da superfície da sílica

Uma massa de aproximadamente 8,0 g de nanopartículas de sílica (Wacker HDK[®] T40) foi pesada e posteriormente deixada sob agitação, durante 48 h para a lavagem do material em uma mistura de HCl (0,2 mol L⁻¹) e HNO₃ (0,14 mol L⁻¹). Em seguida, a sílica foi centrifugada e o sobrenadante retirado. As nanopartículas de sílica, com o material depositado, foram mantidas sob agitação durante 30 min com água ultra-pura e centrifugada para a retirada do sobrenadante. Esse procedimento foi realizado várias vezes, até o sobrenadante apresentar pH no intervalo de 5 a 6. A seguir a sílica foi colocada em estufa sob temperatura de aproximadamente 130°C por 48 h para eliminar a água adsorvida e, conseqüentemente, ativar os grupos silanóis.

3.4.7.2. Efeito da variação de pH na adsorção dos elementos

Após a retirada das moléculas de água adsorvidas com conseqüente ativação de sua superfície, o material foi novamente pesado e massas de aproximadamente

800 mg de sílica foram transferidas para 6 frascos de polipropileno. Foram adicionados volumes de 7,5 ml de uma solução contendo 50 mg L^{-1} dos analitos Al, Ba, Cr, Ca, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, V, Ti e Zn e outra contendo os PIs Be, Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb e Tl, sobre a sílica contida em cada frasco. Diferentes concentrações de HNO_3 e de NH_4OH , preparadas em diferentes pHs (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0) para verificar a influência na adsorção dos elementos sobre as nanopartículas de sílica. Os pHs de cada frasco foram corrigidos utilizando uma solução 1 mol L^{-1} de NH_4OH e um pH-metro. Feito isso, o material foi deixado durante 1 h sob agitação para acelerar a adsorção dos elementos. Uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante foi retirada de cada frasco, ao longo de uma hora, para acompanhar o decréscimo da concentração dos elementos na solução. Nesse tempo, foram retiradas 7 alíquotas, perfazendo um volume total de 3,5 mL. Terminado esse intervalo, o material foi centrifugado por 30 min. Após centrifugação, as nanopartículas de sílica foram lavadas com 5 mL de água ultrapura para retirar o excesso de solução contendo íons dos elementos de interesse. O material foi deixado por 72 horas em estufa sob temperatura de aproximadamente 70°C .

As determinações dos elementos nas alíquotas foram feitas por ICP OES com configuração axial. As condições de operação do ICP OES foram às mesmas utilizadas na determinação elementar em suspensão da amostra de alumina (TABELA 5).

4. Resultados e Discussão

4.1. Emprego dos gráficos de correlação e análise quimiométrica para a escolha dos PIs em ICP OES com vista axial

Os PIs são extensamente utilizados na correção de erros sistemáticos e aleatórios e também na calibração de equipamentos (Grotti *et al.*, 2003; Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2001; Barnett e Kniseley, 1970; Myers e Tracy, 1983; Romero *et al.*, 1997; Kanicky *et al.*, 1998; Kanicky e Mermet, 1997; Ivaldi e Tyson, 1996). Porém, 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.

A partir dos dados teóricos de parâmetros físico-químicos encontrados na literatura, como valores de potenciais de excitação, energias de ionização e temperaturas de fusão dos analitos (Al, Ba, Cr, Ca, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, V, Ti e Zn) e dos candidatos a padrões internos (Be, Dy, Gd, In, La, Sc, Y, Yb e Tl) foram construídos os gráficos de correlação. Primeiramente foram utilizados os valores de potencial de excitação e energia de ionização, como mostrado na FIGURA 3. No caso de um íon, foi incluído no potencial de excitação, o potencial de ionização do átomo neutro, para dar uma idéia aproximada da energia requerida para excitação dos elementos (Grotti *et al.*, 2003).

Pelo perfil do gráfico apresentado na FIGURA 3 pode-se observar que existe uma correlação entre as variáveis, energia de ionização e potencial de excitação, para todos os elementos. No entanto, os elementos Mg, Si, Zn, Be, P e S aparecem afastados do grupo principal. Observa-se que o P e o S não apresentam grandes

semelhanças com nenhum dos PIs estudados, exceto para o Be, com o qual exibe uma pequena semelhança ficando em um grupo quase isolado. O mesmo comportamento também pode ser observado para o Mg, Si e Zn. Por não apresentar semelhanças com os analitos, o Be não seria o melhor candidato a padrão interno, pois se encontra isolado dos demais, apresentando maior semelhança somente com o Zn. Os outros elementos apresentaram uma maior similaridade quanto aos valores de energia de ionização vs potencial de excitação para com os padrões internos Dy, Gd, La, Sc, In, Ti, Y e Yb. Na FIGURA 4 está apresentado o endograma que mostra a análise hierárquica dos agrupamentos (HCA) entre os valores de energia de ionização (eV) e potencial de excitação (eV) para os analitos e PIs.

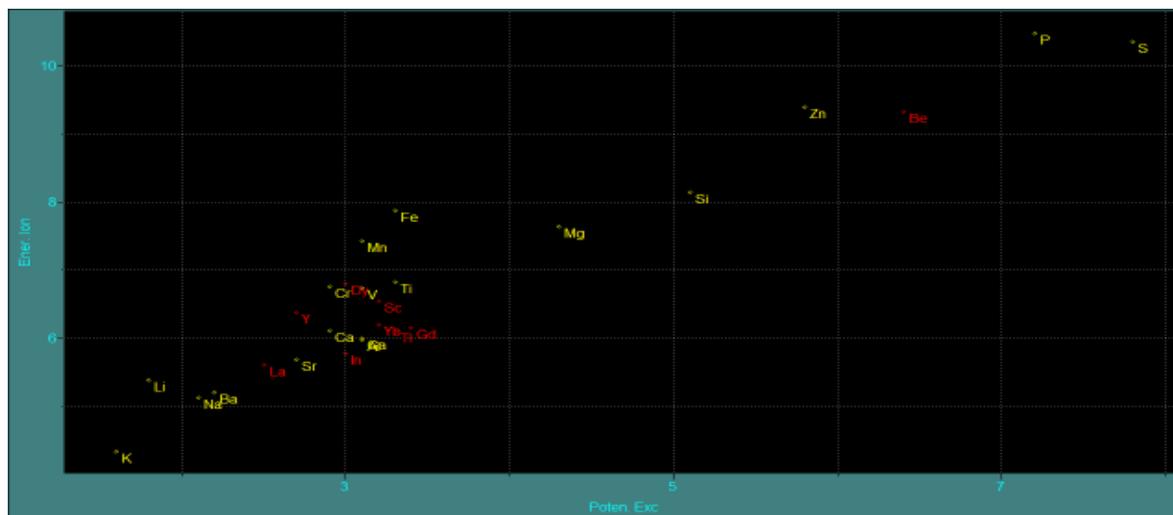


FIGURA 3. Gráfico correlacionando os valores de energia de ionização (eV) pelo potencial de excitação (eV) para os analitos (amarelo) e PIs (vermelho).

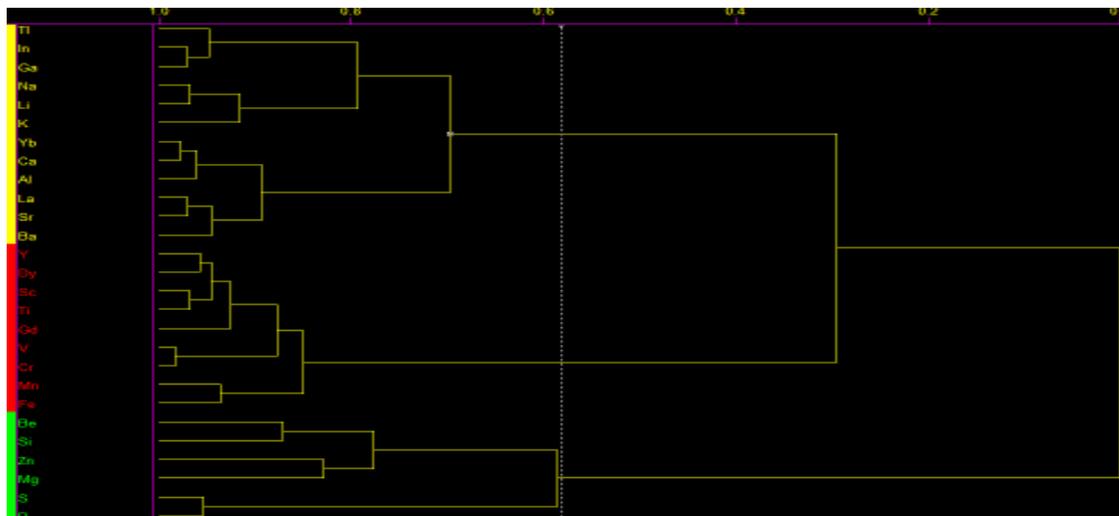


FIGURA 4. Dendrograma da análise hierárquica dos agrupamentos (HCA) correlacionando os valores de energia de ionização (eV) pelo potencial de excitação (eV) para os analitos (amarelo) e PIs (vermelho).

A HCA busca agrupar as amostras em classes, baseando-se na similaridade dos participantes de uma mesma classe e nas diferenças entre os participantes das outras classes. Quanto mais o índice de similaridade se aproximar de 1, maiores serão as semelhanças entre os elementos (Correia e Ferreira, 2007). Esse gráfico é construído a partir da distância Euclidiana entre dois pontos $A = (a_1, a_2)$ e $B = (b_1, b_2)$ utilizando a equação abaixo.

$$\text{Distância Euclidiana } d_{ab} = \sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2} \quad \text{Equação 7}$$

Os resultados apresentados pela árvore hierárquica, dendrograma da Figura 4, onde o comprimento dos ramos da árvore representa o grau de similaridade entre os

objetos, pode-se observar a correlação entre os parâmetros energia de ionização e potencial de excitação para todos os elementos.

Esse dendrograma vem corroborar com o que já foi dito da análise do gráfico de correlação (FIGURA 3). Nele é possível observar a formação de 3 grandes grupos com um índice de similaridade de aproximadamente 0,58. O primeiro grupo formado, em cor amarela, apresentando um índice de similaridade de aproximadamente 0,7 encontram-se os analitos Al, Ba, Ca, Ga, K, Li, Na e Sr e os elementos In, La, Yb e Tl como fortes candidatos a padrões internos, já que se encontram no mesmo grupo mostrando a alta semelhança encontrada para estes elementos. O segundo grupo, de cor vermelha, apresentando um índice de similaridade de aproximadamente 0,85 tem como analitos os elementos Cr, Fe, Mn, Ti e V e como padrões internos os elementos Dy, Gd, Sc e Y, revelando a alta semelhança entre esses elementos para as variáveis estudadas. O último grupo, com um índice bem menor do que os outros, se encontram os analitos Mg, P, S, Si e Zn e o padrão interno Be. Isso mostra a baixa semelhança entre esses elementos, fortalecendo o que já foi dito com respeito à FIGURA 3.

Em seguida, foram utilizados todos os parâmetros físico-químicos (potencial de excitação, energias de ionização e temperatura de fusão) para todos os elementos (analitos e PIs) na construção do gráfico de correlação tridimensional (FIGURA 5). O mesmo comportamento foi observado para os analitos P, S, Mg, Si e Zn e para o padrão interno Be, confirmando que esses elementos não apresentam semelhanças com os demais, da mesma forma que foi observado nas FIGURAS 3 e 4. A inclusão dos valores de temperatura de fusão não alterou o comportamento dos outros

elementos. Porém, introduz uma variável que permite a visualização tridimensional do gráfico de correlação, facilitando a identificação dos grupos.

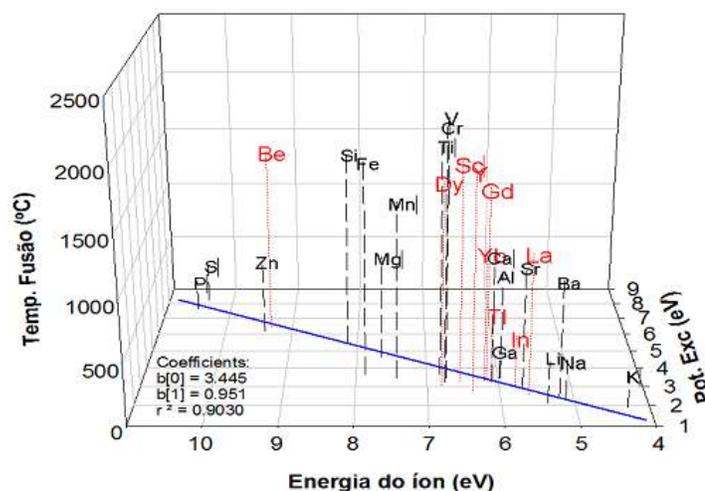


FIGURA 5. Gráfico tridimensional correlacionando os valores de energia de ionização (eV), temperatura de fusão (°C) e potencial de excitação (eV) para os analitos (preto) e PIs (vermelho).

A partir dos resultados obtidos, foi possível selecionar quais grupos de padrões internos seriam os mais indicados para grupos de analitos, considerando os parâmetros físico-químicos selecionados no estudo.

Para comprovar esse estudo teórico, 18 medidas consecutivas de todos os elementos foram realizadas com uma solução aquosa multielementar contendo 10 mg L^{-1} dos analitos e PIs em $0,1\% \text{ v v}^{-1}$ de HNO_3 . Essas medidas foram feitas utilizando as condições descritas nas TABELAS 3 e 4 (item 3.4.1).

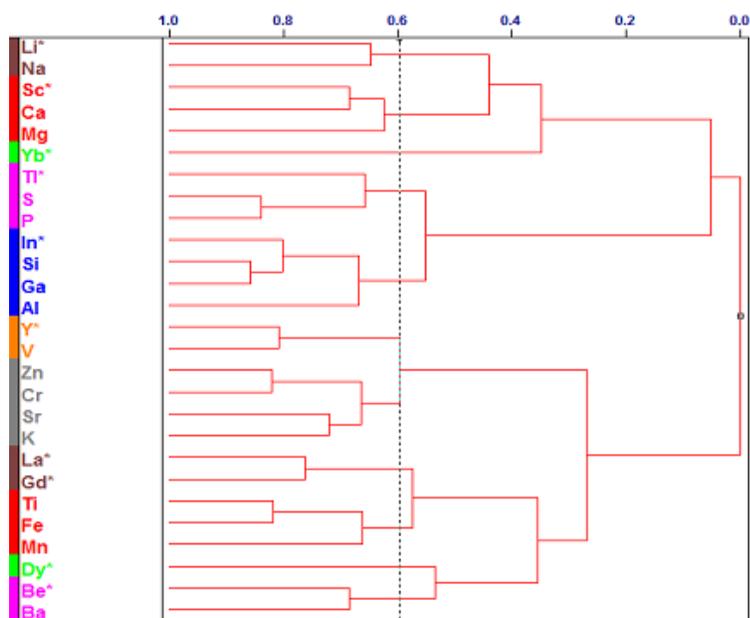
Para o processamento dos dados obtidos foram utilizadas as mesmas ferramentas quimiométricas já utilizadas, como, gráficos de correlação e HCA, porém, também foi usada a análise de componentes principais (PCA). Essa análise exploratória dos dados utiliza o método de projeção dos dados multivariados em um

espaço de dimensão menor, reduzindo a dimensionalidade desse conjunto de dados, também chamado de método de compressão. Como resultado, as informações mais importantes e relevantes se tornam mais evidentes.

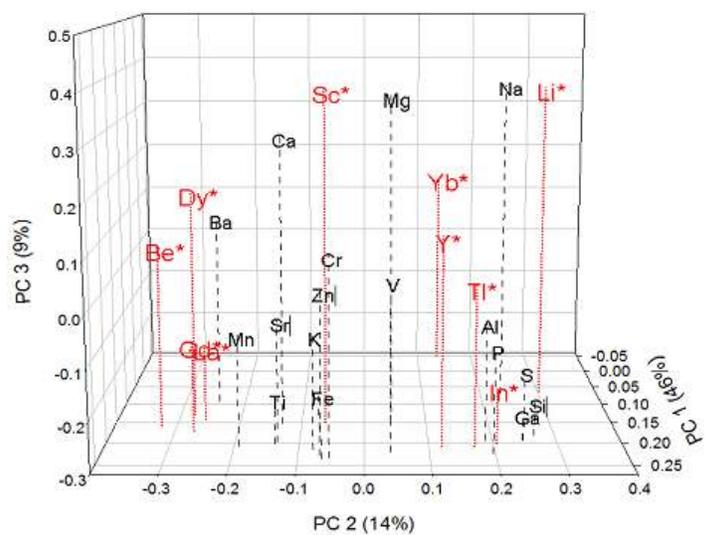
Na FIGURA 6 está representado o dendrograma (HCA) utilizado na avaliação da similaridade entre as variáveis (FIGURA 6a) e o gráfico de pesos (PCA) para as três primeiras componentes (FIGURA 6b) a partir dos dados experimentais. Na análise da PCA, o tipo de pré-processamento usado foi o auto-escalamento dos dados.

Na avaliação do dendrograma (FIGURA 6a) observa-se a formação de 10 grupos, sendo que, para cada um é possível estabelecer ao menos um elemento para ser usado como PI. O grupo de analitos que apresentou o menor índice de similaridade, sendo igual a aproximadamente 0,43 foram os elementos Li e Na e tendo o Sc como elemento mais provável a ser usado como PI.

Na Figura 6b observa-se uma grande variabilidade dos dados na análise das primeiras 3 componentes principais, responsáveis por apenas 69% das informações do conjunto total dos dados. A primeira componente principal, responsável por descrever 46% dos dados originais, apresenta pesos positivos para a grande maioria dos elementos, não sendo possível atribuir tendências. A segunda componente principal foi a responsável pela discriminação dos dados e a formação de agrupamentos. Nessa PC é possível verificar dois grupos distintos, tendo pesos positivos para o primeiro grupo e negativo para o segundo. A atribuição de possíveis PIs é feita na PC2 sendo que, para os dados que apresentam pesos positivos, tem-se os elementos In, TI, Y e Yb. O grupo que exhibe pesos negativos tem como candidatos a PIs os elementos Be, Dy, Gd, La e Sc.



(a)



(b)

FIGURA 6. (a) Dendrograma utilizado para a avaliação da similaridade entre as variáveis e (b) Gráfico de pesos para as três primeiras componentes principais no aparelho com visão axial.

4.2. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP OES com vista axial utilizando nebulizador Babington em solução aquosa

Em condições robustas, os valores recomendados para o BEC do Mn e P para ICP com vista axial são $< 8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Spectro, 2000). Nas condições desse experimento, os valores de BEC encontrados para o Mn e P foram $6,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são considerados bons para o aparelho, apesar de estarem acima do valor recomendado.

Para introdução de amostras com altos teores de sólidos dissolvidos, comumente são utilizados nebulizadores tipo Babington, ranhura em V (V-groove) ou Burgner, sendo este último um dos mais indicados. Contudo, o comportamento da suspensão durante a introdução, nebulização e aos processos decorrentes da atomização-excitação, quando comparadas com a introdução de soluções aquosas, é diferente (Ebdon *et al.*, 1997; Santos e Nóbrega, 2006). Por isso, para avaliar o desempenho do ICP OES foram estabelecidas algumas figuras de mérito como sensibilidade, robustez, seletividade e repetibilidade (precisão). A sensibilidade foi obtida determinando o BEC, como descrito no item 3.4.2.

A robustez é um parâmetro muito importante e foi verificada a partir da razão Mg II/Mg I que diz respeito às condições de atomização, excitação e ionização do plasma (Thompson e Barnes, 1992; Mermet, 1991; Mermet e Poussel, 1995; Mermet, 1989; Dennaud *et al.*, 2001; Poussel *et al.*, 1993). Quando são obtidas razões $\geq 6,0$ o aparelho está em condições boas de trabalho, razões ≥ 10 são obtidas em condições robustas de trabalho (baixa vazão de nebulização, elevada potência aplicada e diâmetro do tubo de injeção central da tocha $\geq 2 \text{ mm}$) (Mermet e Poussel, 1995). O

valor obtido para a razão Mg II/ Mg I, nas condições de operação usadas, foi de 4,9. Esse valor foi multiplicado pelo fator ε , calculado a partir da razão das intensidades dos sinais de fundo (BG) das linhas de Mg II em 280,270 nm e de Mg I em 285,213 nm, como descrito por Dennaud *et al.*, 2001. O valor de ε encontrado foi de 1,6 e a razão final para Mg II/ Mg I observada foi de 7,8 em condições robustas (CR), ou seja, 1400 W, 0,7 L min⁻¹ de fluxo de nebulização e 0,7 L min⁻¹ de vazão do gás auxiliar.

A seletividade, que está relacionada com a resolução do sistema dispersivo, foi estabelecida medindo-se experimentalmente a largura relativa à meia altura das linhas de emissão do Ba II (1 mg L⁻¹) em 233,527 nm e 405,404 nm para a região do UV e VIS, respectivamente. Quanto menor esse valor, maior a resolução do sistema (Mermet, 1989; Poussel *et al.*, 1993). Os valores encontrados foram de 17 pm para 233,527 nm e 37 pm para 405,404 nm, respectivamente. Esses valores são aceitáveis, seguindo a classificação proposta por Mermet e Poussel, 1995.

A repetibilidade é um parâmetro associado ao desvio padrão relativo (RSD), que está relacionada com as flutuações do sinal de emissão da linha de Mg I em 285,213 nm de uma série de replicatas (no mínimo 15) em torno do valor médio. Em condições normais de operação, esse valor é, normalmente, inferior a 2% (Poussel *et al.*, 1993), dificilmente superando 5%. Sendo assim, 15 medidas foram realizadas a partir de uma solução de Mg (1 mg L⁻¹) na linha de emissão de 285,213 nm para verificar a repetibilidade do sistema. O valor de RSD% encontrado foi de 2,86 %, valores abaixo de 3% indicam que, o aparelho se encontra em condições normais de utilização e que o sistema de nebulização não apresenta instabilidade na

nebulização, sendo assim, não haverá grandes flutuações nos sinais dos elementos (Santos e Nóbrega, 2006). Considerando essas condições de otimização, as melhores condições encontradas estão apresentadas na TABELA 14.

TABELA 14. Condições de operação do plasma com vista axial otimizadas.

Parâmetros operacionais	Condições otimizadas
Posição da tocha	Axial
Vertical (mm)	0,9
Horizontal (mm)	2,6
Distância (mm)	4,0
Freqüência do gerador (MHz)	27,12
Potência aplicada (kW)	1,4
Vazão do gás “ <i>coolant</i> ” (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,7
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2 mm
Câmara de nebulização	Duplo passo
Nebulizador	Babington

A vazão do gás do plasma também foi variado, porém ele não influenciou diretamente nos valores de intensidade de emissão dos elementos, como já descrito em alguns trabalhos da literatura (Santos e Nóbrega, 2006; Trevizan e Nóbrega, 2007). A utilização de espectrômetros de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com visão axial tem sido crescente devido, principalmente, a uma importante característica desse tipo de configuração, que são os baixos limites de detecção quando comparados com aqueles obtidos com espectrômetros com visão radial. Efeitos de matriz ou interferência de matriz, causados por elementos facilmente ionizáveis (EIE's) são mais acentuados em plasma com visão axial e

podem resultar tanto em um aumento na intensidade de sinal do analito como na diminuição desses (Santos e Nóbrega, 2006; Trevizan e Nóbrega, 2007; Brenner e Zander, 2000; Brenner *et al.*, 1997). Os elementos facilmente ionizáveis causam efeitos no plasma à medida que a presença desses provoca mudanças na transferência de energia (atomização e excitação) e composição química da solução aspirada. Experimentos têm mostrado que os efeitos negativos causados por elementos facilmente ionizáveis são superados quando o plasma é operado em condições que a introdução da amostra não altere os processos de transferência de energia. Estudos mostram que plasmas operando em condições robustas estariam menos susceptível às interferências causadas pela matriz. A acidez pode alterar as propriedades físicas da solução a ser introduzida no plasma e, também, causar variações nos resultados (Todoli e Mermet, 1999).

Quando essas condições foram utilizadas para as determinações de Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V e Zn em suspensão (40 mg de alumina/40 mL 1% v v⁻¹ HNO₃) não foram obtidos resultados concordantes com os valores certificados. Sendo assim, fez-se a otimização dos mesmos parâmetros (vazão de nebulização, potência e vazão de gás auxiliar) em meio de suspensão de alumina. Nesses experimentos não foram utilizados padrões internos porque o objetivo, inicialmente, era encontrar as melhores condições de operação do ICP OES.

4.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES com vista axial utilizando nebulizador Babington em suspensão de alumina

Uma suspensão de alumina foi preparada com o intuito de estabelecer as melhores condições em meio da amostra, pesando-se 70 mg do material e

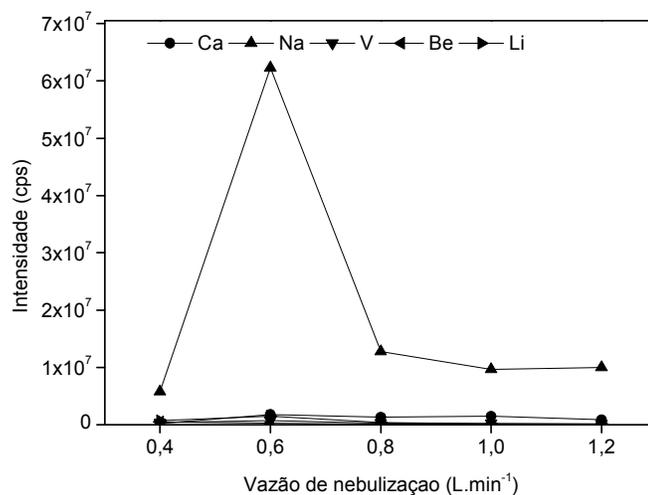
completando-se o volume para 20 mL de solução 1% v v⁻¹ de HNO₃. A posição da tocha foi mantida nas melhores condições encontradas (TABELA 15), variando-se a potência do plasma, vazão de nebulização e vazão do gás auxiliar. Desta forma foram encontradas as melhores condições de operação em meio da suspensão.

Os experimentos foram planejados e realizados de modo univariado. Dessa forma, a escolha das melhores condições experimentais foi feita considerando-se a variação de todos os elementos, criando uma condição de compromisso. Foram estabelecidas as mesmas figuras de mérito, como sensibilidade (BEC), robustez (Mg II / MgI), a seletividade (Ba em 233,527 nm e 405,404 nm) e a repetibilidade (Mg I em 285 nm) com 20 medidas.

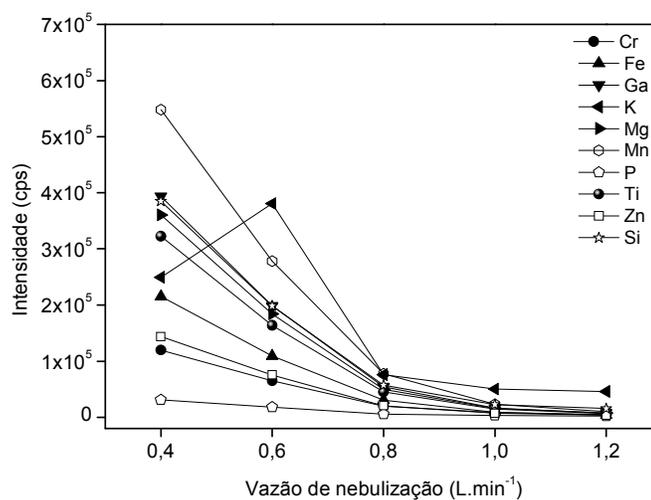
Nesse estudo, os resultados estão apresentados na forma de gráficos, os quais estão representados nas FIGURAS 7, 8 e 9. Para melhor visualização dos gráficos, os elementos foram separados por ordem de grandeza de intensidade de emissão.

A FIGURA 7a apresenta a influência do vazão de nebulização na intensidade de emissão dos elementos Ca, Na, V, Be e Li e a FIGURA 7b dos elementos Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, P, Ti, Zn e Si. Nota-se que o Na apresenta um máximo de intensidade no vazão de 0,6 L min⁻¹, sofrendo uma queda brusca a partir desse valor. Uma provável explicação para este fato é que, com uma vazão de nebulização de 0,4 L min⁻¹ há o favorecimento da emissão iônica do Na, que é um elemento facilmente ionizável, pois a um maior tempo de residência deste elemento no plasma. Como a linha utilizada é a 588, 995 (I) que é atômica, a intensidade do sinal observado é baixa. Com o aumento da vazão de nebulização há a diminuição do tempo de residência no plasma e com isso o favorecimento da emissão atômica e um aumento na intensidade. Conforme vai aumentando a vazão há a queda da intensidade pela

diminuição do tempo de residência do elemento no plasma. Este mesmo comportamento é observado para o K na FIGURA 7b. Para os demais elementos, o aumento do fluxo de nebulização causa uma diminuição constante da intensidade de emissão pelo baixo tempo de residência dos elementos no plasma.

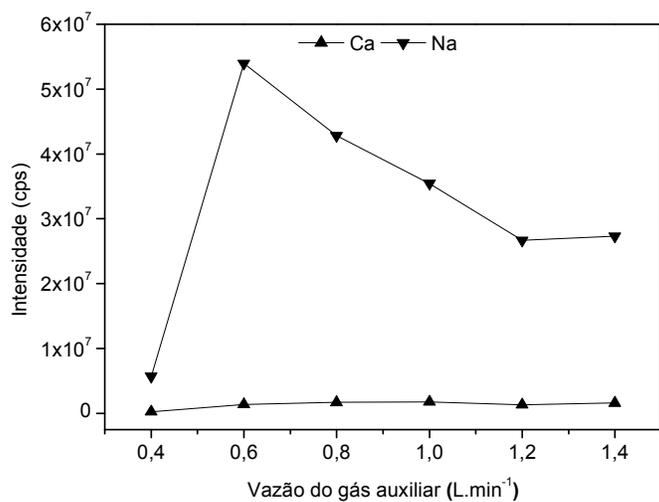


(a)

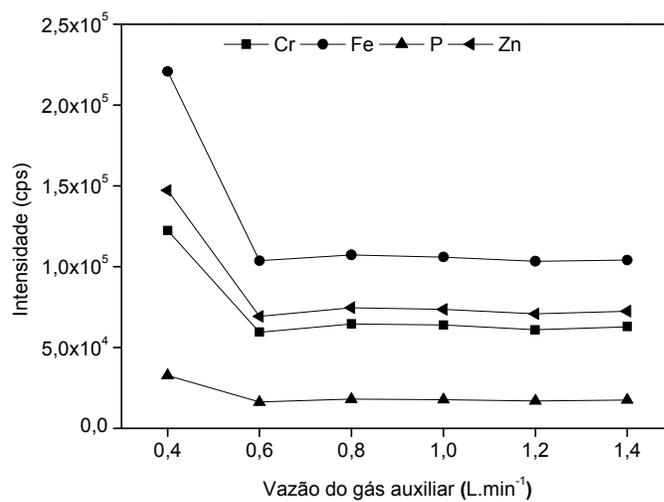


(b)

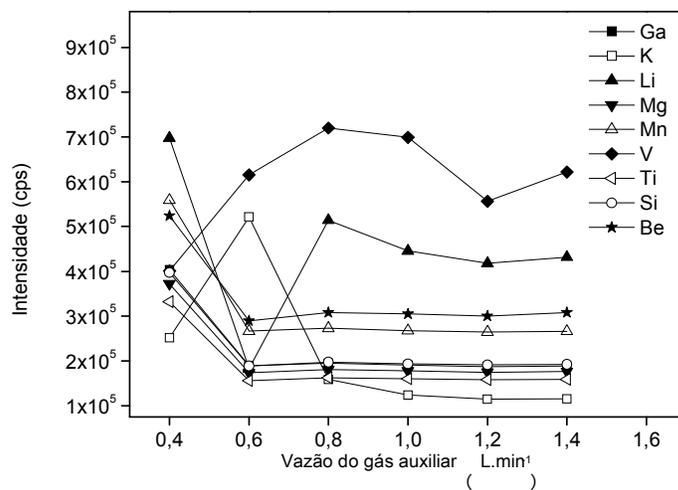
FIGURA 7. Influência da vazão de nebulização nos sinais de emissão dos elementos que apresentam maior intensidade do sinal (a) e para os elementos que apresentam menor intensidade do sinal (b).



(a)

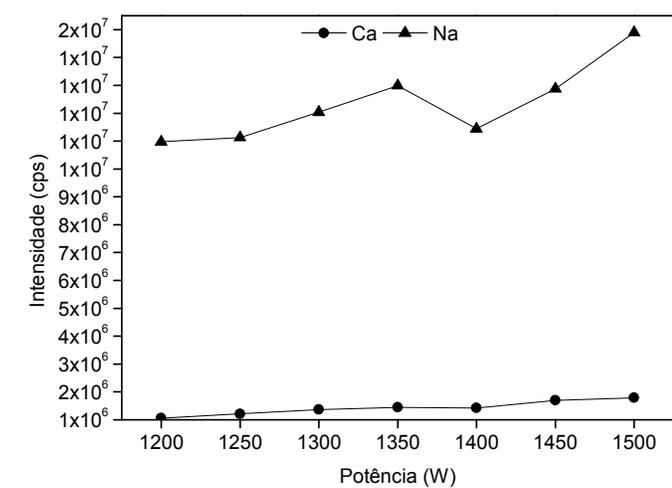


(b)

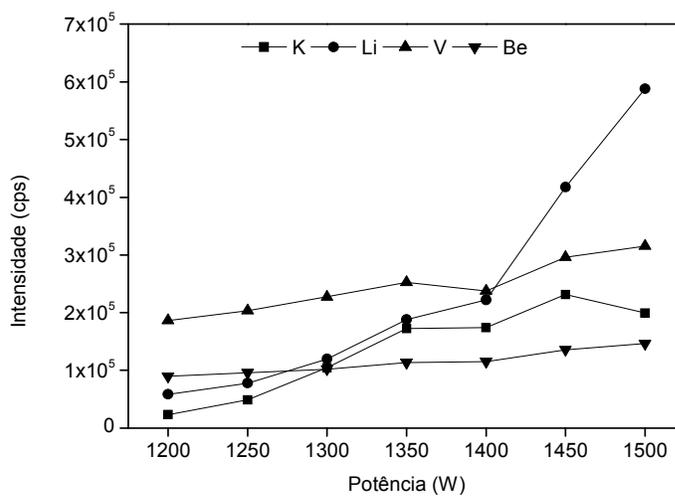


(c)

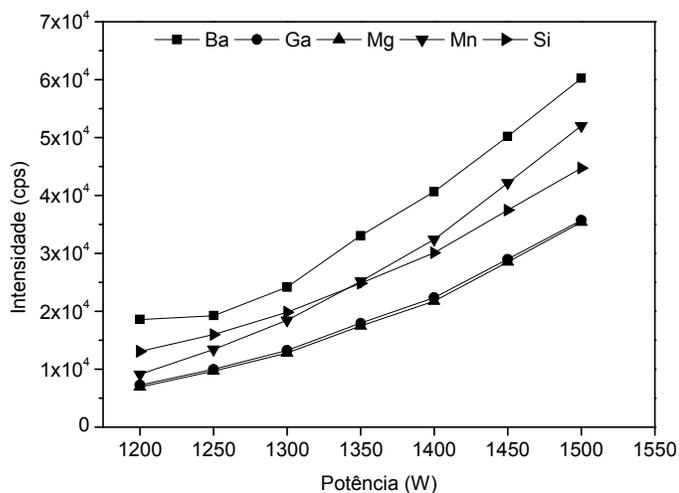
FIGURA 8. Influência da vazão de gás auxiliar nos sinais de emissão dos elementos que apresentam maior intensidade do sinal (a) para os elementos que apresentam menor intensidade do sinal (b e c).



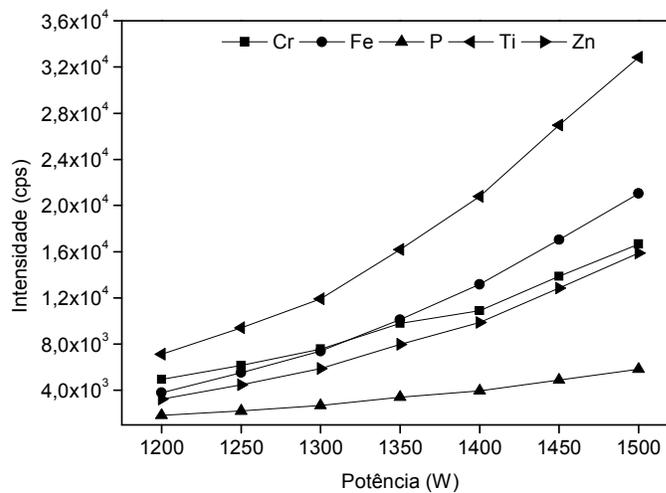
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 9. Influência da potência aplicada nos sinais de emissão dos elementos que apresentam menor intensidade do sinal (a e b) e maior intensidade do sinal (c e d).

O mesmo comportamento observado para os elementos Na e K no estudo da influência do vazão de nebulização sobre as intensidades de emissão é verificado na avaliação do vazão do gás auxiliar (FIGURA 8a e 8b). Porém, a queda é menos

pronunciada, já que esta variável não tem tanta influência sobre o tempo de residência, como a vazão de nebulização.

Na FIGURA 8b, os demais elementos sofrem uma queda sutil a partir de 0,6 L min⁻¹ da vazão do gás auxiliar mantendo-se constante a partir deste valor. Como são elementos com potencial de ionização alto, a intensidade de emissão é maior quando o tempo de residência aumenta. Na FIGURA 8c, elementos como V e Li, sofrem um aumento na intensidade a partir da vazão de 0,6 L min⁻¹ mantendo-se praticamente constante a partir deste valor. Os demais elementos, desta mesma figura sofrem um comportamento semelhante aos dos elementos da FIGURA 8b.

A FIGURA 9a apresenta a influência da potência aplicada nas intensidades de emissão dos elementos Ca e Na. A FIGURA 9b apresenta a influência da potência aplicada nas intensidades de emissão dos elementos K, Li, V e Be. As FIGURAS 9c e d apresentam as mesmas influências para os elementos Ba, Ga, Mg, Mn, Si e Cr, Fe, P, Ti e Zn. Observa-se que para todos os elementos, a variação da potência afeta diretamente a intensidade de emissão, sofrendo um aumento significativo dos valores. Os únicos elementos que não sofreram aumento significativo foram Ca, P, Na e Be. Nota-se também que os elementos Zn e K, são os que mais sofrem com essa variação de potência.

Considerando os resultados obtidos com todas as otimizações, as melhores condições encontradas para a determinação desses elementos na presença de alumina estão apresentadas na TABELA 15.

Usando os parâmetros apresentados na TABELA 15, a sensibilidade, obtida a partir dos valores de BEC, para o Mn e P, foram 1,3 e 43,3 µg L⁻¹; a robustez, baseada na razão Mg II (280,270 nm) e de Mg I (285,213 nm) foi de 6,2; a

seletividade encontrada foi de 16 pm para Ba 233,527 nm e 13,2 pm para Ba 405,404 nm. O valor de RSD% que indica repetibilidade foi de 2,6%.

TABELA 15. Condições de operação do plasma com visão axial otimizadas para análise de suspensão de alumina.

Parâmetros operacionais	Condições otimizadas
Posição da tocha	Axial
Vertical (mm)	0,9
Horizontal (mm)	2,6
Distância (mm)	4,0
Radio freqüência do gerador (MHz)	27,12
Potência aplicada (kW)	1,45
Vazão do gás “coolant” (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,6
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2 mm
Câmara de nebulização	Duplo passo
Nebulizador	Babington

4.2.2. Determinação de Ca, Cr, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Si, V e Zn em amostra de referência certificada de alumina para avaliação da exatidão

Esse material de referência apresenta tamanho de partículas entre 5 e 74 μm , sendo possível a sua análise por amostragem direta de suspensão. Quando a suspensão apresenta partículas da ordem 5 μm pode considerar que as mesmas podem ser transportadas até o plasma. Porém, é importante que os elementos de

interesse estejam homoganeamente distribuídos igualmente em todos os tamanhos de partículas.

As curvas analíticas de calibração multielementares foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L^{-1} dos elementos de interesse, variando de 0,5 a 20 mg L^{-1} em 1% de HNO_3 . Na TABELA 16 estão apresentados os valores encontrados e os valores de referência para os elementos analisados.

Observando-se os resultados obtidos, verifica-se que apenas os elementos Ca e Li apresentaram valores próximos daqueles certificados. As concentrações de todos os outros elementos foram superiores aquelas recomendadas no material de referência certificado. É importante ressaltar que os comprimentos de onda selecionados para essas determinações foram escolhidos buscando a maior razão sinal ruído (TABELA 5).

Em princípio, atribuiu-se a inexatidão dos resultados obtidos às altas concentrações de Al provenientes da matriz, o que poderia causar interferências espectrais nas linhas de emissão desses analitos. Interferências espectrais devido a presença de Al em solução foram verificadas em estudos anteriores, realizados por Lucic e Krivan, 1999. Mesmo assim, foi feito um estudo sistemático no sentido de investigar os efeitos provocados pelas elevadas concentrações de Al na suspensão.

TABELA 16. Valores encontrados na determinação elementar em material de referência certificado de alumina com amostragem de suspensão.

Elemento	Valor obtido (média \pm sd em % m/m)	Valor de referência (média \pm sd em % m/m)
Cr	0,030 \pm 0,025	0,00013 \pm 0,00006
Ca	0,0314 \pm 0,001	0,0257 \pm 0,0014
Fe	1,252 \pm 0,019	0,0090 \pm 0,0006
Ga	0,315 \pm 0,003	0,0074 \pm 0,0013
Li	0,00148 \pm 0,00001	0,00092 \pm 0,00006
Mg	0,0177 \pm 0,002	0,0003 \pm 0,0001
Mn	0,278 \pm 0,002	0,00038 \pm 0,00006
Na	0,0583 \pm 0,0001	0,4377 \pm 0,0070
Ti	0,0284 \pm 0,0003	0,0006 \pm 0,0068
Zn	0,0337 \pm 0,0012	0,0090 \pm 0,0013
Si	0,3859 \pm 0,0030	0,0082 \pm 0,0005

4.2.3. Avaliação da interferência de Al nos sinais de emissão dos analitos (Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V, Ti e Zn) e dos candidatos a PIs (Be, Sc, Dy, Gd, In, La e Y)

O material certificado de alumina utilizado nesse trabalho possui grau de pureza de 99,9 % m m⁻¹. Considerando-se que, as primeiras avaliações com a amostra de alumina estavam sendo feitas em uma suspensão onde foram pesados 70 mg da amostra para um volume final de 20 ml, a concentração final de alumínio, introduzida no aparelho foi de, aproximadamente, 3700 mg L⁻¹. Porém, considerando uma vazão do gás de nebulização de 0,6 L min⁻¹ e eficiência de nebulização e transporte da ordem de 5%, uma quantidade de 105 μ g de Al poderá atingir o plasma por minutos.

Dessa forma, um estudo foi realizado para avaliar o comportamento dos analitos (Ca, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, V, Ti e Zn) e dos padrões internos (Be, Sc, Dy, Gd, In, La e Y) frente às altas concentrações de Al na suspensão. Na FIGURA 10 estão apresentados os resultados obtidos na avaliação da interferência de alumínio nos sinais dos elementos para diferentes comprimentos de onda, presentes em concentrações de 10 mg L^{-1} . Para facilitar a interpretação, os dados de intensidade de sinal dos elementos foram normalizados fazendo-se a razão da intensidade de sinal de cada elemento, obtida em presença de Al(III), com a intensidade de sinal de cada elemento na ausência de Al(III) multiplicado por 100.

Os resultados mostraram que em concentrações acima de 100 mg L^{-1} ocorre um efeito positivo pronunciado para V e para a linha 257.611 do Mn (FIGURA 10a), menos acentuado para a linha 205.552 do Cr (FIGURA 10b) e para o P (FIGURA 10e). Um efeito negativo significativo é observado para Ca, linhas 283.563 e 284.325 do Cr e Ti (FIGURA 10b), Ba, Sr e Zn (FIGURA 10c), para a linha 403.076 do Mn (FIGURA 10d) e Si (FIGURA 10e). Dentre os elementos Ga, Mg e Na da FIGURA 10f e o Fe da FIGURA 10g, o único elemento que não apresentou uma interferência negativa significativa na intensidade de emissão foi o Na, os demais elementos sofreram quedas nos sinais de até 30%. Esse efeito é mais significativo para os elementos Ca, Cr e Ti (FIGURA 10b) que tem uma perda de aproximadamente 20% na intensidade de emissão em concentrações de Al(III) de 5000 mg L^{-1} . Foi observado, também, que somente a linha de Cr 205.552 nm não sofreu esse efeito. Na FIGURA 10c os elementos Ba, Sr e Zn e na FIGURA 10d o elemento Mn (linha 403.076 nm) também tiveram perdas significativas (aproximadamente 30%) em concentrações de alumínio da ordem de 5000 mg L^{-1} . Esse efeito foi marcante para a

linha 460.733 nm do Sr, como mostrado na FIGURA 10c, que teve perdas de aproximadamente 50% na intensidade de emissão.

Quando esse mesmo estudo foi realizado, porém utilizando concentração de 1 mg L⁻¹ dos analitos e padrões internos, os resultados apresentaram o mesmo comportamento observado acima, porém, com um efeito bem mais pronunciado.

Em um primeiro momento conjecturou-se que essas interferências espectrais poderiam estar sendo causadas devido ao baixo potencial de ionização do alumínio (5,98 eV) frente àqueles elementos que apresentam potencial de ionização maior que este. Sendo assim, foi preparada uma solução de 5.000 mg L⁻¹ de Cs (elemento com baixo potencial de ionização) contendo 1 mg L⁻¹ dos analitos e padrões internos em 0,1% v v⁻¹ HNO₃. Outras soluções foram preparadas contendo a mesma concentração de Cs, porém adicionado-se 1.000 mg L⁻¹ de Al e 1 mg L⁻¹ dos analitos.

Os resultados mostraram que não foi possível minimizar as interferências causadas pelo Al(III), indicando que a interferência não era de ionização desse elemento. Realizando um estudo mais crítico, foi observado que o efeito era maior para os elementos que apresentavam linhas de emissão abaixo de 250 nm. Como relatado na literatura, altas concentrações de Al causam interferências espectrais nas determinações elementares em amostras de alumina.

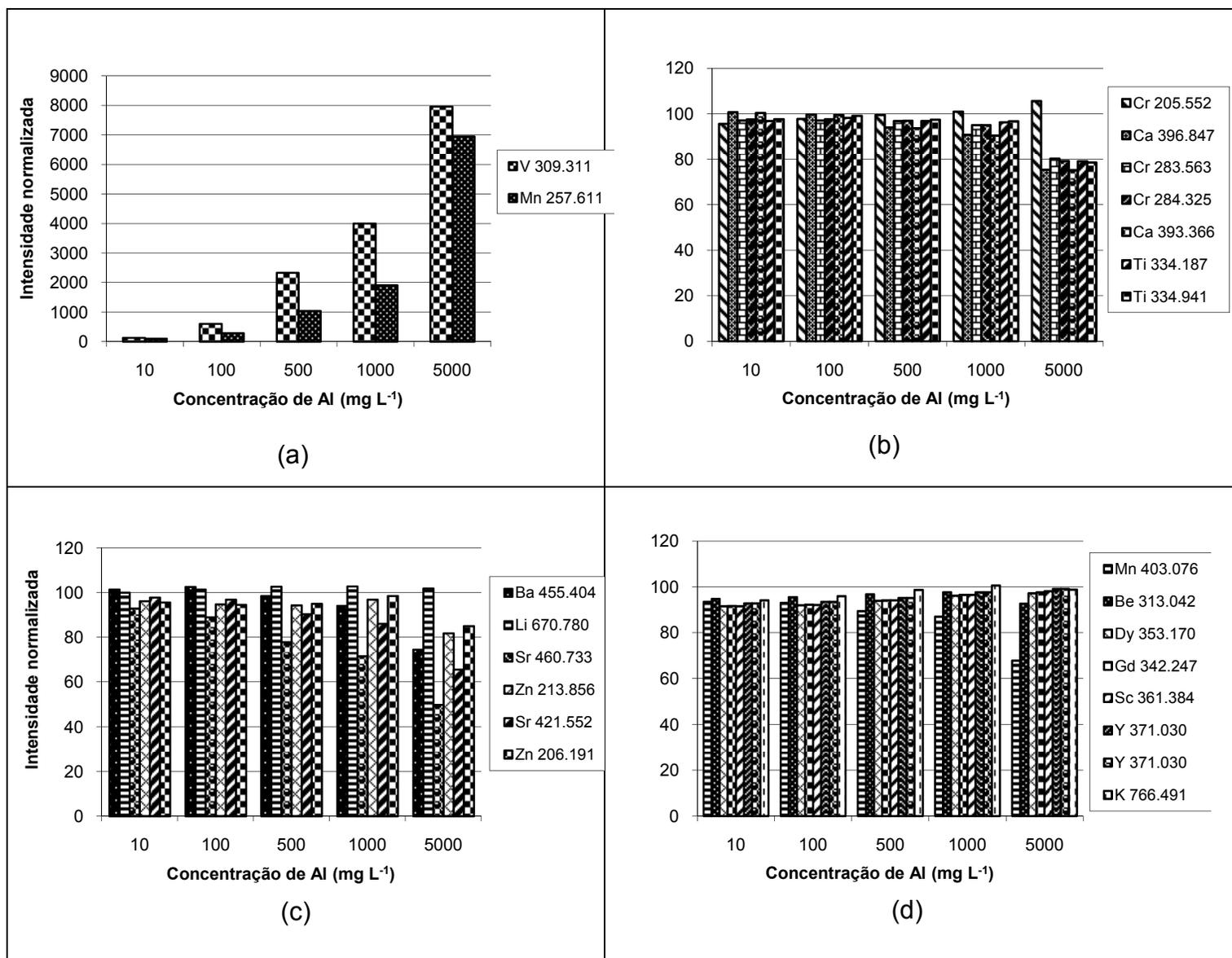


FIGURA 10. Resultados obtidos na avaliação da interferência de Al sobre os analitos e os padrões internos.

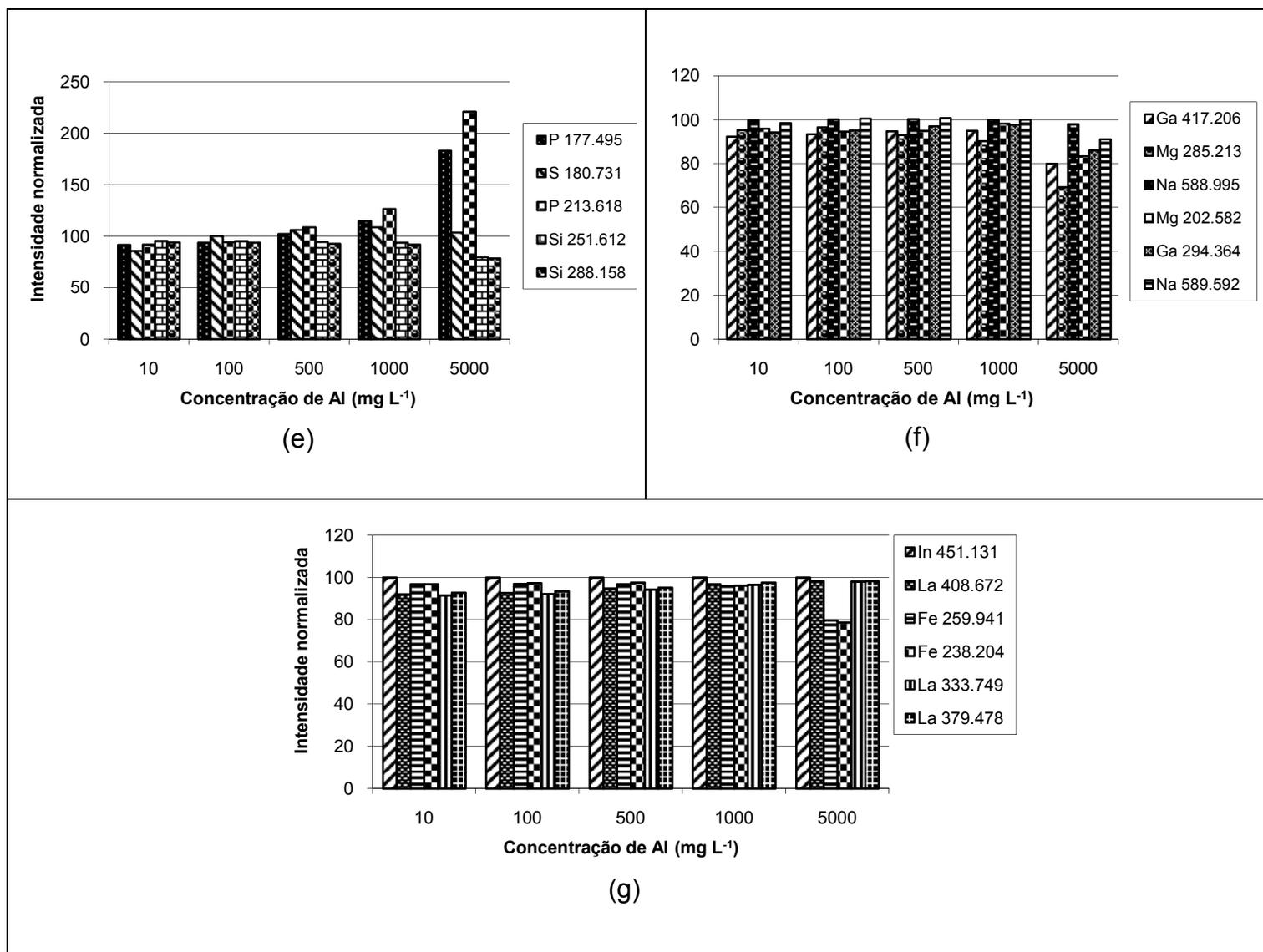


FIGURA 10 (cont.). Resultados obtidos na avaliação da interferência de Al sobre os analitos e os padrões internos.

Linhas espectrais de alguns analitos estão livres desses inconvenientes, porém, para outros elementos são observados 3 tipos principais (Lajunen e Perämäki, 2004; Saleem *et al.*, 1996):

a) Aumento do sinal de fundo;

- b) Sobreposição parcial das linhas de Al nas linhas espectrais de alguns elementos;
- c) Sobreposição total das linhas de Al sobre as linhas espectrais de outros elementos.

É descrito também que 1000 mg L^{-1} de Al exibe uma alta emissão espectral que vai dos 190 nm até aproximadamente 250 nm (Saleem *et al.*, 1996). Porém, considerando que a quantidade de alumínio na suspensão final era de aproximadamente 3700 mg L^{-1} , isso poderia intensificar esses efeitos.

Observou-se também que, altas concentrações de alumínio no plasma alterou consideravelmente a estrutura interna da tocha de quartzo, formando um depósito branco no seu interior, tornando-a quebradiça com o tempo (FIGURA 11).

Em temperaturas de aproximadamente $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ o alumínio reage com o quartzo (SiO_2), em uma reação de sinterização, formando o aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) comumente chamado de mulita. Esse composto apresenta características físico-químicas como, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica, diferentes daquelas encontradas para o quartzo. O quartzo apresenta condutividade térmica de $0,014 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e um coeficiente de expansão térmica (α) de $5,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1}$. Já a mulita apresenta condutividade térmica de $0,06 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e um coeficiente de expansão térmica (α) de \sim de $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1}$.

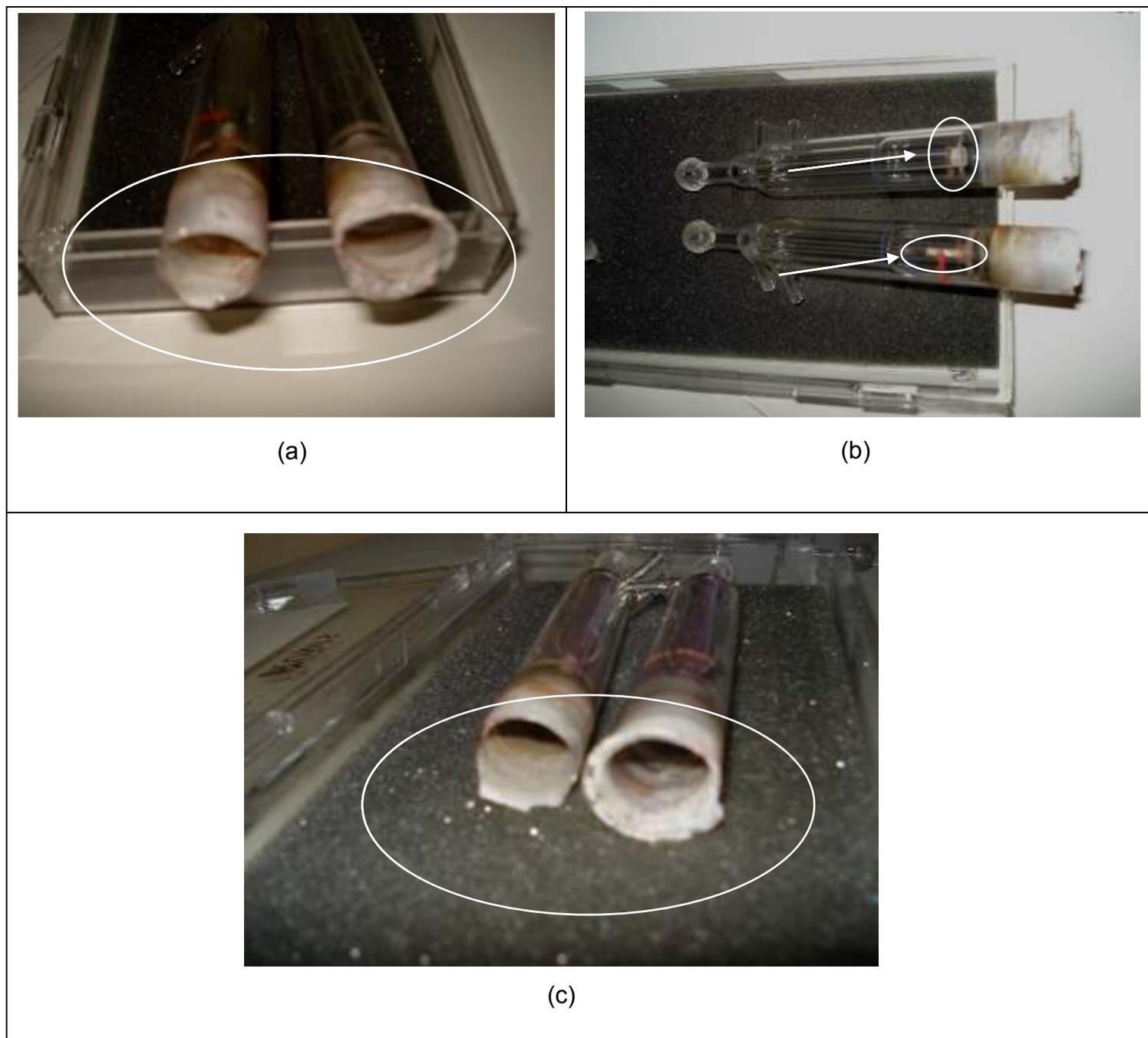


FIGURA 11. Tochas utilizadas nos estudos com a matriz alumina após amostragem direta do material em suspensão.

A expansão dos materiais ocorre devido a um aumento na temperatura o que leva a uma maior vibração térmica dos átomos em um material e, portanto, um

aumento da distância de separação média dos átomos adjacentes. O coeficiente linear de expansão térmica (α) descreve o quanto um material irá expandir para cada grau de aumento na temperatura. Quando a temperatura de uma substância muda, sua energia de ligação também muda, e esta é armazenada nas ligações intermoleculares entre os átomos e os átomos vizinhos. Quando há aumentos de energia armazenada, há também, o aumento no comprimento das ligações moleculares. Como resultado, os sólidos geralmente expandem em resposta ao aquecimento e o contrário acontece com o arrefecimento. Esta resposta dimensional para mudança de temperatura é expressa pelo seu coeficiente de expansão térmica (CTE) (Shackelford e Doremu, 2008; Philippe e Jean-Claude, 2007; Rahaman, 2006; Harper, 2001; Marinescu, 2007).

Por apresentar um menor coeficiente de expansão térmica, em relação ao quartzo, o aluminossilicato, que provavelmente se formou no interior da tocha, se expandiu a uma taxa menor do que o quartzo quando o plasma foi ligado e contraiu a uma razão menor quando o plasma foi desligado. Esse processo causou microfissuras na estrutura da tocha fazendo com que o quartzo ficasse quebradiço e apresentasse rachaduras em pouco tempo de uso, aproximadamente 20 h de introdução da solução com alta concentração de Al(III) ou suspensão de alumina. É importante ressaltar que a introdução direta da suspensão de alumina potencializou esse efeito, causando, além dos danos na estrutura da tocha, entupimento do canal central (FIGURA 11b).

Devido a intenso sinal de emissão provocado pelo Al o que resultou em uma inexatidão dos resultados da análise do material de referência e aos problemas de desgaste da tocha de quartzo, optou-se pela dissolução da alumina para

determinação dos elementos via introdução de solução.

4.3. Avaliação de procedimentos para decomposição da alumina

Em relação às digestões no forno de micro-ondas com cavidade de todas as misturas ácidas estudadas na decomposição da alumina, somente duas foram eficientes na decomposição total das amostras: mistura de HF + H₂SO₄ + H₃PO₄ na proporção de 1:4:4 e a mistura de HCl + H₂SO₄ + H₂O na proporção de 5:1,5:1,5, respectivamente. Porém, foi escolhida a segunda mistura, por não ter o ácido fluorídrico que, danificaria a câmara de nebulização e a tocha, necessitando ser eliminado previamente, e para evitar a mistura extremamente viscosa de ácido sulfúrico e fosfórico.

4.3.1. Precipitação e separação do Al na forma de Al(OH)₃

Mesmo após a dissolução da amostra de alumina a concentração final de Al na solução era elevada, podendo provocar interferências na determinação dos elementos de interesse. Sendo assim, uma alternativa foi diminuir a concentração de Al na solução final.

Em um primeiro momento foi realizada a precipitação do Al na forma de Al(OH)₃, neutralizando a solução do digerido com solução concentrada NH₃. Porém, grandes volumes de hidróxido de amônio foram necessários para neutralizar a solução e depois precipitar o Al, levando a uma grande diluição, com conseqüente perda de detectabilidade dos analitos. Adicionalmente, esse procedimento introduziu contaminação da amostra, sobretudo para o elemento sódio.

Para resolver este problema foi proposto um sistema que permitiu a geração de

NH_3 livre na forma gasosa, evitando a introdução de contaminantes e a diluição da amostra. Dessa forma, foi utilizada uma bomba de aquário para realizar o deslocamento do gás amônia, gerado a partir de solução concentrada de hidróxido de amônio com adição de pastilhas de NaOH, para o frasco contendo a amostra (FIGURA 2). O NaOH deslocou o equilíbrio $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, favorecendo a formação do NH_3 . O sistema ficou borbulhando amônia a uma vazão de 90 L h^{-1} (1500 mL min^{-1}) por, aproximadamente, 8 min até atingir o $\text{pH} \sim 7,0$, com início da formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Quando o pH atingiu valor em torno de 7,5, grande parte do $\text{Al}(\text{III})$ contido na solução foi precipitado. A concentração de Al na solução resultante, após separação do precipitado foi de, aproximadamente, 100 mg L^{-1} . O pH da solução foi controlado com o auxílio de um pHmetro, evitando valores acima de 8, para prevenir a formação do complexo, como $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e precipitação dos analitos ou padrões internos.

4.3.2. Determinação dos elementos Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina

A calibração do ICP OES foi realizada com a utilização de soluções multielementares dos elementos Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em concentrações que variaram de $0,1$ a 10 mg L^{-1} em $1,5\% \text{ v v}^{-1} \text{ HCl} + 0,8\% \text{ v v}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Tanto nas curvas de calibração quanto nas amostras foram adicionados os padrões internos Be, Sc, Dy e Gd em concentrações finais de 5 mg L^{-1} . Nas TABELAS 17,18 e 19 estão apresentados os valores encontrados nas amostras de alumina após a precipitação do Al. É importante salientar que todos esses resultados foram obtidos usando condições robustas de operação (TABELA 5).

Na TABELA 17 estão os resultados da análise de um material de referência

certificado de alumina (699-NIST). Nas TABELAS 18 e 19 estão apresentados os resultados para amostras de referência da Alcoa APCG lote 71137 e Alcoa A2 lote 77461, respectivamente. Para as amostras da Alcoa, somente os elementos Fe, Na e Si possuem valores de referência.

Após avaliação dos resultados, aqueles que geraram as melhores recuperações, sem e com o uso de padrão interno, foram resumidos e estão apresentados na TABELA 20. Considerando as baixas concentrações dos elementos de interesse e a necessidade de um pré-tratamento da amostra que envolveu precipitação parcial da matriz, as recuperações obtidas, variando de 83 a 117%, podem ser consideradas como satisfatórias.

Como pode ser observado nos dados da TABELA 20, para as amostras da Alcoa, os melhores resultados para os elementos Na e Si não foram obtidos com os mesmos padrões internos observados na amostra 699-NIST.

Os parâmetros relacionados às curvas de calibração analítica, como coeficiente de correlação, os desvios padrões relativos de todas as medidas para cada elemento e os limites de quantificação (LQ), são apresentados na TABELA 21.

TABELA 17. Resultados (% m m⁻¹) para amostra de alumina 699-NIST com e sem a correção com os PIs.

Elementos	Sem PI			Be 313.042			Sc 355.855			Dy 353.170			Gd 342.247			In 325.609			Referência		
	Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		V Ref. ± Sd	%RSD	
Ca 396.847	0,037 ± 0,001	3,5		0,095 ± 0,001	0,9		0,073 ± 0,004	5,1		0,049 ± 0,003	5,3		0,046 ± 0,002	4,3		0,047 ± 0,001	3,1		0,036 ± 0,002	5,6	
Ca 317.933	0,034 ± 0,001	1,3		0,093 ± 0,004	4,4		0,072 ± 0,001	1,1		0,047 ± 0,001	1,2		0,044 ± 0,001	2,4		0,045 ± 0,001	1,2		0,036 ± 0,002	5,6	
Fe 275.573	0,001 ± 0,001	107,6		0,013 ± 0,001	5,1		0,009 ± 0,001	11,9		0,004 ± 0,001	28,1		0,003 ± 0,001	36,7		0,003 ± 0,001	33,4		0,013 ± 0,001	7,7	
Ga 294.364	0,00 ± 0,003	62,4		0,041 ± 0,002	5,0		0,03 ± 0,001	3,9		0,011 ± 0,001	5,9		0,011 ± 0,001	10,5		0,011 ± 0,001	9,9		0,01 ± 0,002	20,0	
Na 330.237	0,06 ± 0,01	1,6		0,25 ± 0,01	4,0		0,48 ± 0,01	1,1		0,10 ± 0,004	3,5		0,09 ± 0,002	2,0		0,095 ± 0,001	0,2		0,59 ± 0,01	1,7	
Si 288.158	0,016 ± 0,001	0,8		0,0140 ± 0,0018	13,0		0,0029 ± 0,0012	40,6		0,010 ± 0,001	8,1		0,0134 ± 0,0005	4,0		0,0128 ± 0,0003	-2,5		0,0120 ± 0,0008	6,7	
Zn 202.548	0,010 ± 0,001	11,1		0,026 ± 0,001	5,3		0,020 ± 0,001	5,4		0,014 ± 0,001	7,9		0,013 ± 0,001	8,4		0,013 ± 0,001	8,0		0,013 ± 0,002	15,4	
Zn 213.856	0,010 ± 0,001	11,1		0,026 ± 0,001	5,3		0,020 ± 0,001	5,3		0,014 ± 0,001	7,9		0,013 ± 0,001	8,3		0,013 ± 0,001	8,0		0,013 ± 0,002	15,4	

TABELA 18. Resultados (% m m⁻¹) para amostra de alumina da Alcoa APCG lote 71137 com e sem a correção com os PIs.

Elementos	Sem PI			Be 313.042			Sc 355.855			Dy 353.170			Gd 342.247			In 325.609			Referência	
	Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		Média ± SD	%RSD		V Ref. ± Sd	
Ca 396.847	0,03 ± 0,00	10,6		0,17 ± 0,01	8,4		0,09 ± 0,01	9,4		0,04 ± 0,00	10,4		0,04 ± 0,00	10,4		0,05 ± 0,00	9,6		NC ± NC	
Ca 317.933	0,03 ± 0,00	11,6		0,17 ± 0,02	9,5		0,09 ± 0,01	9,8		0,04 ± 0,00	11,2		0,04 ± 0,00	11,4		0,05 ± 0,00	10,4		NC ± NC	
Fe 275.573	0,00 ± 0,00	26,6		0,041 ± 0,001	8,6		0,02 ± 0,00	10,2		0,01 ± 0,00	18,8		0,00 ± 0,00	20,7		0,01 ± 0,00	14,8		0,04 ± NC	
Ga 294.364	0,00 ± 0,00	6,9		0,09 ± 0,00	3,7		0,04 ± 0,00	1,1		0,01 ± 0,00	3,7		0,01 ± 0,00	3,9		0,01 ± 0,00	1,2		NC ± NC	
Na 330.237	0,01 ± 0,00	3,6		0,28 ± 0,01	4,4		0,131 ± 0,001	0,4		0,02 ± 0,00	1,4		0,02 ± 0,00	2,7		0,04 ± 0,00	1,3		0,11 ± NC	
Si 288.158	-0,01 ± 0,00	-5,7		0,08 ± 0,00	4,1		0,041 ± 0,001	3,7		-0,01 ± 0,00	-11,1		-0,01 ± 0,00	-7,4		0,00 ± 0,00	-27,2		0,04 ± NC	
Zn 202.548	0,00 ± 0,00	5,8		0,02 ± 0,00	1,2		0,01 ± 0,00	4,0		0,00 ± 0,00	5,0		0,00 ± 0,00	4,6		0,00 ± 0,00	4,0		NC ± NC	
Zn 213.856	0,00 ± 0,00	5,7		0,02 ± 0,00	0,9		0,01 ± 0,00	3,8		0,00 ± 0,00	4,9		0,00 ± 0,00	4,5		0,00 ± 0,00	3,9		NC ± NC	

* NC = Valores não certificados

TABELA 19. Resultados (% m m⁻¹) para amostra de alumina da Alcoa A2 lote 77461 com e sem a correção com os PIs.

Elementos	Sem PI			Be 313.042			Sc 355.855			Dy 353.170			Gd 342.247			In 325.609			Referência	
	Média	± SD	%RSD	Média	± SD	%RSD	Média	± SD	%RSD	Média	± SD	%RSD	Média	± SD	%RSD	Média	± SD	%RSD	V Ref.	± Sd
Ca 396.847	0,03	± 0,00	0,0	0,14	± 0,00	2,0	0,08	± 0,00	1,3	0,04	± 0,00	1,2	0,04	± 0,00	1,5	0,05	± 0,00	1,1	NC	±
Ca 317.933	0,03	± 0,00	1,5	0,15	± 0,00	2,9	0,08	± 0,00	0,7	0,04	± 0,00	0,4	0,04	± 0,00	0,6	0,05	± 0,00	1,6	NC	±
Fe 275.573	0,00	± 0,00	-34,3	0,031	± 0,001	1,7	0,01	± 0,00	1,8	0,00	± 0,00	6,5	0,00	± 0,00	11,1	0,00	± 0,00	1,0	0,03	± NC
Ga 294.364	0,00	± 0,00	6,4	0,07	± 0,00	2,0	0,03	± 0,00	1,3	0,01	± 0,00	3,5	0,01	± 0,00	4,6	0,01	± 0,00	0,7	NC	±
Na 330.237	0,06	± 0,00	1,6	0,48	± 0,01	2,2	0,22	± 0,00	0,5	0,08	± 0,00	0,7	0,08	± 0,00	1,1	0,11	± 0,00	1,1	0,5	± NC
Si 288.158	-0,02	± 0,00	-1,0	0,05	± 0,00	2,8	0,01	± 0,00	3,9	-0,01	± 0,00	-2,2	-0,01	± 0,00	-2,0	-0,01	± 0,00	-1,3	0,02	± NC
Zn 202.548	0,01	± 0,00	2,2	0,04	± 0,00	2,7	0,02	± 0,00	0,8	0,01	± 0,00	1,1	0,01	± 0,00	0,7	0,01	± 0,00	1,5	NC	±
Zn 213.856	0,01	± 0,00	1,9	0,04	± 0,00	0,9	0,02	± 0,00	1,6	0,01	± 0,00	2,0	0,01	± 0,00	1,9	0,01	± 0,00	0,8	NC	±

* NC = Valores não certificados

TABELA 20. Resultados das recuperações com os melhores padrões internos para as amostras estudadas.

Constituinte	λ	PI	Amostra 699 NIST				Rec. %	PI	Amostra Alcoa APCG (lote 71137)				Rec. %	PI	Amostra Alcoa A2 (lote)				Rec. %
			Conc. % m m ⁻¹		Val. Certificado				Conc. % m m ⁻¹		Val. Certificados				Conc. % m m ⁻¹		Val. Certificados		
			Média	± Sd	V Ref.	± Sd			Média	± Sd	V Ref.	± Sd			Média	± Sd	V Ref.	± Sd	
CaO	396.847	sem	0,037	± 0,001	0,036	± 0,002	102		0,033	± 0,0003	NC	± NC			< LOQ		NC	±	
CaO	317.933	sem	0,034	± 0,000	0,036	± 0,002	96		0,033	± 0,0003	NC	± NC			< LOQ		NC	±	
Fe₂O₃	275.573	Be	0,013	± 0,001	0,013	± 0,001	103	Be	0,044	± 0,004	0,04	± NC	103	Be	0,028	± 0,001	0,03	± NC	93
Ga₂O₃	294.364	Dy	0,01	± 0,001	0,01	± 0,002	123		0,040	± 0,001	NC	± NC			0,015	± 0,002	NC	±	
Na₂O	330.237	Sc	0,49	± 0,01	0,59	± 0,01	83	Sc	0,13	± 0,001	0,11	± NC	122	Be	0,48	± 0,01	0,5	± NC	96
SiO₂	288.158	Be	0,0140	± 0,0018	0,0120	± 0,0008	117	Sc	0,035	± 0,001	0,04	± NC	93	Sc	0,017	± 0,000	0,02	± NC	85
ZnO	202.548	In	0,013	± 0,001	0,013	± 0,002	103		< LOQ		NC	± NC			< LOQ		NC	±	
ZnO	213.856	In	0,013	± 0,001	0,013	± 0,002	103		< LOQ		NC	± NC			< LOQ		NC	±	

* NC = Valores não certificados

TABELA 21. Figuras de mérito para a amostra de referência certificada de alumina (NIST 699).

Elementos	PI	SBR	BEC mg L ⁻¹	LOD mg L ⁻¹	LOD % m m ⁻¹
Ca 396.847	sem	2,89509	3,45412	1,4224	0,0199
Ca 317.933	sem	2,84114	3,51972	1,2493	0,0175
Fe 275.573	Be	8,83309	1,13211	0,3276	0,0047
Ga 294.364	Dy	4,83355	2,06887	0,0131	0,0002
Na 330.237	Sc	1,45470	6,87426	0,0515	0,0007
Si 288.158	Be	5,79471	1,72571	0,4076	0,0087
Zn 202.548	In	224,64808	0,04451	0,0009	0,00001
Zn 213.856	In	96,81525	0,10329	0,0016	0,00002

Os cálculos foram realizados de acordo com o relatado no item 3.4.2.

Aplicando o Teste t a um nível de confiança de 95 a 98%, todos os resultados são concordantes com o valor conhecido.

4.4. Estudos com a matriz cimento

4.4.1. Estudo do efeito da concentração de ácido nítrico

Os estudos para avaliar a influência da concentração de HNO₃ na extração dos analitos e na adsorção dos padrões internos sobre a superfície das partículas suspensas foram realizados com a amostra de referência certificada (1889a - NIST). Os resultados, em intensidade de sinal para os diferentes meios ácidos estudados e em diferentes comprimentos de onda, estão apresentados nas FIGURAS 12 e 13.

Os resultados das determinações dos analitos no sobrenadante, após separação das partículas em suspensão, por centrifugação, mostraram que não ocorrem variações significativas quando 0,1 e 0,25% v v⁻¹ de HNO₃ foram usados como diluentes, exceto para os elementos representados na FIGURA 12a.

Todavia, para concentrações acima de 0,5% v v⁻¹, ocorreu efeito significativo na extração de Si e Mg (FIGURA 12a), Al, P e Fe (FIGURA 12b) e Zn (FIGURA 12e). Uma variação menos pronunciada foi observada para os elementos Mn e Sr (FIGURA 12c). No entanto, os analitos Cr e Ca (FIGURA 12d), Na, K, Ti e S (FIGURA 12e) não exibiram variações significativas com o aumento da concentração ácida, sendo a concentração de 0,1 v v⁻¹ de HNO₃ suficiente para extrair, significativamente, Na e K para a solução.

Na FIGURA 13 estão apresentados os valores obtidos na avaliação da intensidade de emissão dos padrões internos não adsorvidos sobre as partículas de cimento em suspensão, usando as diferentes concentrações de HNO₃. Como observado, os elementos candidatos a padrões internos não adsorveram sobre as partículas de cimento para concentrações ácidas acima de 0,5% v v⁻¹ de HNO₃. Acima desta concentração os valores de intensidade de sinais praticamente se igualaram quando comparados uma solução de referência, indicando que não ocorreu adsorção desses elementos sobre as partículas de cimento.

As principais hipóteses investigadas, para que os padrões internos tenham um bom desempenho na correção de erros associados, principalmente, à amostragem foram: (i) os elementos usados como PIs devem adsorver, parcialmente, sobre as partículas da amostra em suspensão e (ii) a extração dos analitos para a solução deve ocorrer, em parte, na mesma proporção dos PIs adsorvidos.

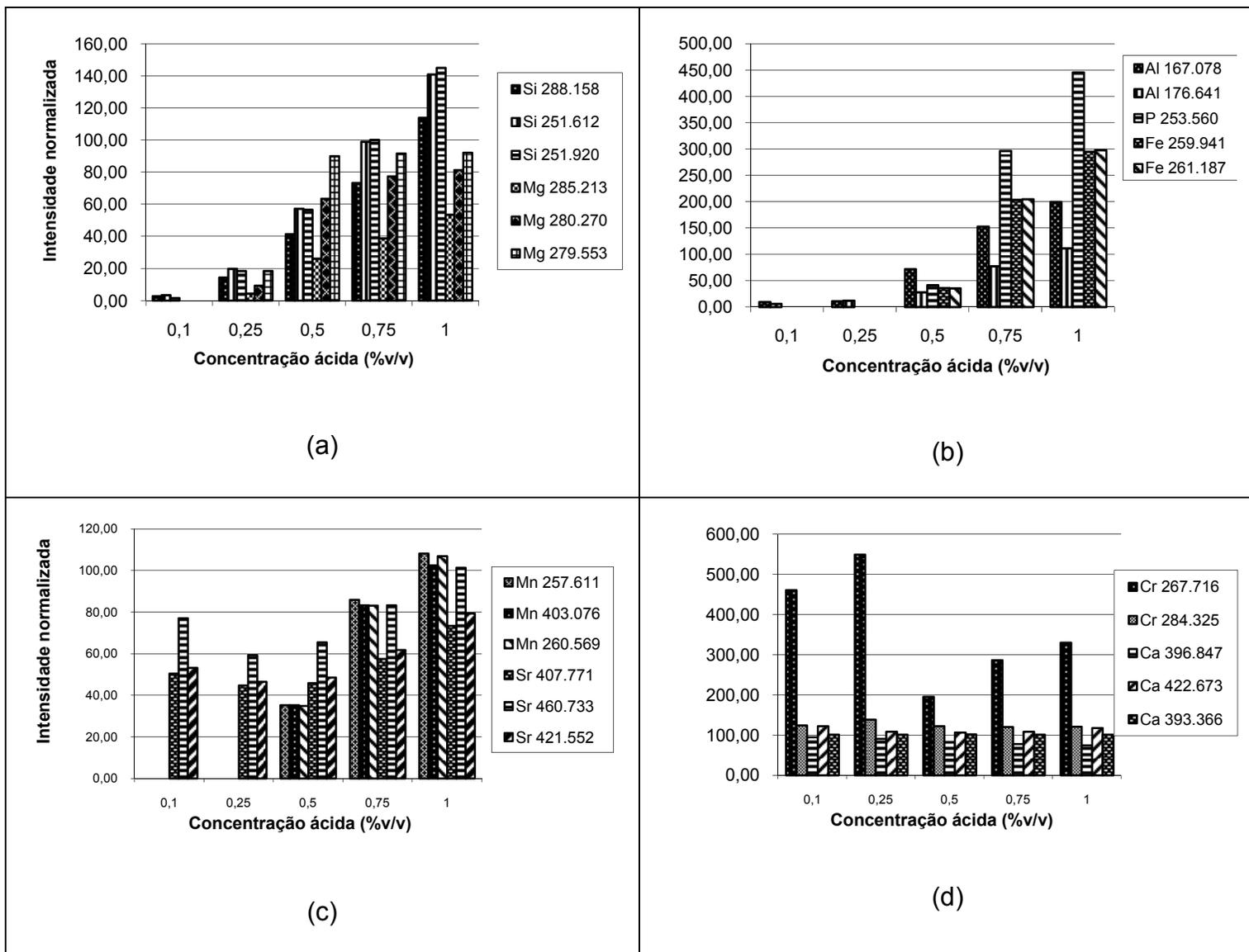
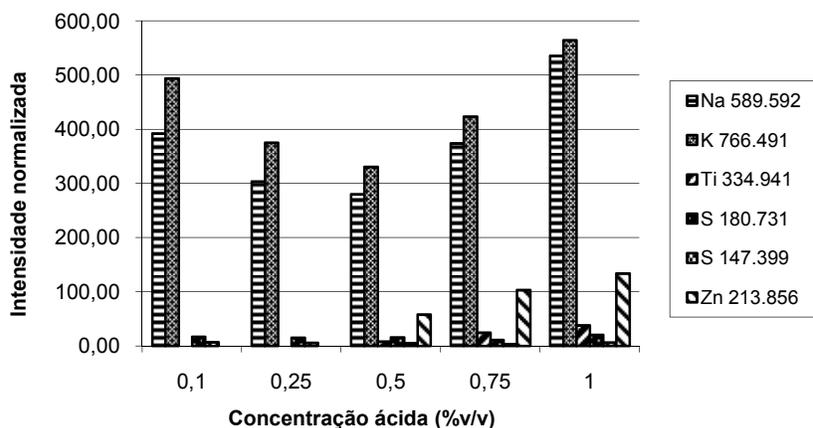


FIGURA 12. Resultados de intensidade de sinal de emissão mostrando a influência da concentração de HNO_3 na extração dos analitos da matriz de cimento.



(e)

FIGURA 12 (cont.). Resultados de intensidade de sinal de emissão mostrando a influência da concentração de HNO_3 na extração dos analitos da matriz de cimento.

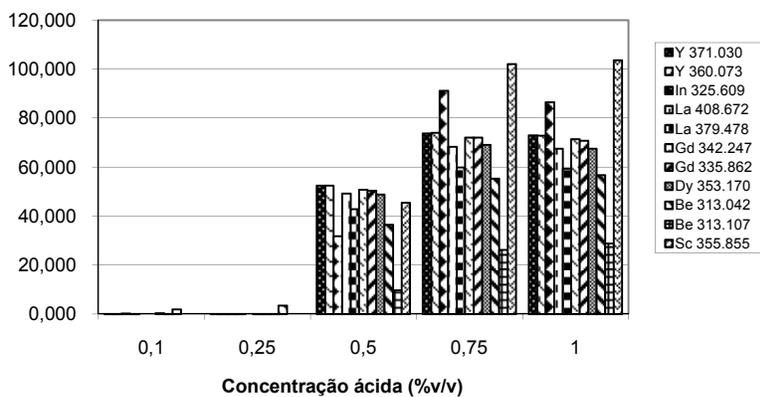


FIGURA 13. Resultados de intensidade de sinal de emissão mostrando a influência da concentração de HNO_3 na adsorção dos padrões internos sobre as partículas de cimento.

4.4.2. Avaliação da recuperação nos diferentes meios ácidos estudados

Os resultados descritos no item anterior não foram conclusivos na escolha da melhor condição. Sendo assim, foi realizado outro experimento calibrando-se o ICP OES com soluções aquosas multielementares, preparadas nos diferentes meios de HNO_3 no sentido de avaliar as recuperações dos analitos com a amostragem de suspensão. Para isso, as mesmas suspensões utilizadas na avaliação da influência da concentração de ácido nítrico (item 4.5.1) foram empregadas para este estudo. Os resultados das recuperações nos diferentes meios ácidos estão apresentados na FIGURA 14 (sem a correção com os padrões internos) e nas FIGURAS 15, 16, 17 e 18 (com a correção com os padrões internos).

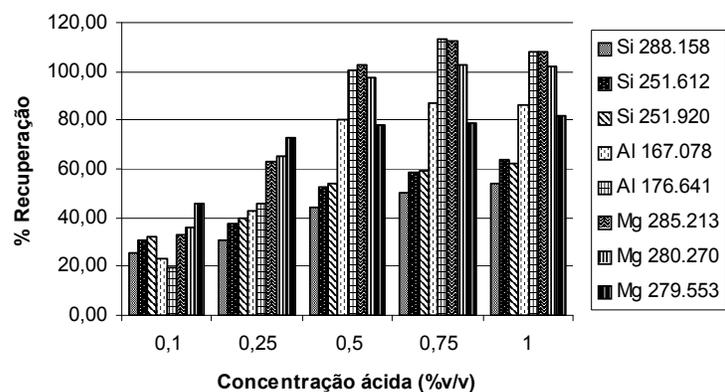
É importante salientar que todos esses estudos foram feitos usando diferentes comprimentos de onda de analitos ou dos candidatos a padrões internos, como descritos na TABELA 9.

Os resultados indicaram que entre 0,1 e 0,25 % v v⁻¹ de HNO_3 , a maioria dos elementos apresentam recuperações abaixo de 80%, exceto K (FIGURA 14b), Cr e Sr (FIGURA 14c). Sendo que o Cr apresentou recuperações acima de 100%, provavelmente devido a alguma contaminação ou interferência espectral. Em concentrações maiores ou iguais a 0,5 % v v⁻¹ de HNO_3 todos os elementos apresentaram recuperações acima de 80 %, em alguns comprimentos de onda, exceto Si, Ti, Ca e S. Como visto no estudo do item 4.5.1, acima dessas concentrações há uma maior migração dos elementos para a solução. Os elementos Si (FIGURA 14a), Ti (FIGURA 14b) e Ca e S (FIGURA 14c) não

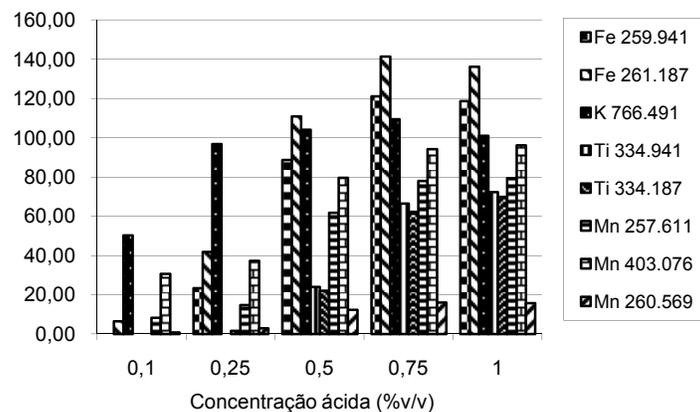
exibiram tal comportamento. No caso do Si e Ti, uma provável explicação é que eles são encontrados em partículas maiores na forma de óxidos extremamente refratários, sendo que o Si é encontrado no cimento na forma de silicato di ou tricálcico, exigindo, dessa forma, uma maior energia para a adequada atomização e excitação. Foi identificado Si no sobrenadante, no entanto, não deve ser uma extração de formas iônicas de desse elemento e sim de nanopartículas de silicato que permaneceram em suspensão, após centrifugação. Já o óxido de titânio tem um caráter extremamente refratário e isso pode explicar o seu efeito negativo pronunciado (Silva *et al.*, 2002). O cálcio pode estar associado ao Si, além disso, o decréscimo na eficiência de excitação pela queda de energia do plasma causado pela complexidade da matriz, o que pode ter influenciado nos resultados (Silva *et al.*, 2002; Brenner e Zander, 2000; Brenner *et al.*, 1999).

Os mesmos resultados foram reavaliados, porém com a correção usando quatro elementos como PIs: Be (FIGURA 15), Sc (FIGURA 16), Dy (FIGURA 17) e In (FIGURA 18).

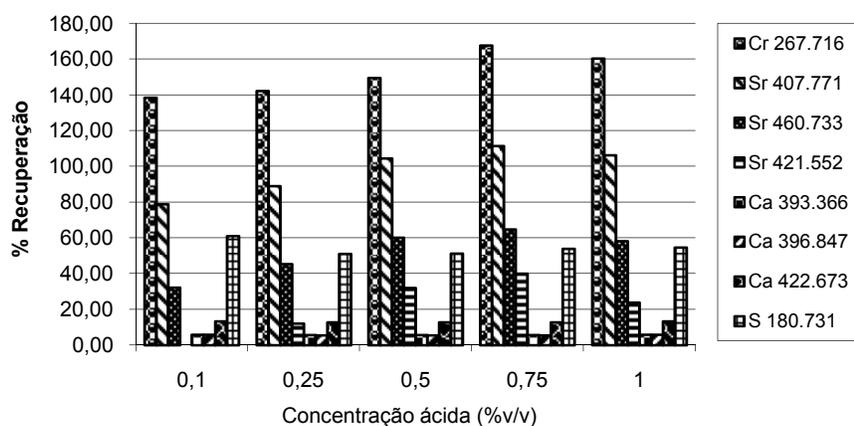
Esses elementos foram escolhidos com base nos resultados do emprego de gráficos de correlação e análise quimiométrica para a escolha dos padrões internos em ICP OES, como apresentados no item 4.1.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 14. Recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos estudados, sem a correção com os padrões internos.

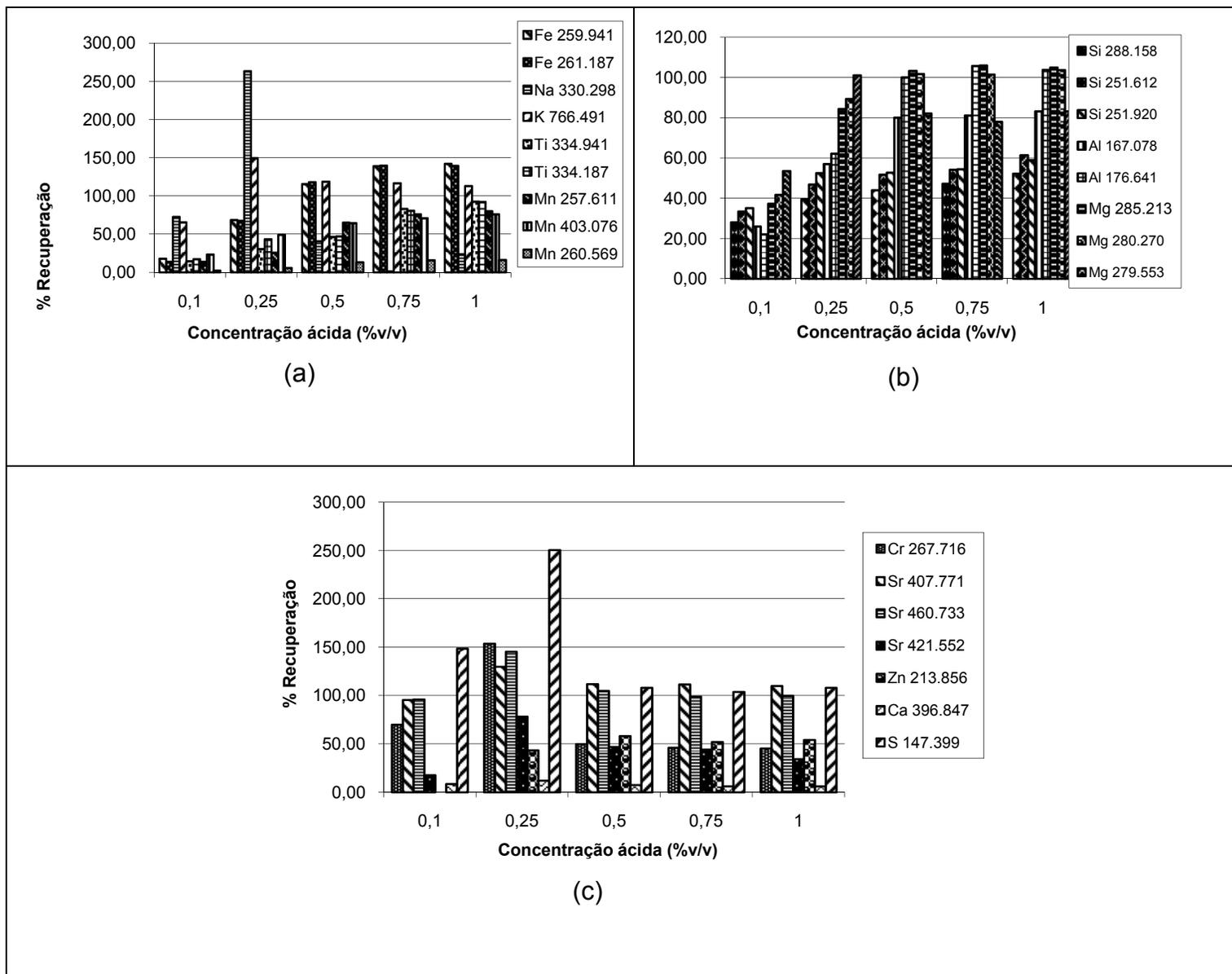


FIGURA 15. Recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos estudados usando Be como padrão interno.

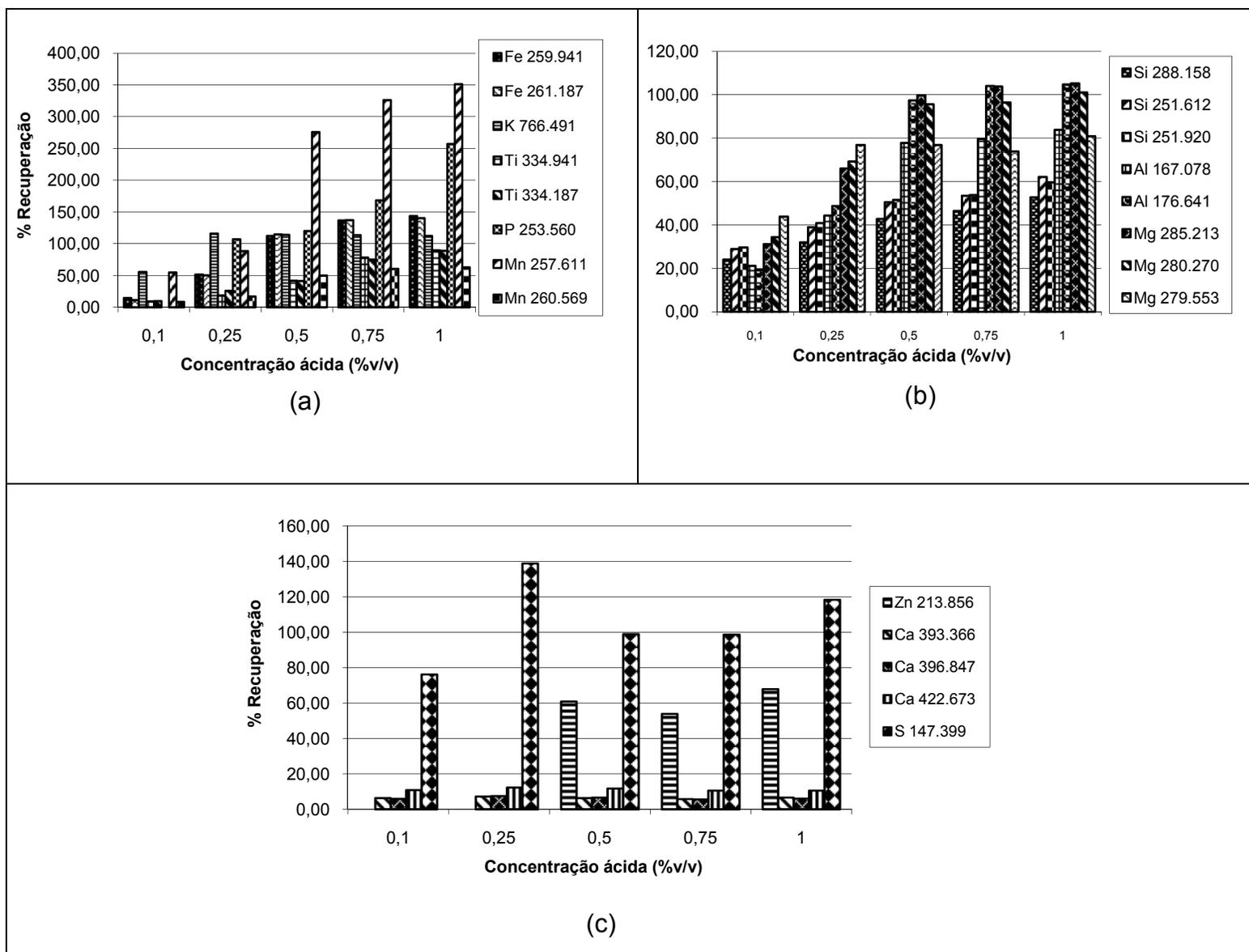


FIGURA 16. Recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos estudados usando Sc como padrão interno.

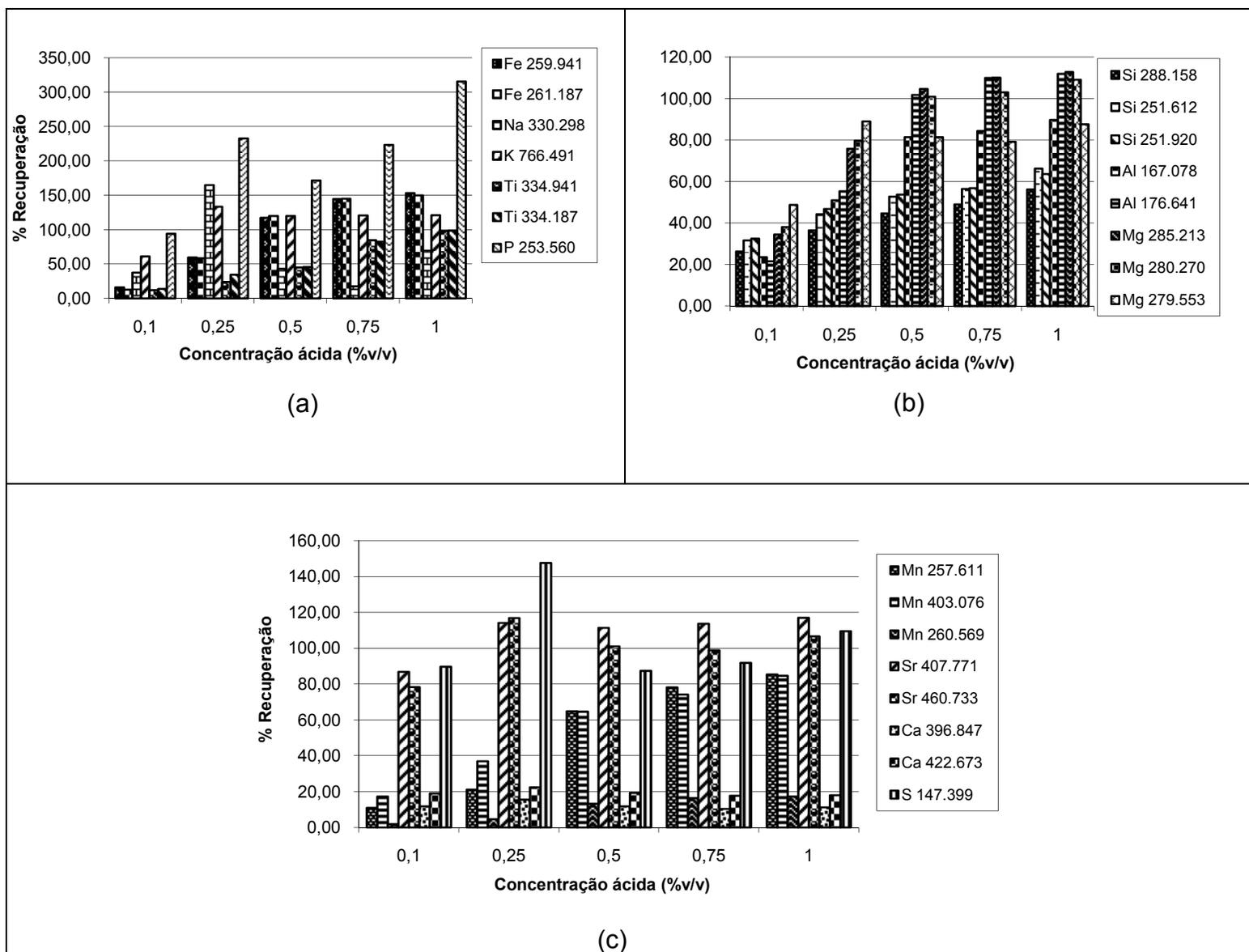


FIGURA 17. Recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos estudados usando Dy como padrão interno.

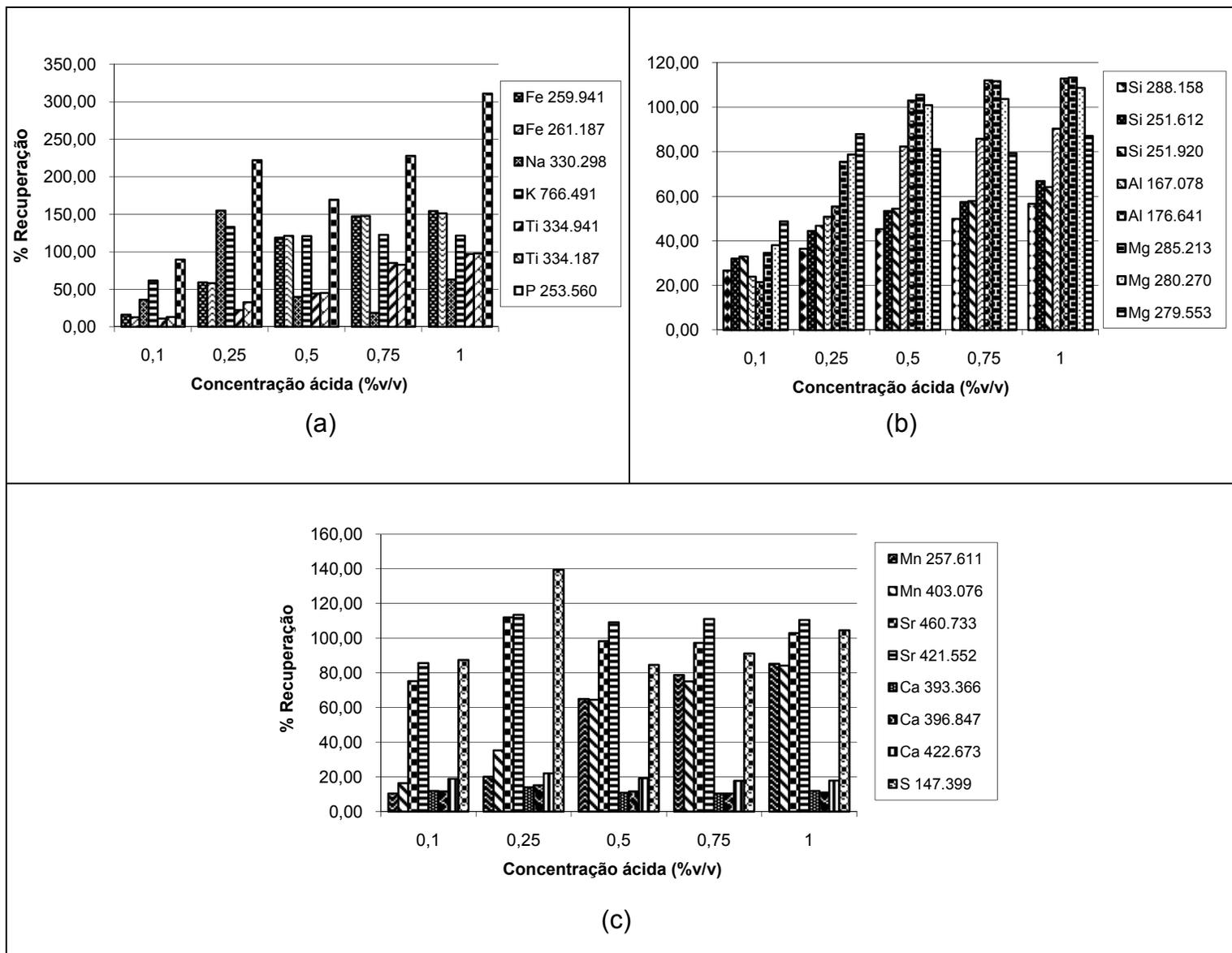


FIGURA 18. Recuperação dos analitos nos diferentes meios ácidos estudados usando In como padrão interno.

Com o uso desses padrões internos foi possível obter recuperações próximas de 100%, para a grande maioria dos analitos, em concentrações ácidas acima de 0,5% v v⁻¹ de HNO₃. Para as concentrações ácidas entre 0,1 e 0,25% v v⁻¹ de HNO₃, as recuperações foram, para a maioria dos elementos de interesse,

menores do que 80%. Nessas condições, foi observado que os padrões internos não conseguiram melhorar os resultados, fortalecendo a hipótese de que os PIs somente irão exibir boa eficiência de correção se estiverem parcialmente adsorvidos sobre a superfície das partículas sólidas em suspensão. Em concentrações ácidas acima de 0,5% v v⁻¹ não houve diferença significativa entre as recuperações obtidas. Os melhores padrões internos escolhidos com base nos resultados acima foram Be, Dy, In e Sc.

4.4.3. Determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn em amostras de referência certificada de cimento

A condição adotada, com base nos resultados encontrados no estudo da concentração ácida, foi a de 0,5% v v⁻¹ HNO₃. Nas TABELAS 22 e 23 estão apresentados os resultados obtidos após a calibração do aparelho com soluções aquosas multielementares em 0,5% v v⁻¹ HNO₃ para a determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn nas amostras de referência certificada de cimento (1889a Blended with Limestone e 1886a White Portland cement whit low iron) do NIST. Os resultados foram obtidos em diferentes comprimentos de onda, com e sem a utilização de Be, Sc, In e Dy como padrões internos para a correção de erros experimentais e instrumentais.

O material de referência certificado de cimento 1889a é o cimento Portland cinza comum, utilizado na construção civil. As suspensões preparadas com esse material foram menos estáveis, com decantação mais rápida devido à formação de aglomerados. Por isso, antes da amostragem, foi necessária agitação manual vigorosa e por efeito vortex durante a amostragem. O material de referência 1886a

apresenta características distintas do cimento Portland comum, tendo uma cor branca, muito parecida com cimentos utilizados em rejuntas ou argamassas. As suspensões desse material foram mais estáveis, não ocorrendo à formação de aglomerados e, conseqüentemente, não ocorrendo decantação rápida. Por apresentarem essas características distintas, os comportamentos de alguns elementos frente à correção com os padrões internos apresentaram diferenças.

Os resultados apresentados nas TABELAS 22 e 23, para os materiais de referência certificados (NIST-1886a e NIST- 1889a), em condições robustas, são concordantes a um nível de confiança de 95% com os valores certificados para os elementos S, Cr, P e Zn, sem a correção com os padrões internos. Porém, para os demais elementos, os melhores resultados foram encontrados com correções com os PIs, sendo o Sc eficiente para Al, Fe, K, Na, P, Si, Sr e Ti e o In para Al, Ca, K, Mg, P, Si e Sr. Os PIs Be e Dy foram eficientes apenas para Al, Fe e Sr.

Na melhor condição de concentração ácida escolhida, também foi realizado um estudo visando avaliar a eficiência de correção dos padrões internos, alterando os parâmetros instrumentais do aparelho, trabalhando em condição não robusta (CNR). É relatado na literatura que em condições não robustas, os processos de atomização/excitação ou ionização no plasma são prejudicados, havendo perda de sensibilidade, prejudicando assim a precisão e a exatidão dos resultados analíticos (Silva *et al.*, 2002; Trevizan e Nóbrega, 2007; Silva e Trevizan, 2002). Esse fato é potencializado quando se trabalha com amostragem direta de suspensão, pois, as partículas sólidas necessitam de maior tempo de residência e consomem maior energia do plasma para os processos de atomização/ionização/excitação ocorrerem. Porém, mesmo em condições não

robustas, os padrões internos conseguiram melhorar os resultados para todos os elementos, aumentando a precisão e a exatidão. Esse fato é observado para as duas amostras avaliadas.

Nas TABELAS 24 e 25 são apresentados os resultados das determinações dos elementos de interesse nos materiais de referência certificados (NIST-1886a e NIST- 1889a), em condições não robustas. Os resultados indicam que, somente para os elementos P e S os valores são concordantes a um nível de confiança de 95% com os valores certificados, sem a correção com os padrões internos. Porém, nessas condições (CNR) a eficiência do PI Be foi melhor do que aquela observada em condições robustas (CR). Os melhores resultados foram encontrados com correção com os PIs: Be (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si e Ti) e Sc (K, Mg, Mn, Na, Si e Sr). Os PIs Dy e In foram eficientes apenas para Cr, K e Sr. Uma das hipóteses para explicar a eficiência do Be como PI, em condições não robustas, pode estar relacionado a elevada energia de ionização dele e dos elementos aos quais a correção foi possível (TABELAS 1 e 2). É importante salientar que os elementos em que foram possíveis as correções com o Be são de linhas iônicas (Al, Cr, Fe e Mn) e atômicas (Ca, Mg, Si e Ti), sendo os elementos desse último grupo formadores de óxidos como o Be.

TABELA 22. Valores obtidos e certificados, em % m m⁻¹, para a amostra de material certificado (1886a White Portland cement whit low iron), em CR, sem e com a correção com os padrões internos.

Elementos	Sem PI			Be como PI			Sc como PI			In como PI			Dy como PI			Valores certificados		
	Média ± sd	RSD%		Média ± sd	RSD%		Média ± sd	RSD%		Média ± sd	RSD%		Média ± sd	RSD%		V Ref. ± sd	RSD%	
Al 176.641	2,921 ± 0,050	1,7		3,485 ± 0,091	2,6		3,559 ± 0,074	2,1		3,621 ± 0,134	3,7		3,047 ± 0,032	1,0		3,875 ± 0,035	0,9	
Ca 183.801	45,471 ± 0,328	0,7		51,068 ± 0,542	1,1		52,123 ± 0,223	0,4		59,64 ± 2,718	4,6		54,43 ± 0,55	1,0		67,87 ± 0,26	0,4	
Cr 284.325	0,0028 ± 0,0001	3,5		0,007 ± 0,000	3,4		0,008 ± 0,001	13,1		0,010 ± 0,000	2,0		0,015 ± 0,000	0,8		0,0024 ± 0,0008	33,3	
Fe 259.941	0,067 ± 0,002	2,5		0,12 ± 0,01	7,9		0,120 ± 0,010	8,0		0,100 ± 0,005	4,7		0,087 ± 0,001	1,1		0,152 ± 0,013	8,6	
K 766.491	0,051 ± 0,001	2,1		0,067 ± 0,001	1,6		0,070 ± 0,001	1,0		0,077 ± 0,004	5,5		0,068 ± 0,001	0,8		0,093 ± 0,004	4,3	
Mg 285.213	1,476 ± 0,013	0,9		1,611 ± 0,018	1,1		1,646 ± 0,022	1,3		1,84 ± 0,01	4,6		1,548 ± 0,011	0,7		1,932 ± 0,004	0,2	
Mn 257.611	0,008 ± 0,001	1,2		0,000 ± 0,000	100,2		0,002 ± 0,001	22,1		0,002 ± 0,001	30,4		0,007 ± 0,001	3,0		0,0073 ± 0,0004	5,5	
Na 589.592	0,050 ± 0,001	0,1		0,001 ± 0,001	110,7		0,022 ± 0,001	4,6		0,001 ± 0,001	88,8		0,004 ± 0,000	2,4		0,021 ± 0,003	14,3	
P 213.618	0,016 ± 0,073	465,0		0,018 ± 0,001	3,6		0,020 ± 0,001	5,1		0,021 ± 0,001	4,8		0,016 ± 0,001	6,1		0,022 ± 0,004	18,2	
S 182.034	2,11 ± 0,03	1,4		ND			20,717 ± 0,117	0,6		2,689 ± 0,119	4,4		2,592 ± 0,038	1,5		2,086 ± 0,080	3,8	
S 147.399	2,10 ± 0,04	1,8		ND			20,583 ± 0,178	0,9		2,620 ± 0,122	4,6		2,525 ± 0,053	2,1		2,086 ± 0,080	3,8	
Si 288.158	17,82 ± 0,24	1,3		19,99 ± 0,20	1,0		20,33 ± 0,18	0,9		22,00 ± 1,00	4,5		18,49 ± 0,18	1,0		22,38 ± 0,27	1,2	
Si 251.920	17,63 ± 0,15	0,9		19,61 ± 0,28	1,4		20,02 ± 0,11	0,5		21,8 ± 1,00	4,7		18,28 ± 0,05	0,3		22,38 ± 0,27	1,2	
Sr 460.733	0,001 ± 0,000	16,0		0,008 ± 0,000	4,3		0,019 ± 0,001	6,1		0,020 ± 0,001	5,0		0,02 ± 0,01	6,5		0,018 ± 0,006	33,3	
Ti 334.941	0,020 ± 0,001	4,1		0,054 ± 0,001	1,8		0,057 ± 0,001	1,3		0,033 ± 0,001	4,3		0,035 ± 0,001	2,1		0,084 ± 0,009	10,7	
Zn 206.191	0,001 ± 0,000	14,1		0,004 ± 0,000	4,9		0,006 ± 0,000	1,8		0,006 ± 0,000	2,6		0,011 ± 0,000	1,0		0,001 ±	0,0	

ND = Não foi possível a determinação

TABELA 23. Valores obtidos e certificados, em % m m⁻¹, para a amostra de material certificado (1889a Portland Cement Blended with Limestone), em CR, sem e com a correção com os padrões internos.

Elementos	Sem PI				Be como PI				Sc como PI				In como PI				Dy como PI				Valores certificados			
	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	%	Média	±	sd	RSD%	V Ref.	±	Sd	RSD%
Al 176.641	2,634	±	0,070	2,7	3,459	±	0,025	0,7	3,5	±	0,1	0,5	3,149	±	0,310	9,9	2,761	±	0,038	1,4	3,89	±	0,12	3,1
Ca 183.801	46,217	±	0,471	1,0	50,418	±	0,365	0,7	50,6	±	0,5	1,0	55,35	±	2,43	4,4	51,906	±	0,903	1,7	65,34	±	0,33	0,5
Cr 284.325	0,003	±	0,001	26,0	0,006	±	0,000	6,1	0,008	±	0,000	5,4	0,007	±	0,041	553,9	0,013	±	0,001	5,1	0,0072	±	0,0005	6,9
Fe 259.941	1,095	±	0,068	6,2	1,8	±	0,1	3,8	1,8	±	0,1	0,6	1,316	±	0,642	48,8	1,147	±	0,028	2,4	1,937	±	0,054	2,8
K 766.491	0,422	±	0,017	3,9	0,459	±	0,004	0,8	0,463	±	0,007	1,6	0,515	±	0,041	7,9	0,455	±	0,003	0,7	0,605	±	0,015	2,5
Mg 285.213	0,535	±	0,018	3,4	0,633	±	0,003	0,5	0,638	±	0,007	1,2	0,697	±	0,091	13,1	0,625	±	0,009	1,5	0,814	±	0,028	3,4
Mn 257.611	0,135	±	0,009	7,0	0,195	±	0,002	0,9	0,222	±	0,003	1,1	0,171	±	0,073	42,4	0,153	±	0,004	2,6	0,2588	±	0,0073	2,8
Na 589.592	0,232	±	0,046	19,2	1,219	±	0,072	5,9	1,005	±	0,037	3,7	0,821	±	0,015	1,8	0,931	±	0,111	12,0	0,195	±	0,010	5,1
P 213.618	0,081	±	0,001	1,6	0,091	±	0,001	1,1	0,101	±	0,002	1,5	0,099	±	0,002	2,4	0,076	±	0,000	0,6	0,11	±	0,004	3,6
S 182.034	2,622	±	0,040	1,5	ND				21,505	±	0,165	0,8	3,079	±	0,024	0,8	3,169	±	0,080	2,5	2,69	±	0,11	4,1
S 147.399	2,551	±	0,073	2,8	ND				21,462	±	0,158	0,7	3,014	±	0,081	2,7	3,089	±	0,131	4,2	2,69	±	0,11	4,1
Si 288.158	12,938	±	0,915	7,1	15,895	±	0,194	1,2	15,901	±	0,307	1,9	15,399	±	9,198	59,7	13,501	±	0,489	3,6	20,66	±	0,16	0,8
Si 251.920	14,757	±	0,773	5,2	19,1	±	2,0	11,1	17,809	±	0,105	0,6	17,560	±	4,432	25,2	15,397	±	0,244	1,6	20,66	±	0,16	0,8
Sr 460.733	0,025	±	0,001	5,1	0,034	±	0,000	0,6	0,040	±	0,001	1,0	0,045	±	0,011	24,6	0,041	±	0,001	1,2	0,042	±	0,004	9,5
Ti 334.941	0,092	±	0,006	6,6	0,165	±	0,003	1,7	0,17	±	0,02	14,6	0,119	±	0,495	416,1	0,111	±	0,003	2,6	0,227	±	0,010	4,4
Zn 206.191	0,004	±	0,001	19,5	0,008	±	0,000	3,7	0,011	±	0,001	3,5	0,010	±	0,001	10,5	0,014	±	0,001	5,6	0,0048	±	0,0003	6,3

ND = Não foi possível a determinação

TABELA 24. Valores obtidos e certificados, em % m m⁻¹, para a amostra de material certificado (1886a White Portland cement whit low iron), em CNRs, sem e com a correção com os padrões internos.

Elementos	Sem PI			Be como PI			Sc como PI			In como PI			Dy como PI			Valor certificado								
	Média	±	Sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	V Ref.	±	sd	RSD%				
Al 176.641	0,824	±	0,005	0,6	3,959	±	0,045	1,1	3,777	±	0,036	1,0	5,866	±	0,107	1,8	3,182	±	0,039	1,2	3,875	±	0,035	0,9
Ca 183.801	43,51	±	0,60	1,4	52,60	±	0,29	0,6	49,73	±	0,78	1,6	76,29	±	2,38	3,1	6,72	±	0,16	2,4	67,87	±	0,26	0,4
Cr 284.325	0,0035	±	0,0000	0,7	0,0015	±	0,0003	22,4	0,0015	±	0,0002	15,9	0,0119	±	0,0002	1,8	0,0022	±	0,0001	5,0	0,0024	±	0,0008	33,3
Fe 261.187	-0,013	±	0,000	-1,6	0,124	±	0,003	2,2	0,113	±	0,002	1,7	0,058	±	0,003	5,4	0,035	±	0,001	2,5	0,152	±	0,013	8,6
K 766.491	-0,006	±	0,000	-5,6	0,085	±	0,001	1,0	0,080	±	0,001	0,9	0,118	±	0,003	2,8	0,078	±	0,001	1,5	0,093	±	0,004	4,3
Mg 285.213	0,593	±	0,003	0,5	1,934	±	0,042	2,2	1,841	±	0,034	1,8	3,234	±	0,071	2,2	1,789	±	0,009	0,5	1,932	±	0,004	0,2
Mn 257.611	-0,0166	±	0,0001	-0,5	0,0185	±	0,0003	1,7	0,0161	±	0,0003	1,8	0,0087	±	0,0004	5,1	0,0196	±	0,0001	0,6	0,0073	±	0,0004	5,5
Na 330.298	-0,016	±	0,000	-1,4	0,033	±	0,001	1,8	0,031	±	0,001	1,8	0,020	±	0,002	7,6	0,029	±	0,001	2,6	0,021	±	0,003	14,3
P 213.618	0,018	±	0,071	399,7	0,012	±	0,000	2,6	0,020	±	0,000	1,8	0,002	±	0,001	41,3	0,002	±	0,001	28,7	0,022	±	0,004	18,2
S 182.034	2,039	±	0,011	0,5	ND				19,125	±	0,207	1,1	3,467	±	0,072	2,1	0,876	±	0,009	1,0	2,086	±	0,080	3,8
S 147.399	1,994	±	0,017	0,8	ND				19,095	±	0,171	0,9	3,243	±	0,076	2,3	0,796	±	0,010	1,2	2,086	±	0,080	3,8
Si 251.920	7,74	±	0,04	0,5	23,34	±	0,40	1,7	22,27	±	0,25	1,1	36,09	±	0,54	1,5	19,54	±	0,22	1,1	22,38	±	0,27	1,2
Sr 460.733	-0,100	±	0,000	-0,2	0,022	±	0,000	0,6	0,019	±	0,000	1,4	0,029	±	0,001	2,2	0,018	±	0,000	1,5	0,018	±	0,006	33,3
Ti 334.941	0,000	±	0,001	185,1	0,064	±	0,001	1,0	0,058	±	0,000	0,8	0,010	±	0,001	13,6	0,018	±	0,001	5,8	0,084	±	0,009	10,7
Zn 206.191	0,000	±	0,000	-186,2	-0,006	±	0,000	-1,8	0,008	±	0,000	1,3	0,023	±	0,000	1,4	-0,005	±	0,000	-3,4	0,001	±		0,0

ND = Não foi possível a determinação

TABELA 25. Valores obtidos e certificados, em % m m⁻¹, para a amostra de material certificado (1889a Portland Cement Blended with Limestone), em CNRs, sem e com a correção com os padrões internos.

Elementos	Sem PI			Be como PI			Sc como PI			In como PI			Dy como PI			Valores certificados		
	Média	± sd	RSD%	Média	± sd	RSD%	Média	± sd	RSD%	Média	± sd	RSD%	Média	± sd	RSD%	V Ref.	± sd	RSD%
Al 176.641	0,90	± 0,005	0,6	3,90	± 0,029	0,7	3,66	± 0,043	1,2	3,85	± 0,017	0,4	3,30	± 0,014	0,4	3,89	± 0,12	3,1
Ca 422.673	50,56	± 0,316	0,6	57,78	± 0,1076	0,2	53,77	± 0,536	1,0	51,82	± 0,331	0,6	11,09	± 0,055	0,5	65,34	± 0,33	0,5
Cr 284.325	-0,0056	± 0,0001	-0,9	0,0055	± 0,0002	3,9	0,0028	± 0,0002	6,5	-0,0130	± 0,0002	-1,6	0,0066	± 0,0002	2,3	0,0072	± 0,0005	6,9
Fe 261.187	0,313	± 0,001	0,5	1,859	± 0,017	0,9	1,746	± 0,019	1,1	1,206	± 0,009	0,8	1,010	± 0,010	1,0	1,937	± 0,054	2,8
K 766.491	0,113	± 0,001	1,3	0,445	± 0,003	0,6	0,417	± 0,003	0,7	0,442	± 0,005	1,2	0,409	± 0,003	0,7	0,605	± 0,015	2,5
Mn 257.611	0,1227	± 0,0011	0,9	0,2542	± 0,0020	0,8	0,2376	± 0,0030	1,3	0,1913	± 0,0011	0,6	0,1826	± 0,0009	0,5	0,2588	± 0,0073	2,8
Mg 285.213	0,262	± 0,001	0,4	0,875	± 0,010	1,1	0,819	± 0,012	1,5	0,875	± 0,004	0,4	0,787	± 0,004	0,5	0,814	± 0,028	3,4
Na 330.298	-0,007	± 0,000	-2,4	0,069	± 0,001	1,5	0,153	± 0,014	9,2	0,053	± 0,001	1,2	0,065	± 0,001	0,9	0,195	± 0,010	5,1
P 213.618	0,09	± 0,002	2,2	0,07	± 0,0019	2,6	0,10	± 0,002	2,6	0,04	± 0,001	3,4	0,05	± 0,002	3,5	0,11	± 0,004	3,6
S 182.034	2,62	± 0,02	0,7	ND			19,77	± 0,24	1,2	2,53	± 0,03	1,1	1,15	± 0,01	0,6	2,69	± 0,11	4,1
S 147.399	2,68	± 0,02	0,9	ND			19,81	± 0,18	0,9	2,59	± 0,02	0,8	1,04	± 0,00	0,5	2,69	± 0,11	4,1
Si 251.920	6,80	± 0,012	0,2	20,99	± 0,1205	0,6	19,74	± 0,204	1,0	19,14	± 0,129	0,7	16,71	± 0,089	0,5	20,66	± 0,16	0,8
Sr 460.733	-0,052	± 0,001	-1,4	0,055	± 0,000	0,7	0,050	± 0,000	0,7	0,045	± 0,000	0,7	0,051	± 0,000	0,8	0,042	± 0,004	9,5
Ti 334.941	0,025	± 0,000	0,6	0,186	± 0,003	1,5	0,172	± 0,002	1,0	0,050	± 0,000	0,7	0,060	± 0,000	0,7	0,227	± 0,010	4,4
Zn 206.191	0,0007	± 0,0000	7,3	0,0035	± 0,0002	5,5	-0,0057	± 0,0002	-2,8	-0,0197	± 0,0002	-1,1	-0,0019	± 0,0002	-10,3	0,0048	± 0,0003	6,3

ND = Não foi possível a determinação

Apesar dos bons resultados observados quando se trabalhou em CNR, a correção com os padrões internos atingiu uma maior quantidade de elementos com melhores precisão e exatidão nas CR. Sendo assim, na TABELA 26 estão indicados os melhores resultados de recuperação, extraídos das TABELAS 22 e 23, sem ou com o uso de padrão interno, para a determinação dos elementos de interesse nos materiais de referência de cimento. Para esses elementos, as recuperações variaram de 68 a 119%. As piores recuperações foram observadas para o Ti.

Na TABELA 27 estão apresentadas as figuras de mérito tais como, SBR, BEC e limites de detecção obtidos a partir das determinações dos padrões de referência certificados (NIST-1886a e 1889a).

TABELA 26. Teores determinados para os melhores padrões internos utilizados para as amostras de referência certificadas.

Elementos	Amostra 1886a						Amostra 1889a									
	PI	Conc. % m m ⁻¹			Valores certificados			Rec. %	PI	Conc. % m m ⁻¹			Valores certificados			Rec. %
		Média	±	Sd	V Ref.	±	sd			Média	±	sd	V Ref.	±	Sd	
Al 176.641	In	3,621	±	0,134	3,875	±	0,035	93	Sc	3,477	±	0,016	3,89	±	0,12	89
Ca 183.801	In	59,64	±	2,72	67,87	±	0,26	88	In	55,35	±	2,43	65,34	±	0,33	85
Cr 284.325	sem	0,0028	±	0,000	0,002	±	0,001	117	Sc	0,008	±	0	0,007	±	0,001	111
Fe 259.941	Sc	0,120	±	0,010	0,152	±	0,013	79	Sc	1,783	±	0,011	1,937	±	0,054	92
K 766.491	In	0,077	±	0,004	0,093	±	0,004	83	In	0,515	±	0,041	0,605	±	0,015	85
Mg 285.213	In	1,837	±	0,084	1,932	±	0,004	95	In	0,697	±	0,091	0,814	±	0,028	86
Mn 257.611	Dy	0,007	±	0,0002	0,007	±	0,0004	92	Sc	0,222	±	0,003	0,259	±	0,007	86
Na 589.592	Sc	0,022	±	0,001	0,021	±	0,003	105	sem	0,232	±	0,046	0,195	±	0,010	119
P 213.618	In	0,021	±	0,001	0,022	±	0,004	96	Sc	0,101	±	0,002	0,110	±	0,004	92
S 182.034	sem	2,109	±	0,030	2,086	±	0,080	101	sem	2,62	±	0,04	2,69	±	0,11	98
S 147.399	sem	2,104	±	0,039	2,086	±	0,080	101	sem	2,55	±	0,07	2,69	±	0,11	95
Si 251.920	In	21,78	±	1,02	22,38	±	0,27	97	Be	19,09	±	2,12	20,66	±	0,16	92
Sr 460.733	Dy	0,017	±	0,001	0,018	±	0,006	94	Dy	0,041	±	0,001	0,042	±	0,004	98
Ti 334.941	Sc	0,057	±	0,001	0,084	±	0,009	68	Sc	0,167	±	0,024	0,227	±	0,010	74
Zn 206.191	sem	0,001	±	0,000	0,001	±		100	sem	0,004	±	0,0008	0,005	±	0,000	85

TABELA 27. Figuras de mérito para o método proposto em matriz cimento.

Elementos	Amostra 1886a				Amostra 1889a			
	SBR	BEC	LOD mg L ⁻¹	LOD % m m ⁻¹	SBR	BEC	LOD mg L ⁻¹	LOD % m m ⁻¹
Al 176.641	91,44	0,219	0,618	0,0389	75,22	0,266	0,751	0,0473
Ca 183.801	32,10	7,787	7,625	0,3556	32,10	7,787	7,625	0,3556
Cr 284.325	563,28	0,036	0,002	0,0001	619,58	0,032	0,002	0,0001
Fe 259.941	45,44	0,440	0,309	0,0147	45,44	0,440	0,309	0,0147
K 766.491	589,80	0,034	0,009	0,0003	589,80	0,034	0,009	0,0003
Mg 285.213	294,10	0,068	0,078	0,0043	294,10	0,068	0,078	0,0043
Mn 257.611	245,22	0,082	0,015	0,0007	217,43	0,092	0,017	0,0008
Na 589.592	362,50	0,055	0,002	0,0001	329,43	0,061	0,003	0,0001
P 213.618	959,57	0,010	0,026	0,0020	969,38	0,010	0,026	0,0020
S 182.034	11,86	2,530	0,021	0,0017	11,86	2,530	0,021	0,0017
S 147.399	27,16	1,105	0,385	0,0321	27,16	1,105	0,385	0,0321
Si 251.612	16,75	1,194	0,244	0,0174	12,90	1,551	0,299	0,0213
Sr 460.733	13532,44	0,001	0,005	0,0002	13532,44	0,001	0,005	0,0002
Ti 334.941	1082,73	0,018	0,009	0,0005	1082,73	0,018	0,009	0,0005
Zn 206.191	5354,77	0,004	0,002	0,0001	5354,77	0,004	0,002	0,0001

Aplicando o Teste t a um nível de confiança que variou de 98 a 99,5% todos os resultados foram concordantes com o valor conhecido.

4.5. Estudo com a matriz quartzo

4.5.1. Análise da distribuição do tamanho das partículas

Como já mencionados em itens anteriores a homogeneidade e o tamanho de partícula são parâmetros importantes a serem considerados na análise direta de sólidos por suspensão. O tamanho de partícula do material sólido usado para preparar a suspensão influencia a estabilização, deposição e eficiência de atomização/excitação, como consequência, a precisão e a exatidão. A moagem para redução do tamanho de partícula a um valor desejado ($\leq 5 \mu\text{m}$) depende de muitos fatores incluindo a composição da amostra, a densidade e a instrumentação usada para a homogeneização. Os gráficos da distribuição do tamanho de partículas em 3 amostras de quartzo foram obtidos utilizando a técnica de análise granulométrica por espalhamento de luz laser de baixo ângulo

(MALVER). Os perfis da distribuição de tamanho de partículas da amostra (T-4FI) estão mostrados na FIGURA 19.

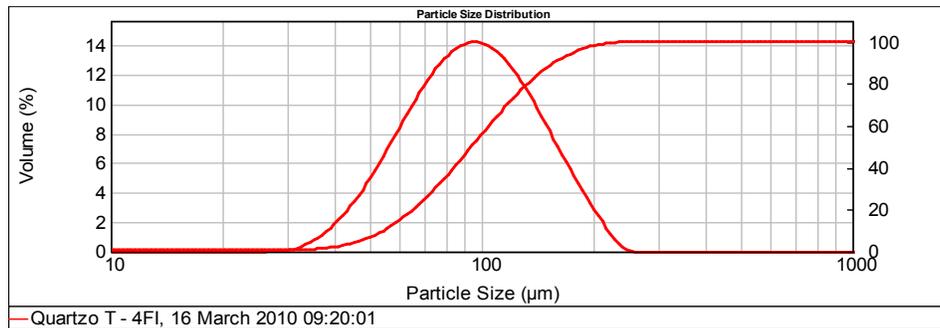


FIGURA 19. Perfil da distribuição das partículas para a amostra de quartzo T-4FI.

A partir dos dados apresentados na figura é possível observar que 60% das partículas para a amostra de quartzo T-4FI apresentam tamanhos de em torno de 30 a 100 μm , o restante apresentam tamanho de partícula acima deste valor. Comportamento semelhante foi observado para as outras amostras T-2FI e T-4GR, sendo que para a primeira, aproximadamente 6% das partículas se encontram em 100 μm e para a segunda, somente 2% estão dentro deste valor, apresentando, na sua totalidade, partículas maiores do que 100 μm . Em resumo, para amostragem direta do material em suspensão, essas amostras teriam de passar por uma etapa de moagem, pois, com estes valores, seria impossível a determinação por este método de introdução.

A moagem do material foi realizada na Embrapa Sudoeste, em São Carlos, no laboratório da Prof. Dr. Ana Rita Nogueira, utilizando um moinho com almofariz de ágata automático da marca Retsch modelo RM 200 (Projeto INCTAA). O perfil de distribuição de tamanho de partículas da amostra (T-4FI) após moagem está mostrado na FIGURA 20.

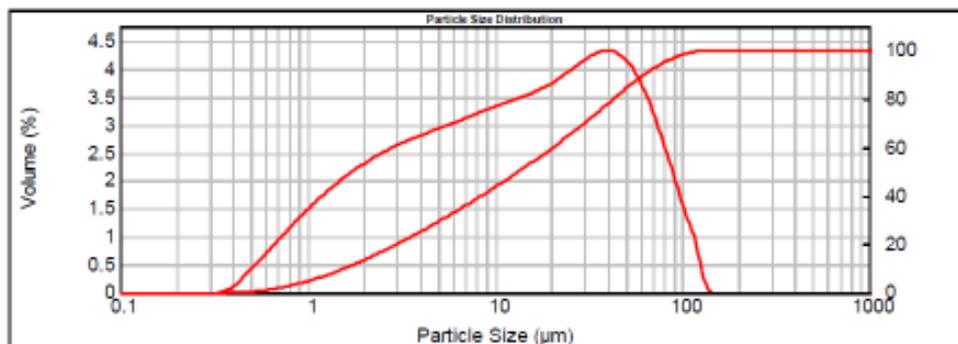


FIGURA 20. Perfil da distribuição das partículas para a amostra de quartzo T-4FI após moagem em moinho com almofariz de ágata automático.

O gráfico de distribuição mostra que com a moagem os tamanhos de partículas foram reduzidos e é possível observar que cerca de 80% das partículas apresentam tamanhos em torno de 10 μm , sendo que podem ser observadas partículas com diâmetro menor do que 1 μm (FIGURA 20). Comportamento semelhante também foi observado para as amostras T-2FI e T-4GR após sofrer o mesmo procedimento de moagem.

4.5.2. Determinação elementar nas amostras de quartzo após dissolução em forno de micro-ondas com cavidade

Os resultados para a determinação dos elementos de interesse nas amostras de quartzo, tanto em solução aquosa como em suspensão foram obtidos no ICP OES modelo *Icap 6300*, da marca Thermo Electron Corporation®.

Com a utilização da mistura de 1,0 ml de HF + 4 ml de água régia foi possível a dissolução total das amostras de quartzo (TABELA 11). Após a total dissolução, o excesso de fluoreto foi eliminado com ácido bórico adicionado em excesso. Em seguida, curvas analíticas de calibração multielementares foram preparadas em concentrações que variaram de 0,1 a 20 mg L^{-1} em meio de 1 % v v^{-1} de HNO_3 , para a determinação de Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti na amostra decomposta por ICP OES. Os resultados das determinações elementares estão apresentados na TABELA 28.

Elementos como Ba, Cr, K, Li, Sr e Ti não foram determinados por ICP OES por apresentarem concentrações abaixo do LD da técnica. Esses resultados foram utilizados na comparação com aqueles obtidos com introdução de suspensão.

Tabela 28. Resultados encontrados em $\mu\text{g g}^{-1}$ na determinação elementar após decomposição das amostras de quartzo em sistema fechado.

Elementos	Amostra T-2FI				Amostra T-4GR				Amostra T-4FI			
	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%	Média	±	sd	RSD%
Al 308,215	8,12	±	0,09	1,1	19,5	±	0,2	1,0	5,44	±	0,08	1,4
Ba 455,403	ND				ND				ND			
Ca 422,673	6,26	±	0,04	0,7	14,2	±	0,47	3,3	6,15	±	0,33	5,4
Cr 283,563	ND				ND				ND			
Fe 259,940	2,1	±	0,21	9,9	1,66	±	0,07	4,1	1,21	±	0,07	6,0
K 766,490	ND				ND				ND			
Li 610,362	ND				ND				ND			
Mg 280,270	ND				4,94	±	0,05	1,0	ND			
Na 589,592	10,6	±	1,7	16,0	6,12	±	0,21	3,4	7,48	±	0,54	7,2
Sr 346,446	ND				ND				ND			
Ti 334,941	ND				ND				ND			

ND= não detectado

O procedimento de preparo de amostra para a dissolução total da matriz de quartzo requer várias etapas e longo tempo o que provoca excessiva diluição, com conseqüente perda da detectabilidade.

4.5.3. Determinação elementar de Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Sr, K, Si, Na e Ti em amostras de quartzo por suspensão

Na determinação dos elementos em quartzo por suspensão foram utilizadas as condições experimentais descritas na TABELA 13. As condições adotadas são as mesmas da matriz de cimento, porém, as condições do ICP e os comprimentos de onda foram diferentes daqueles utilizados no equipamento Spectro Ciros®.

Os resultados das concentrações dos elementos estão apresentados na TABELA 29. Cabe ressaltar que as amostras, mesmo após sofrer o procedimento de moagem, foram peneiradas para separação das partículas com tamanho superior a 38 μm . As amostras com esses tamanhos de partículas foram utilizadas para a preparação das suspensões.

TABELA 29. Resultados obtidos a partir da determinação elementar em amostras de quartzo por ICP OES, com teste de adição e recuperação para a amostra T4FI.

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$				
Elementos	% Rec.	Amostras		
		T4FI	T4GR	T2FI
Al	100	18,8	16,6	14,3
Ba	22	4,4	5,5	7,4
Ca	108	39,3	32,5	47,5
Ca	107	39,6	33,6	48,3
Cr	106	5,0	4,1	3,8
Cr	104	4,4	2,6	1,6
Fe	104	29,5	15,2	14,8
Fe	107	30,2	15,5	14,7
Fe	107	29,3	14,7	13,2
K	90	22,6	20,4	23,8
Li	96	8,6	8,0	8,5
Mg	103	5,0	7,4	8,9
Na	91	13,3	13,0	14,5
Sr	101	12,1	11,9	13,9
Ti	102	7,3	6,9	7,6
Ti	102	9,3	8,6	9,3

As amostras (T4FI, T4GR e T2FI) apresentaram concentrações dos elementos de interesse bastante concordantes entre si. Para a amostra T4FI foi adicionado 1 mg L^{-1} de todos os elementos analisados e as recuperações variaram de 90 a 108%, exceto para o Ba que foi somente de 22%. Uma possível explicação para a baixa recuperação do Ba, pode estar relacionada aos processos de dissociação desse elemento ligado a matriz, no plasma.

Comparando os dados da TABELA 28 e 29, pode-se observar que não há

correlação entre os resultados destas tabelas. Além dos diferentes comprimentos de ondas utilizados nesses dois métodos (solução e suspensão), cabe ressaltar que a formação de precipitados durante o preparo de amostra por digestão ácida, pode ter sido um dos fatores que influenciaram os resultados analíticos.

Apesar dos bons resultados de recuperação obtidos (TABELA 29), a discordância entre os resultados na determinação da amostra digerida e a falta de material de referência de quartzo para o teste de exatidão, faz com que não seja possível finalizar o método para que este seja recomendado para análise de rotina.

4.6. Estudo de adsorção dos analitos e padrões internos sobre a superfície de nanopartículas de sílica

4.6.1. Ativação da superfície

A sílica gel é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupo siloxanos, Si-O-Si em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis, SiOH, cobrindo toda sua superfície, funcionando como ácidos de Brønsted. Desta forma, os sítios silanóis ácidos são responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Em função da presença dos sítios ácidos de Brønsted, a sílica gel mostra-se capaz de adsorver as mais variadas espécies químicas, incluindo metais. Esses sítios silanóis são sensíveis a troca por íons metálicos. Porém, quando se trabalha com a adsorção de metais sobre a superfície da sílica-gel, é desejável que os grupos silanóis estejam livres para possíveis interações antes de efetuar quaisquer reações. Nesse sentido, uma operação importante consiste na ativação da superfície da sílica-gel, que é feita mediante aquecimento, a fim de retirar as moléculas de água fisorvidas.

Entretanto, certos cuidados devem ser tomados, pois sob temperaturas acima de 200°C, pode ocorrer a condensação dos grupos silanóis, com a formação de moléculas de água, com conseqüente desidratação da sílica (Araraki e Airoidi, 1999; Davila, 1998; Luechinger *et al.*, 2005).

Para esse estudo foram utilizadas nanopartículas de sílica, com partículas primárias de 7 nm. Porém, o material é encontrado como agregado de partículas de tamanho médio de 120 nm. O material apresenta área superficial entre 360 - 440 m² g⁻¹, densidade dos grupos silanóis igual a 2 SiOH / nm² e pH entre 3,8-4,3 em uma dispersão aquosa de 4% m/v.

A FIGURA 21 apresenta os resultados obtidos para todos os elementos no estudo da influência do pH na adsorção dos elementos sobre as partículas da sílica em suspensão. Os elementos foram separados em grupos para melhor observação dos resultados obtidos.

Em geral, os analitos não adsorveram sobre a superfície da sílica, exceto o V e Ti que sofreram intensa adsorção em toda o intervalo de pH estudado, o Al adsorveu acima de pH 5 e o Zn adsorveu acima de pH 7.

O comportamento dos elementos candidatos a padrão interno foi contrário àqueles observados para os analitos. Acima de pH=7 todos os elementos apresentaram resultados que indicam uma quantidade de adsorção sobre a superfície da sílica.

Ainda não foi observada a estabilidade desses elementos (candidatos a padrão interno) adsorvidos sobre a superfície em soluções ácidas, tampouco a quantidade que realmente adsorveu sobre a matriz após lavagem e secagem do material.

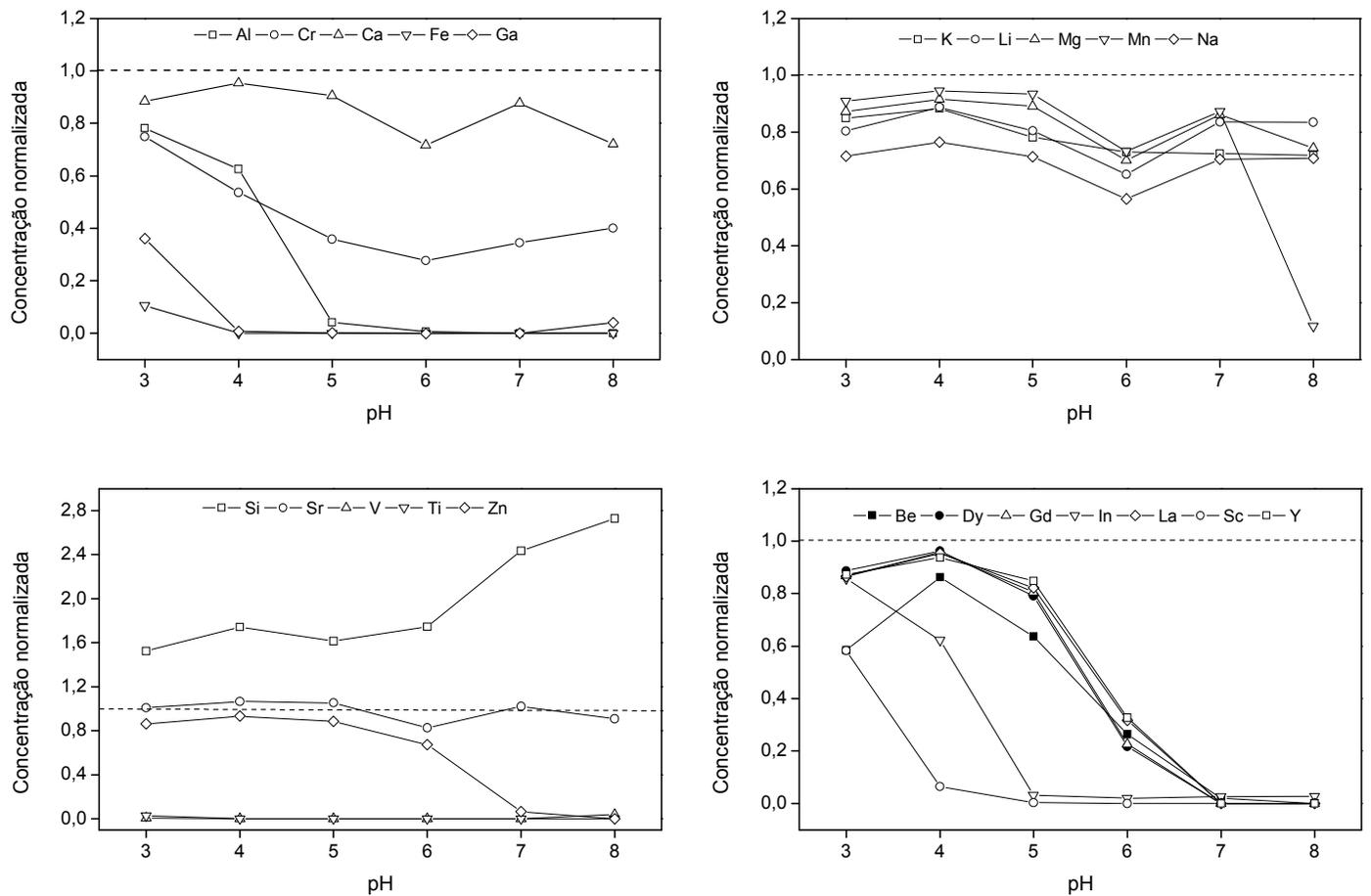


FIGURA 21. Influência da concentração ácida na adsorção dos elementos sobre as partículas da sílica em suspensão.

Outro fato a ser considerado é o intervalo do produto de solubilidade de alguns analitos e candidatos a padrões internos como mostrado na TABELA 30.

TABELA 30. Produto de solubilidade para alguns analitos e candidatos a PIs.

Compound	Formula	K_{ps}
Hidroxido de calcio	Ca(OH)_2	5.5×10^{-6}
Hidróxido de ferro (II)	Fe(OH)_2	4.9×10^{-17}
Hidróxido de ferro (III)	Fe(OH)_3	2.8×10^{-39}
Hidroxido de gálio	Ga(OH)_3	7.3×10^{-36}
Hidroxido de zinco	Zn(OH)_2	3.0×10^{-17}
Hidroxido de berílio	Be(OH)_2	6.9×10^{-22}
Hidroxido de disprosio	Dy(OH)_3	1.4×10^{-22}
Hidróxido de gadolínio	Gd(OH)_3	1.8×10^{-23}
Hidroxido de índio	In(OH)_3	6.3×10^{-34}
Hidroxido de escândio	Sc(OH)_3	2.2×10^{-31}

Como alguns elementos apresentam baixos K_{ps} , existe a possibilidade de não estar ocorrendo a adsorção sobre a matriz da sílica ativada como mostrado nas FIGURA 21, e sim a hidrólise nesta faixa de pH estudada. Essa confirmação seria possível somente após a lavagem e secagem da nanosílica com posterior determinação elementar afim de verificar a quantidade que realmente adsorveu sobre sua superfície e da determinação dos analitos no sobrenadante.

5. Conclusões

Os resultados encontrados mostraram que os dados de correlação e a análise multivariada podem ser utilizados como uma estratégia na escolha dos padrões internos em ICP OES. Os resultados encontrados a partir da análise quimiométrica utilizando os parâmetros físico-químicos teóricos e aqueles estabelecidos experimentalmente, obtidos a partir da construção dos gráficos de correlação foram semelhantes. A partir desses resultados, foi possível estabelecer quais grupos de padrões internos seriam os mais indicados para grupos de analitos.

A determinação direta de baixas concentrações de Ca, Fe, Ga, Na, Si e Zn em alumina via introdução direta na forma de suspensão ou da solução, após digestão, não é possível devido às interferências espectrais observadas, piorando a precisão e a exatidão dos resultados. Outro fato se deve às reações entre alumínio e a tocha de quartzo o que diminui o tempo de vida desse componente do ICP OES. A decomposição das amostras com posterior separação do Al(III) na forma de hidróxido, após precipitação com amônia, permitiu separação eficiente minimizando a diluição da amostra. O uso de padrão interno foi fundamental para corrigir erros associados ao preparo da amostra na etapa de precipitação e a introdução das soluções no ICP OES. Os resultados mostraram boa concordância quando foi utilizado o Teste t a um nível de confiança de 95 a 98%.

Os resultados encontrados na determinação direta de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr Ti e Zn em cimento com amostragem de suspensão e com o uso de padrão interno, permitem indicar o método para controle de qualidade desse produto. Algumas vantagens do método proposto estão relacionadas com a não necessidade de moagem da amostra, visto que o cimento possui partículas

com tamanho menores do que 5 μm que permite a representatividade, a concentração de ácido nítrico é baixa evitando ataque ao nebulizador, câmara de expansão e tocha e o uso de calibração aquosa. A hipótese de que, a eficiência dos padrões internos utilizados (Be, Sc, In e Dy) será tão melhor quanto maior a similaridade destes elementos em relação à matriz onde se encontram foi confirmada em condições robustas e não robustas do instrumento. O nebulizador Burgner utilizado associado à câmara de expansão do tipo ciclônica foram fundamentais para aplicação do método. O nebulizador Babington V-groove e a câmara de expansão do tipo Scott duplo passo, utilizada na primeira parte do trabalho, não apresentaram o mesmo desempenho. Os resultados mostraram boa concordância quando utilizado o Teste t a um nível de confiança de 98 a 99,5%.

As amostras de quartzo (T4FI, T4GR e T2FI) apresentaram concentrações dos analitos bastante concordantes entre si. E a amostra T4FI foi, na qual foi adicionado 1 mg L^{-1} de todos os elementos analisados, mostrou recuperações que variaram de 90 a 108%, apresentando bons resultados exceto para o Ba que foi somente de 22%. Em termos de precisão e exatidão pode ser que o uso de padrões internos seja uma alternativa na determinação elementar em amostras de quartzo, considerando a mesma hipótese investigada na matriz cimento.

A adsorção dos analitos e padrões internos sobre as nanopartículas de sílica pode ser uma alternativa para a preparação de padrões de calibração quando se deseja realizar a introdução direta do material sólido em suspensão ou mesmo a amostragem direta do material sólido como em LIBS ou em SS GFAAS, ficando como uma sugestão de trabalho.

6. Referências Bibliográficas

Anderson, R; *Sample Pretreatment and Separation*, John Wiley, Chichester, 1991.

Arakaki, L. N. H. e C. Airoidi. The considerable role of silylant agent in polymer surface modification. Quimica Nova, v.22, n.2, Mar-Apr, p.246-253. 1999.

Arruda, M.A.Z ed.; *Trends in sample preparation*, Nova Science Publishers, New York, USA, 2006.

Barnett, W. B. e R. N. Kniseley. An Experimental Study of Internal Standardization in Analytical Emission Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.B 25, n.3, p.139-&. 1970.

Beall, G. H. Industrial Applications of Silica. Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications, v.29, p.469-505. 1994.

Bell, R.J. and Dean, P., The structure of vitreous silica: validity of the random network theory, *Phil. Mag.* 25, 1381–1398 (1972).

Bock, R.; *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook*, Glasgow, 1979.

Brenner, I. B. e A. T. Zander. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.55, n.8, Aug 1, p.1195-1240. 2000.

Brenner, I. B., A. Zander, *et al.* Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis: Effect of sodium and calcium. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.12, n.9, Sep, p.897-906. 1997.

Brenner, I. B., A. Le Marchand, *et al.* Compensation of Ca and Na interference effects in axially and radially viewed inductively coupled plasmas. Microchemical Journal, v.63, n.3, Nov, p.344-355. 1999.

Broekaert, J. A. C., C. Lathen, *et al.* The Use of Plasma-Atomic Spectrometric Methods for the Analysis of Ceramic Powders. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.349, n.1-3, p.20-25. 1994.

C. Klein and C.S. Hurlbut, Jr., *Manual of Mineralogy*, 21st edn., John Wiley, NY, 1993, p. 527.

Cal-Prieto, M. J.; M. Felipe-Sotelo, *et al.* Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. *Talanta*, v.56, n.1, Jan, p.1-51. 2002.

Chiang, Y.M., Birnie, D.P., and Kingery, W.D., *Physical Ceramics: Principles of Ceramic Science and Engineering*, John Wiley, New York, 1997.

Co-incineração de resíduos em fornos de cimento: uma visão da Justiça ambiental sobre o chamado “co-processamento”, Relatório da Oficina realizada em 21 de agosto de 2006.

Coombs, P.G. *et al.*, The nature of the Si–O–Si bond angle distribution in vitreous silica, *Phil. Mag.* 51, L39–L42 (1985).

Correia, P. R. M. e M. M. C. Ferreira. Non-supervised pattern recognition methods: Exploring chemometrical procedures for evaluating analytical data. *Quimica Nova*, v.30, n.2, Mar-Apr, p.481-487. 2007.

Cotton F.A., and Wilkinson, G., *Adv. Inorganic Chem.*, 4th (edn.), John Wiley, New York, 1980.

Cuadros-Rodríguez, L. Gámiz-Gracia, *et al.* Calibration in chemical measurements processes. II A methodological approach. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 20, 11, 2001.

Da Silva, J.R.G. *et al.*, A refinement of the structure of vitreous silica, *Phil. Mag.* 31, 713–717 (1975).

Davila, L.P., Computer modeling studies of the interstitial structure of selected silica polymorphs, M.S. Thesis, University of California, Davis, 1998.

Davila, L.P., Risbud, S.H., and Shackelford, J.F., Quantifying the interstitial structure of non-crystalline Solids, *Recent Res. Devel. Non-Cryst. Solids*, 1, 73–84 (2001).

Dennaud, J., A. Howes, *et al.* Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v.56, n.1, Jan 15, p.101-112. 2001.

Ebdon, L. e A. R. Collier. Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomization .5. Analysis of Kaolin Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.3, n.4, Jun, p.557-561. 1988.

Ebdon, L. e J. R. Wilkinson. Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomization .3. Whole Coal Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.2, n.3, Apr, p.325-328. 1987.

Ebdon, L., M. Foulkes, *et al.* Optimized Simultaneous Multielement Analysis of Environmental Slurry Samples by Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry Using a Segmented Array Charge-Coupled-Device Detector. Analytica Chimica Acta, v.311, n.2, p.123-134. 1995.

Ebdon, L., M. Foulkes, *et al.* Slurry nebulization in plasmas. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.12, n.2, Feb, p.213-229. 1997.

Farinas, J. C., R. Moreno, *et al.* Effect of Colloidal Stability of Ceramic Suspensions on Nebulization of Slurries for Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.9, n.8, p.841-849. 1994.

Ferreira, S. L. C., M. Miro, *et al.* Slurry Sampling-An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical Techniques. Applied Spectroscopy Reviews, v.45, n.1, p.44-62. 2010.

Fuller, C. W., R. C. Hutton, *et al.* Comparison of Flame, Electrothermal and Inductively Coupled Plasma Atomization Techniques for the Direct Analysis of Slurries. Analyst, v.106, n.1266, p.913-920. 1981.

Gaskell, P. H., M. C. Eckersley, *et al.* Medium-Range Order in the Cation Distribution of a Calcium Silicate Glass. Nature, v.350, n.6320, Apr 25, p.675-677. 1991.

Graule, T., A. Vonbohlen, *et al.* Atomic Emission and Atomic-Absorption Spectrometric Analysis of High-Purity Powders for the Production of Ceramics. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, v.335, n.7, p.637-642. 1989.

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.

Halmos, P., J. Borszeki, *et al.* Direct analysis of fly ash materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulization. Microchemical Journal, v.79, n.1-2, Jan, p.25-28. 2005.

Harper, C. A., Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds, McGraw-Hill, Canada, 2001.

Harrison, R. G. Wavelength Tables. Massachusetts Institute of Technology Press, USA, 1969.

Heaney, P.J., Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs, in *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications, Reviews in Mineralogy*, Vol. 29, by P.J. Heaney, C.T. Prewitt, and G.V. Gibbs (eds.), Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1994, pp. 1–40.

Hewlett, P. C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Elsevier Science & Technology Books, 2004.

Hill, S. J., Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, 2nd edition, Blackwell Publishing, 2007.

Homeier, E. H., R. J. Kot, *et al.* Dissolution of Alpha-Alumina for Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.3, n.6, Sep, p.829-834. 1988.

Iamanaka, Y., Multilayered Low Temperature confired Ceramics LTCC Technology, Springer Verlag, USA, 2005.

Ivaldi, J. C. e J. F. Tyson. Performance Evaluation of an Axially Viewed Horizontal Inductively-Coupled Plasma for Optical-Emission Spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.50, n.10, p.1207-1226. 1995.

Ivaldi, J. C. e J. F. Tyson. Real-time internal standardization with an axially-viewed inductively coupled plasma for optical emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.51, n.12, Oct, p.1443-1450. 1996.

Jankowski, K., A. Jackowska, *et al.* Direct atomic spectrometric analysis of aluminium oxide by continuous powder introduction into microwave induced plasma. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.20, n.9, p.981-986. 2005.

Jarvis, K. E. Role of Slurry Nebulization for the Analysis of Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Chemical Geology, v.95, n.1-2, Jan, p.73-84. 1992.

Kanicky, V. e J. M. Mermet. Selection of internal standards for the determination of major and minor elements in silicate rocks and limestones by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Applied Spectroscopy, v.51, n.3, Mar, p.332-336. 1997.

Kanicky, V., V. Otruba, *et al.* Use of internal standardization to compensate for a wide range of absorbance in the analysis of glasses by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Applied Spectroscopy, v.52, n.5, p.638-642. 1998.

King, R.B., *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, VCH, Berlin, 1995.

Kingston, H.M.; Haswell, S.J.; *Introduction to Microwave sample Preparation*, American Chemical Society, New York, USA, 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), Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP*, Piracicaba, SP, 2010.

Kurfüst, U.; *Solid Sample Analysis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1998.

Laird, D. A., R. H. Dowdy, *et al.* Suspension Nebulization Analysis of Clays by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectroscopy. Soil Science Society of America Journal, v.55, n.1, Jan-Feb, p.274-278. 1991.

Lajunem, L. H. J., Perämäki, P., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2nd edition, RSC, 2004.

Li, P. C. e S. J. Jiang. Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.385, n.6, Jul, p.1092-1097. 2006.

Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.

Lucic, M e V. Krivan. Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using tungsten coil and slurry sampling. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.363, p.64-72. 1999.

Luechinger, M., R. Prins, *et al.* Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.85, n.1-2, Oct 23, p.111-118. 2005.

Marinescu, D. I., *Handbook of Advanced Ceramics Machining*, Taylor & Francis Group, London, 2007.

Marjanovic, L., R. I. Mccrindle, *et al.* Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.15, n.8, p.983-985. 2000.

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

Mermet, J. M. e E. Poussel. Icp Emission Spectrometers - 1995 Analytical Figures of Merit. *Applied Spectroscopy*, v.49, n.10, p.A12-A18. 1995.

Mermet, J. M. Ionic to Atomic Line Intensity Ratio and Residence Time in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v.44, n.11, p.1109-1116. 1989.

Mermet, J. M. Use of Magnesium as a Test Element for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry Diagnostics. *Analytica Chimica Acta*, v.250, n.1, Oct 1, p.85-94. 1991.

Mester, Z., Sturgeon, R., *Sample Preparation for Trace Elemental Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2003.

Mindess, S., Young, F. F., Darwin, D., *Concrete*, Pearson Education, USA, 1996.

MONTASER, A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, Inc. New York. 1998.

Moulson, A.J., Herbert, J.M., *Electroceramics*, John Wiley & Sons, Second Edition, England, 2003.

Myers, S. A. e D. H. Tracy. Improved Performance Using Internal Standardization in Inductively-Coupled Plasma Emission-Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.38, n.9, p.1227-1253. 1983.

Ni, J. L., C. C. Liu, *et al.* Determination of Ga, Ge, As, Se and Sb in fly ash samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, v.550, n.1-2, Sep, p.144-150. 2005.

Nickel, H. e J. A. C. Broekaert. Some topical applications of plasma atomic spectrochemical methods for the analysis of ceramic powders. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.363, n.2, Jan, p.145-155. 1999.

Nickel, H., M. Reisch, *et al.* Investigation of Alumina-Based Ceramic Materials Using Icp-Oes with External Electrothermal Vaporization. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, v.335, n.7, p.631-636. 1989.

Parthe, E., *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach, New York, 1964.

Philippe, I. B., Jean-Claude, N., *Ceramic Materials*, ISTE, USA, 2007.

Poussel, E.; Mermet, J. M. & Samuel, O. "Simple experiments for the control, the evaluation and the diagnosis of inductively coupled plasma sequential systems". Spectrochim. Acta B, 67: 743, 1993.

Raeymaekers, B., T. Graule, *et al.* Characteristics of Nebulized Suspensions of Refractory Oxide Powders Used for the Production of Ceramics and Their Evaporation Behavior in an Inductively Coupled Plasma. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.43, n.8, p.923-940. 1988.

Rahaman, N. M., *Ceramic Processing and Sintering*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc, New York, USA, 2006.

Randall, J.T., *et al.*, X-ray diffraction and the structure of vitreous solids – I, Z. Krist. 75, 196–214 (1930).

Resano, M., F. Vanhaecke, *et al.* Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry-a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.23, n.11, p.1450-1475. 2008.

Resano, M., M. Aramendia, *et al.* Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of boron in biological materials using isotope dilution for calibration. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.21, n.10, p.1036-1044. 2006.

Ribeiro, A. S., M. A. Vieira, *et al.* Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.59, n.2, Feb, p.243-253. 2004.

Romero, X., E. Poussel, *et al.* Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.52, n.4, Apr, p.487-493. 1997.

Saleem, M., K. Anwar, *et al.* Study of matrix effects on determination of trace elements in aluminum, using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry .1. Selection of spectral lines. Analytical Letters, v.29, n.10, p.1871-1881. 1996.

Sanchez, M. L. F., B. Fairman, *et al.* Direct Analysis of Slags by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry Using Slurry Sample Introduction Techniques. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.6, n.5, p.397-401. 1991.

Santos, M.C.; Nóbrega, J.A. Slurry nebulization in plasmas for analysis of inorganic materials. Applied Spectroscopy Reviews, 41, n.4, p.427-448. 2006.

Schwarzer, S., L. Marjanovic, *et al.* Analysis of platinum concentrate by means of slurry nebulisation and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.21, n.9, p.978-981. 2006.

Shackelford, J. F., Doremus, R, H., Ceramic and Glass Materials, Structure, Properties and Processing, Springer Science, USA, 2008.

Silva, C. S., J. A. Nóbrega, *et al.* Clay slurries analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial view configuration. Química Nova, v.25, n.6B, Nov-Dec, p.1194-1196. 2002.

Silva, C. S., T. Blanco, *et al.* Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.57, n.1, Jan, p.29-33. 2002.

Silva, F. V., L. C. Trevizan, *et al.* Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.57, n.12, p.1905-1913. 2002.

Silva, J. C. J., D. M. Santos, *et al.* Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axial configuration: interfaces with end-on gas and shear gas. Microchemical Journal, v.77, n.2, Aug, p.185-190. 2004.

Simmons, C. J., and El-Bayoumi, O. H., *Experimental Techniques of Glass Science*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993.

Song, K., Y. I. Lee, *et al.* Applications of laser-induced breakdown spectrometry. Applied Spectroscopy Reviews, v.32, n.3, p.183-235. 1997.

Sosman, R.B., *The Phases of Silica*, Rutgers University Press, Piscataway, NJ, 1965.

Souza, A. L., Determinação Simultânea de Cd/Pb em cimento utilizando Tl como padrão interno e de Cr/Mn em alumina por espectrometria de absorção atômica com amostragem de suspensão, Dissertação de Mestrado, 2007, IQ-USP, São Paulo.

Spectro Ciros^{CCD} Manual Version 3/2000 – Part. No 80011187, Software Version 3.20, Ver. 01/10.12.01, Kleve, Germany.

Sulcek, Z.; Povondra, P.; *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.

Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*, ACADEMIC PRESS, London, 1990.

Thompson, M. & Barnes, R. M. "Analytical performance of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", IN: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Montaser, A.; GOLIGHTLY D. W. (Eds). New York, VCH Publishers Inc., p.249-293, 1992.

Todoli, J. L. e J. M. Mermet. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.54, n.6, p.895-929. 1999.

Trevizan, L. C. e J. A. Nóbrega. 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.

Vale, M. G. R., N. Oleszczuk, *et al.* Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry - A critical review of the development between 1995 and 2005. Applied Spectroscopy Reviews, v.41, n.4, p.377-400. 2006.

Vanhaecke, F., H. Vanhoe, *et al.* The Use of Internal Standards in Icp Ms. Talanta, v.39, n.7, Jul, p.737-742. 1992.

Wang, Z., Z. M. Ni, *et al.* Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (vol 60, pg 361, 2005). Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.61, n.2, Feb, p.237-237. 2006.

Weast, C, R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, 1971.

Wende, M. C. e J. A. C. Broekaert. Direct solid sampling electrothermal vaporization of alumina for analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, v.57, n.12, Dec 2, p.1897-1904. 2002.

Wright, A. C., R. A. Hulme, *et al.* The Structure of Some Simple Amorphous Network Solids Revisited. Journal of Non-Crystalline Solids, v.129, n.1-3, Mar, p.213-232. 1991.

Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures*, Interscience, New York, 1957 and 1959.

Xiang, G. Q., B. Hu, *et al.* A comparison of slurry sampling electrothermal vaporization and slurry nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of trace impurities in titanium dioxide powder. Journal of Mass Spectrometry, v.41, n.10, Oct, p.1378-1385. 2006.

Zeisler, R. Reference materials for small-sample analysis. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.360, n.3-4, Feb, p.376-379. 1998.