

2 Revisão bibliográfica

2.1 Elementos de interesse

A quantificação dos elementos As, Sb e Se, os quais são encontrados na maioria das amostras na ordem de traços, possui sua importância devido à toxicidade dos mesmos para a saúde humana, embora As e Se sejam considerados essenciais em concentrações muito baixas. Em consequência disso, muitas organizações governamentais estabelecem limites máximos de concentrações desses elementos em diversas amostras de interesse ambiental.³ Isso fomenta estudos sobre metodologias de análise para a determinação e quantificação de alguns desses elementos, empregando variadas técnicas analíticas, em diversos tipos de amostras, como cerveja,³ leite,^{4,5} suco de laranja,⁶ mexilhão,⁷ material particulado atmosférico⁸ e sedimentos.⁹⁻¹¹

2.1.1 Antimônio - Sb

O antimônio é um elemento que tem sido usado por diversas culturas humanas há séculos. Escavações em Tello na antiga Caldéia encontraram fragmentos de uma base de antimônio, que remonta a 4000 a.C. Diferentes documentos atestam que os alquimistas usaram compostos de Sb em medicina, veterinária e cosmética. É impressionante que este metalóide foi prescrito no passado como remédio universal para sífilis, dores no peito, e, especialmente, para a febre. Também foi usado, juntamente com chumbo, no período romano, o que remeteu em uma longa história de contaminação das águas, dos sedimentos e solos.¹²

Este elemento ocorre naturalmente em áreas de mineralização geológica, embora a maioria das causas de contaminação por Sb pareça ser resultado da atividade antropogênica, através de emissões industriais e mineração.¹³ Entre as fontes naturais de emissão de Sb para atmosfera podem-se destacar: vulcões, intemperismo de rochas e escoamento superficial do solo. Cerca de 5 toneladas

ao ano são liberados para a atmosfera por vulcões, o que representa apenas 3-5% das emissões globais de Sb. A maior parte é emitida como Sb_2O_3 , que é liberado como resultado da queima de carvão ou como cinzas na fusão de minérios que contém Sb.¹² Cerca de 6.400 toneladas de antimônio são descartadas anualmente nos oceanos. Formas solúveis de Sb tendem a ser bastante móveis na água, enquanto as menos solúveis adsorvem com mais facilidade em argilas ou partículas do solo e sedimentos, onde são principalmente ligadas ao ferro e alumínio.¹³

Na segunda metade do século XX, foi amplamente utilizado em formulações de pesticidas e herbicidas, embora essa utilização esteja em declínio atualmente.¹⁴ Já na década de 90, os usos e aplicações do Sb se expandiram, e era utilizado principalmente na fabricação de ligas, pigmentos, tintas, produtos farmacêuticos, como agente opacificante para esmaltes (óxido de antimônio e antimonito de sódio), vidros de cerâmica e telhas, corantes para papel e tecido e para vulcanização da borracha. Em se tratando das utilidades modernas podem-se destacar: o emprego como catalisador na fabricação de PET (politereftalato de etileno), componente de lonas de freio de automóveis (como S_3Sb_2), retardadores de antichama, papéis, borracha e têxteis,¹² bem como na fabricação de semicondutores, baterias, armas de pequeno calibre, balas traçantes e pigmentos.¹⁴

O Sb é um elemento potencialmente tóxico e conhecido por causar efeitos adversos à saúde de humanos e animais.¹⁵ Atualmente, a Organização Mundial de Saúde (OMS) definiu a dose diária aceitável (DDA) em $6 \mu\text{g dia}^{-1}$ para cada kg de peso corporal. Em geral, as espécies de antimônio seguem a seguinte ordem de toxicidade: espécies orgânicas < Sb (V) < Sb (III). As formas inorgânicas são mais problemáticas que as orgânicas devido a sua alta solubilidade em água, permitindo uma mobilidade maior. Dentre as espécies inorgânicas, as trivalentes são consideradas mais tóxicas porque são mais facilmente absorvidas pelas hemácias.¹⁶, sendo observada a sua acumulação no fígado e nos rins,¹⁷ já as formas pentavalentes permanecem no plasma sanguíneo, sendo excretadas mais facilmente.¹⁸ Seus sais solúveis, depois da ingestão oral, exercem um forte efeito irritante sobre a mucosa gastrointestinal, podendo provocar vômitos. Outros efeitos incluem cólicas abdominais, diarreia, problemas cardíacos, irritação das vias respiratórias e dermatite¹⁶. Este elemento pode causar doenças cardiovasculares e cerebrovasculares¹⁹ e em seu estado trivalente, é clastogênico (quebra de cromossomos) e carcinogênico em potencial. Estando presente no ar pode causar intoxicações respiratórias, como

rinites, faringites, pneumonias e enfisemas.¹⁸ A dose letal mínima relatada de intoxicação oral pelo antimônio na forma de APT (*Antimony Potassium Tartrate*) é de 300 mg para crianças e de 1200 mg para adultos.¹³ O Sb também foi identificado como agente causador da SIDS (*Sudden Infant Death Syndrome*) que é vulgarmente conhecida como “morte de berço” ou “morte súbita”. O Sb pode estar contido no cloreto de polivinila (PVC) na forma de trióxido de antimônio (Sb_2O_3), utilizado como retardador antichama e na fabricação de colchões para berços. Um determinado fungo (*Scopulariopsis brevicaulis*) está envolvido na degradação de colchões e possivelmente na redução do Sb à estibina (SbH_3), que é uma espécie volátil, podendo ser inalado ou absorvido por bebês e podendo gerar consequências fatais.¹⁸

As concentrações de antimônio na atmosfera podem estar entre valores menores que $0,1 \text{ ng m}^{-3}$, nas regiões oceânicas, e acima de ng m^{-3} , em áreas industrializadas. Os valores, para Sb, de $0,2 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,45 \text{ pg m}^{-3}$ foram escolhidos por Austin e Millward como representativos da troposfera continental e marinha, respectivamente.²⁰

Ainda não se tem o conhecimento sobre a essencialidade do Sb.²⁰ Por outro lado, o Sb também pode ser usado em medicamentos para o tratamento de algumas doenças causadas por protozoários tropicais, como a leishmaniose.^{14,21} A leishmaniose é uma doença infecciosa parasitária, endêmica em 88 países e que afeta principalmente as populações pobres e marginalizadas. As manifestações clínicas da doença podem envolver a pele, com lesões locais (cutânea), difusas (cutânea difusa) ou desfigurantes (pele ou mucosas), ou as vísceras, levando à morte se não tratada. É transmitida ao homem através da picada de flebotomíneos²², espécies de mosquitos da subfamília *Phlebotominae*.²³ Nos medicamentos usados no combate à leishmaniose, normalmente se emprega o Sb(V), tais como estibogluconato de sódio e antimoniato de meglumina, entretanto seu mecanismo de ação é incerto, devido à pouca informação disponível sobre o metabolismo do antimônio em meio intracelular e sobre os genes que regulam esses processos.²⁴ Uma grande desvantagem no uso do Sb(V) no tratamento da leishmaniose é o surgimento de resistência ao mesmo.^{22,25} O surgimento de resistência de antimônio está relacionado com a exposição ao medicamento inadequado, resultando em um acúmulo de níveis sanguíneos subterapêuticos e tolerância crescente dos parasitas. Além desta desvantagem, alguns efeitos colaterais são relatados, incluindo náuseas, vômitos, fraqueza e mialgia (dor muscular), cólicas abdominais, diarreia, erupções cutâneas e hepatotoxicidade (danos ao fígado),

juntamente com a cardiotoxicidade.²² Outras drogas têm sido introduzidas como alternativas ao emprego do Sb como a pentamidina, paromomicina, anfotericina B lipossomal e miltefosina. No entanto, os efeitos colaterais, a menor eficácia ou o alto custo têm limitado suas utilizações.²⁵ Também reporta-se o uso do Sb no tratamento do HIV (vírus da imunodeficiência humana).¹⁴

2.1.2 Arsênio - As

Raramente, o arsênio ocorre livre na natureza, em geral, está associado ao oxigênio, enxofre e ferro, podendo ser encontrado em compostos orgânicos e inorgânicos.²⁶ É um elemento potencialmente tóxico que pode estar distribuído no ar, água, alimentos,²⁷ solo e rochas,²⁸ podendo ocorrer em águas naturais como As(III), As(V), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsênico (DMA). Águas subterrâneas normalmente contêm arsênio como As(III) e As(V), já em água de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, As(III) e As(V) ocorrem junto com MMA e DMA.²⁹ O arsênio normalmente é lançado na natureza por processos que desprendem muito calor, podendo ser por fontes naturais, como atividade vulcânica, intemperismo e atividades biológicas; ou por atividades antropogênicas, como mineração, preservação da madeira (evitando ataques de insetos e deterioração), queima de combustíveis fósseis, uso de agrotóxicos, herbicidas, dessecantes, usinas geradoras de eletricidade (queima do carvão), incêndios florestais e outros.^{28,30-32} O arsênio também pode ser encontrado em alguns catalisadores utilizados por indústrias petrolíferas³³ e em seus efluentes e córregos. Nesse caso, os seus níveis de concentração são fortemente dependentes da origem geográfica do petróleo.³⁴ A quantidade de As lançada a partir do petróleo é relativamente menor quando comparada com a contribuição do carvão, que corresponde a menos de 6% do total de As liberado no ambiente.³⁵

O arsênio é empregado em inúmeros processos industriais, tais como: produção de semicondutores e eletrônicos, produção de vidros, plásticos, pigmentos, produtos têxteis, mineração, produtos químicos e farmacêuticos. Também pode ser usado na agricultura, em formulações de herbicidas e pesticidas, favorecendo a contaminação de solos, águas e alimentos.^{10,36}

Na maioria dos países, a concentração de arsênio presente em águas não contaminadas, não ultrapassa a concentração de 0,01 mg L⁻¹.³⁷ O arsênio pode

estar presente em muitas formas químicas, principalmente como arsenito (As^{+3}) e arsenato (As^{+5}), mas, também podem ser encontradas as espécies arsina (As^{-3}) e arsênio elementar (As^0).²⁶ A estabilidade e a predominância de suas espécies em meio aquoso dependem do pH.³⁰

O As presente na atmosfera, normalmente como uma mistura As(III) e As(V), está associado a materiais particulados (PM) e seu tempo de permanência em suspensão na atmosfera pode ser em torno de nove dias, variando conforme o tamanho da partícula associada e as condições atmosféricas.³⁰

As principais fontes antropogênicas de arsênio em PM (geralmente na forma de sulfeto) são a queima de carvão e a fundição de metais, como o cobre.³⁸ O nível de poluição de As depende da localização e pode ser identificado na seguinte ordem: distante de regiões industriais < rural < lugares com trânsito intenso < urbano < certos locais industriais. A presença de vestígios de As, mesmo em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, em frações do petróleo é preocupante em termos de poluição atmosférica.³⁴ Na Europa, os níveis de arsênio na atmosfera situam-se entre 0,2-1,5 ng m^{-3} na zona rural, 0,5-3,0 ng m^{-3} na zona urbana e inferior a 50 ng m^{-3} nas áreas industriais.³¹ Vários fatores influem nos níveis de As encontrados na atmosfera, como: o tipo de instalação industrial, o tipo de limpeza dos gases de combustão, o tipo do processo envolvido, bem como a distância e a posição de um ponto de amostragem em relação à instalação industrial.³¹ Ainda não existe uma resolução brasileira que regularize a emissão de As proveniente de processos de combustão de combustíveis. Entretanto, existem alguns trabalhos que determinaram arsênio em PM coletados de diversas cidades, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração de As encontrados em PM em diversas cidades. (Tabela adaptada de Gioda *et al.*³⁹)

Ref.	Cidade	As (ng m^{-3})
Gioda <i>et al</i> (2005) ³⁹	Salinas, Porto Rico	0,2
Gioda <i>et al</i> (2005) ³⁹	Fajardo, Porto Rico	0,07
Wu <i>et al</i> (2003) ⁴⁰	Macao, China	4-53
Roosli <i>et al</i> (2001) ⁴¹	Basel, Suíça	0,001
Tsai <i>et al</i> (2003) ⁴²	Tainan, Taiwan	6,0
WHO Standards (2000) ⁴³	-	1 $\mu\text{g m}^{-3}$
EC Standards (1999, 2004) ⁴⁴	-	6

A toxicidade de alguns elementos está associada a sua forma química²⁶ e assim como o Sb, as espécies inorgânicas solúveis de As são mais tóxicas do que as orgânicas, sendo a espécie inorgânica As(III) mais tóxica do que a espécie As(V).⁴⁵ A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio é: $\text{AsH}_3 > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{ácidos alquil-arsênicos} > \text{compostos de arsênio} > \text{As}^0$.²⁹ A orientação da OMS em termos de limite aceitável de arsênio em água potável é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.³⁷

Sabe-se que o As possui elevados níveis de toxicidade, essa característica deste metalóide é agravada pelo fato de ser facilmente absorvido pelo organismo, tanto oralmente quanto por inalação.²⁹ O corpo humano possui um mecanismo que minimiza os impactos toxicológicos do As, através da metilação. Isso ocorre nos rins e reduz a afinidade do As com os tecidos, pois transforma as espécies mais tóxicas deste elemento em formas menos tóxicas. As etapas de metilação são: $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{MMA(V)} \rightarrow \text{MMA(III)} \rightarrow \text{DMA(V)}$.²⁹

Ao ser ingerido, o As é absorvido pelo trato gastrointestinal e distribuído pelo sangue para órgãos e tecidos.²⁷ As manifestações resultantes do envenenamento agudo por arsênio incluem a sensação de queima e secura da boca e garganta, disfagia (dificuldade de deglutição), cólicas, vômitos, diarreia, e hematúria (presença de sangue na urina). Já um envenenamento sub-agudo pode envolver principalmente os sistemas respiratório, gastrointestinal, cardiovascular, nervoso e hematopoiético, como também lesões graves na pele.²⁶ Alguns dos compostos formados por arsênio, possuem ainda propriedades citogênicas e mutagênicas.⁴⁶ A *United States Environmental Protection Agency* (EPA) classificou arsênio inorgânico como carcinogênico para humanos. Essas espécies, quando inaladas por seres humanos, têm-se mostrado fortemente associadas ao câncer de pulmão, enquanto sua ingestão tem sido associada a formas de câncer de pele, bexiga, fígado e pulmão.⁴⁷ Segundo a *World Health Organization – Europe* (WHO), valores acima de $7,5 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$ causam riscos de câncer de pulmão.⁴⁸

Alguns estudos têm sugerido que o As é um elemento essencial em caprinos, aves, e ratos. No entanto, não existem pesquisas que comprovem o mesmo efeito em seres humanos. A EPA concluiu que sua essencialidade, embora não seja rigorosamente estabelecida, pode ser plausível.⁴⁷

Na década de 40, o As foi amplamente utilizado no tratamento de doenças, como sífilis e psoríase (doença inflamatória da pele). Este elemento ainda é utilizado como um agente antiparasitário em medicina veterinária e em alguns remédios homeopáticos comercializado nos Estados Unidos e outros países.⁴⁷

2.1.3 Selênio - Se

O selênio é um elemento que foi descoberto em 1817 pelos químicos Jons Jacob Berzelius e J. G. Gahn.⁴⁹ É ocasionalmente encontrado na natureza, em associação com o enxofre, e existente em várias formas químicas.¹⁰ Alguns de seus compostos são voláteis, o que facilita sua distribuição no ambiente.⁵⁰ Na maioria das matrizes ambientais, tais como água natural, o selênio costuma apresentar as espécies inorgânicas Se(IV) e Se(VI).⁵¹ Já em atividades biológicas, é encontrado na forma de selenocompostos organometilados.⁵² Já as espécies orgânicas de selênio, como selenometionina, selenocistina e metilselenocisteína, podem estar presentes em alimentos, enquanto selênio inorgânico ocorre com menos frequência e em quantidades muito baixas.⁵³ A forma orgânica trimetilselênio (TMS_e) pode estar presente na água e urina. Os compostos de metilselênio (MSe) são semelhantes aos de enxofre e apresentam uma função importante no ciclo biogeoquímico global do elemento.⁵⁴ Nas indústrias de mineração e refino de metais nobres, é conhecida a formação de tiocianato de selênio. Em solos, dependendo de suas condições, pode ocorrer em quatro estados de oxidação: Se⁺⁶, Se⁺⁴, Se⁰ ou Se⁻².⁵⁵ Óleos brutos produzidos a partir de formações geológicas geralmente contêm altos níveis de selênio.⁵⁶ No processo de refino do petróleo, o selênio pode se concentrar na água residual, onde as espécies inorgânicas, Se(IV) e Se(VI), são mais comumente encontradas.⁵⁷ Além disso, uma concentração significativa de selenocianato (SeCN), formada em ambiente redutor, pode estar presente. Como as formas inorgânicas de Se são potencialmente tóxicas em altas concentrações em solução aquosa, a remoção de selênio em efluentes industriais é obrigatória antes de descarregá-los para o ambiente.⁵⁶ Na Tabela 2 estão expostas as formas químicas e algumas características de alguns dos compostos formados por Se. A Tabela 3 mostra a concentração total de Se em diversas matrizes.

O Se pode ser utilizado na fabricação de semicondutores, células fotoelétricas, cerâmica e vidros, pigmentos, agentes de vulcanização, repelente de insetos, inseticidas, fotografia (fotos com efeito sépia), medicina e aditivos alimentares¹⁰, além da grande aplicação em fertilizantes⁵⁵ Também pode ser usado em fotômetros, células solares e fabricação de retificadores que convertem corrente alternada em corrente contínua, pois converte a luz diretamente em eletricidade. Certos compostos são utilizados no processamento

de borrachas naturais ou sintéticas e na xerografia, técnica utilizada para copiar documentos. Além destas aplicações citadas, pequenas quantidades de Se podem ser empregadas na melhoria da fundição, forjamento e usinagem de aços inoxidáveis.

Selênio é reconhecido, tanto como sendo um elemento essencial, quanto um elemento tóxico para os mamíferos, e é caracterizado por uma faixa de concentração muito estreita entre a essencialidade e a toxicidade.⁵¹ Valores de concentração acima de 50-200 µg por dia já são considerados tóxicos.⁵⁴ As formas inorgânicas de selênio são mais tóxicas que as formas orgânicas, pois são mais solúveis em água, sendo mais facilmente absorvidas pelo organismo, e a toxicidade do Se(VI) é mais severa que a do Se(IV) para os humanos e outros mamíferos.⁵¹ Dentre as espécies orgânicas, a que apresenta a maior toxicidade é a trimetilselênio (TMSel).⁵⁴ A forma elementar, Se (0), é uma espécie insolúvel em água e não apresenta nenhuma toxicidade para os sistemas biológicos.⁵⁰

Tabela 2 : Formas químicas do Se no ambiente *

Nome	Fórmula	Características
Selenetos	Se ⁻²	É encontrado em ambientes redutores, como solos e sedimentos. Forma complexos metálicos e é altamente imóvel.
Dimetilseleneto	(CH ₃) ₂ Se	Gás formado pelas bactérias e fungos do solo.
Dimetildiseleneto	(CH ₃) ₂ Se ₂	Gás formado pelas plantas.
Seleneto de hidrogênio	H ₂ Se	Gás instável em ar úmido, decompõe-se a Se ⁰ em água.
Selenio elementar (0)	Se ⁰	Estável em ambiente redutores.
Selenito (+4)	SeO ₃ ⁻²	Forma solúvel, comum em condições suavemente oxidantes, como solos e partículas de ar.
Dióxido de selênio	SeO ₂	Gás formado como subproduto da queima de combustíveis fósseis.
Selenato	SeO ₄ ⁻²	É estável em ambientes oxidados, sendo muito móvel em solos, o que o disponibiliza para as plantas.

*Tabela adaptada de SEIXAS e KEHRIG⁵⁰

Tabela 3: Ocorrência do selênio em diversos materiais.

Material	Se ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Crosta terrestre ⁵⁰	0,05-0,09
Solos seleníferos ⁵⁰	1-1200
<i>Água:</i>	
Rio ⁵⁰	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$
Oceanos ⁵⁸	0,09
Chuva e neve ⁵⁸	0,04-1,40
Residuária do petróleo ⁵⁷	0,03 – 1,4
<i>Ar:</i>	
Atmosfera rural ⁵⁸	10
Atmosfera urbana ⁵⁸	0,1 - 10
Sedimentos marinhos (Pacífico) ⁵⁰	0,05 – 0,4
<i>Combustíveis fósseis:</i>	
Carvão (USA) ⁵⁸	0,1-1,5
Petróleo pesado ⁵⁸	0,99

Este elemento é um micronutriente que desempenha um papel importante em muitos processos biológicos, associado com proteínas conhecidas como selenoproteínas. Estas proteínas contêm quantidades estequiométricas de selênio. Existem catorze deste tipo de proteína conhecidas até o momento em animais e suas funções biológicas podem variar: quebra de ligações de dissulfetos, regeneração de ácido ascórbico a partir de seus metabólitos oxidados, regulação da ação do hormônio da tireóide,⁵⁹ atuação como um importante antioxidante, além de desempenhar a função de desintoxicação do corpo humano.^{53,59} O selênio também possui um efeito sinérgico com a vitamina E, através da enzima glutathione peroxidase. A vitamina E inibe a formação de peróxidos, agindo como antioxidante intracelular, já o selênio catalisa a decomposição dos hidroperóxidos lipídicos, interrompendo a reação peroxidativa em cadeia dos radicais livres.⁵⁰

Sabe-se que a absorção de selênio no organismo é eficiente. Mais de 90% de selenometionina, a principal forma dietética do elemento, é absorvida. Embora pouco seja conhecido sobre a absorção da selenocisteína, esta parece ser absorvida muito bem. A forma inorgânica selenato (SeO_4^{2-}) é absorvida quase completamente, mas uma fração significativa é eliminada na urina antes que possa ser incorporado nos tecidos. Já o selenito (SeO_3^{2-}) tem uma absorção

mais variável (geralmente superior a 50%), provavelmente relacionado às interações com substâncias contidas no interior do aparelho intestinal, mas é melhor mantida, uma vez absorvida, que o selenato.⁵⁹ O Se também possui a função protetora contra a ação tóxica de certos metais (Hg, Cd, Pb) e metalóides (As). Entretanto, o mecanismo realizado por este elemento em humanos ainda não é totalmente conhecido. O efeito contra a ação do Hg parece já estar um pouco elucidado, através de mecanismos hipotéticos. Alguns estudos com mamíferos marinhos revelaram que o selênio através das selenoproteínas proporciona a demetilação do metilmercúrio (MeHg) por meio da formação de grânulos inertes de seleneto mercúrico (HgSe) no fígado desses organismos.⁵⁰

A deficiência de selênio na dieta tem sido associada à diminuição da defesa à gripe, doenças cardíacas coronarianas, alterações da pressão arterial, osteoporose, epilepsia,² rápida progressão do HIV, leucemia e outros tipos de câncer.⁵³ Algumas doenças como a Keshan e Kashin-Beck parecem ser associadas à deficiência deste elemento. A primeira ocorre apenas em crianças e parece ser desencadeada por algum outro motivo adicional, possivelmente uma infecção ou uma exposição a produtos químicos. Esta ocorre com mais frequência em crianças chinesas, pois são severamente deficientes de selênio. Já a segunda, é uma doença endêmica que ocorre na pré-adolescência ou adolescência, e alguns casos têm sido relatados na Ásia. No entanto, não houve demonstração de que a melhoria do estado nutricional de selênio pode evitar a doença de Kashin-Beck, por isso o envolvimento da deficiência de selênio em sua patogênese permanece incerto. A deficiência de Se também pode promover a conversão de uma variedade não patogênica do vírus coxsackie B3 para um patogênico que causa miocardite, isto testado em camundongos.⁵⁹

Alguns dos principais efeitos tóxicos causados pelo Se são devidos a um princípio celular. Como o Se é muito similar ao S, um excesso deste elemento nas células pode acarretar em uma substituição errônea do Se ao S nas proteínas que estão sendo formadas. Ligações S-S (dissulfeto iônico) são necessárias para ordenar as moléculas de proteínas em sua estrutura terciária (hélice), que é necessária para promover o funcionamento da proteína. Como não há a existência do S em tais proteínas ou enzimas formadas, uma inativação das mesmas é observada.⁵⁰

A toxicidade crônica do selênio pode ser caracterizada pela perda de pelos e fragilidade de unhas, problemas gastrointestinais, erupção cutânea, hálito com odor de alho e anormalidades no sistema nervoso. Segundo o Instituto de

Medicina da Academia Nacional de Ciências, o nível tolerável de ingestão para adultos é de 400 µg por dia.⁵³

Atualmente, é de grande interesse a quantificação das espécies de Se, devido aos diferentes efeitos essenciais ou tóxicos. Uma vez que grandes quantidades de petróleo são consumidas anualmente para satisfazer as necessidades energéticas mundiais, o teor de selênio do petróleo tem atraído uma atenção crescente. Daí a importância e necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos capazes de fornecer determinações confiáveis e precisas.⁵⁶

2.2

Amostras de interesse: combustíveis

O que caracteriza um combustível é a capacidade do material liberar energia quando sua estrutura química ou física é alterada ou convertida. Sua principal propriedade é a possibilidade de armazenamento de energia para ser liberada somente quando necessário e de maneira controlada, tal que essa energia possa ser usada para produzir trabalho. Diferentes tipos de combustíveis para veículos estão disponíveis comercialmente, sendo sua energia liberada normalmente através da queima. Os combustíveis automotivos mais comercializados em todo o mundo hoje em dia são: combustíveis de petróleo, como o óleo diesel e a gasolina, e mais recentemente, biocombustíveis, como etanol e biodiesel.⁶⁰

O óleo diesel é uma mistura de compostos derivados do petróleo conhecidos como destilados médios, com hidrocarbonetos variando de 10 a 24 carbonos e pontos de ebulição na faixa de 150 a 400 °C. Já a gasolina é um líquido mais leve e volátil, formada por uma mistura de hidrocarbonetos entre 4 e 12 carbonos, entre eles parafinas, naftalenos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos derivados do óleo cru. Tanto o diesel, como a gasolina, podem ser acrescidos de aditivos para melhorar a estabilidade, controlar a formação de depósitos nos motores, melhorar o desempenho, entre outras características. Por suas características diferentes, esses combustíveis são empregados em diferentes tipos de motores a combustão, não podendo ser substituídos um pelo outro.⁶⁰

O uso de combustíveis derivados de petróleo é responsável pela emissão de uma série de poluentes, como compostos de carbono não queimados e gases do efeito estufa, sendo associados ao aquecimento global. Além desses,

metais presentes nos combustíveis também são lançados na atmosfera e, como o consumo de combustíveis tem aumentado significativamente nos últimos anos, a preocupação em relação à decorrente poluição tem ganhado ênfase. Estes fatores atrelados à escassez prevista de combustíveis fósseis fomentaram o início das pesquisas em combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, no final do século XX.

O Brasil foi pioneiro no desenvolvimento e uso do etanol de cana de açúcar, desde a década de 1970 e, mais recentemente, do biodiesel, que é um combustível produzido a partir de óleos ou gorduras de fontes biológicas, como plantas e animais, e que pode substituir os combustíveis a diesel de petróleo, possibilitando desempenho semelhante e sem a necessidade de modificações nos motores, o que torna seu uso vantajoso em relação ao etanol.^{2,61,62}

2.2.1 Óleo cru

O petróleo líquido, que também é conhecido como óleo cru, é de extrema importância para a sociedade moderna, pois além de ser uma das principais fontes de energia, seus derivados são matérias-primas para a manufatura de diversos bens de consumo.⁶³

O petróleo é formado por uma mistura predominante de hidrocarbonetos saturados e aromáticos que existe na fase líquida, em reservas subterrâneas e que permanece na fase líquida quando se encontra em pressões atmosféricas, ao ser extraído para a superfície. A textura e a viscosidade dos óleos crus podem variar. Normalmente, os extraídos próximos à superfície tendem a ser mais viscosos quando comparados aos de reservas mais profundas. Na composição química dos óleos crus, podem-se encontrar, além de carbono e hidrogênio, traços de vanádio, níquel, enxofre, oxigênio, nitrogênio e outros elementos. Os elementos presentes estão relacionados com o tempo de formação, profundidade e localidade geológica.^{64,65} Por exemplo, a razão entre as concentrações de Ni e V pode ser utilizada como um traçador geológico da origem do óleo bruto.⁶⁶

O óleo cru em seu estado bruto quase não possui empregabilidade, o que remete ao seu refino para a obtenção de produtos mais aplicáveis. São realizadas diversas etapas físico-químicas de separação, onde se obtém no final de todo o processo diferentes frações do petróleo. Cada fração separada é

submetida a outros processos que geram derivados finais, os quais são produtos comercializáveis.⁶⁷ Os principais derivados do petróleo são: parafina, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo combustível, asfalto.⁶⁸

2.2.1.1

Elementos traço em petróleo e sua importância

A constituição principal do óleo cru é baseada em carbono e hidrogênio, entretanto outros elementos coexistem neste material. Alguns são constituintes naturais do petróleo e outros são introduzidos durante todo o seu processamento. Alguns desses elementos, mesmo que em concentrações traço, são de extrema importância, pois podem interferir no refino do petróleo e serem potenciais contaminantes do meio ambiente.⁶⁹

Alguns destes elementos são introduzidos em várias frações do petróleo por corrosão de tanques e equipamentos utilizados durante o processamento, pela armazenagem, transporte e uso de catalisadores, empregados no processo do petróleo bruto e suas frações. Os elementos mais voláteis, como As e Se, podem ser facilmente transferidos para as frações mais leves durante o processo de destilação.⁷⁰ Por sua vez, o cobre atua como catalisador, fornecendo os radicais livres que promovem a deterioração oxidativa de olefinas presentes na gasolina.⁷¹ Para algumas funções específicas, como antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, alguns elementos metálicos e metalóides são intencionalmente adicionados em pequenas quantidades nas frações de petróleo. Compostos de manganês, por exemplo, utilizados como agentes antidetonantes, são adicionados à gasolina, por serem menos tóxicos que os compostos de chumbo.

A presença de elementos traço em frações leves de petróleo é uma preocupação, desde que o mau desempenho dos combustíveis tem sido associado à presença de alguns desses elementos. Certas espécies metálicas e metalóides presentes em nafta, gasolina e querosene, mesmo em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, são responsáveis por catalisar reações oxidativas, que diminuem a estabilidade térmica de uma forma indesejada. Além disso, os níveis de concentração de elementos potencialmente tóxicos devem ser avaliados em gasolina e outros combustíveis fósseis, uma vez que esses elementos são liberados para a atmosfera, e são amplamente utilizados em usinas de energia, petróleo e automóveis.^{70,72} A estabilidade térmica do catalisador e a atividade

catalítica durante o craqueamento da nafta e da gasolina podem ser degradadas de forma indesejada, se traços de elementos, como Se, As e Sb, existirem nos materiais de partida.³⁴

Na natureza, o selênio é frequentemente associado ao enxofre, um componente comum do petróleo.⁷³ Óleos brutos que são produzidos a partir de formações geológicas que contém xisto marinho geralmente contêm altos níveis de selênio⁵⁷, assim como algumas cargas de petróleo que contêm grandes quantidades de material selenoferroso e, conseqüentemente, efluentes do processo de refino do petróleo.⁶⁷ Assim, com o crescente uso do petróleo e porque pequenas quantidades de selênio podem causar sérios efeitos ambientais, a determinação de selênio nesse tipo de matriz é cada vez mais pesquisada.⁷³

O arsênio pode ser encontrado em óleo bruto, variando suas concentrações dependendo da origem geográfica do petróleo. Pequenas quantidades de As encontradas em petróleo são prejudiciais aos atuais catalisadores de reforma.⁷⁴

Por todos os motivos expostos acima, é importante que a determinação desses elementos seja exata e com boa precisão. As análises desses materiais são um desafio, devido à complexidade de suas matrizes e as suas propriedades físico-químicas características, tais como alta volatilidade e/ou viscosidade, fazendo necessários cuidados especiais, tanto no processo de preparação e introdução da amostra, bem como na avaliação e correção dos variados tipos de interferências que potencialmente podem ocorrer.

2.2.1.2

Análises de elementos traços em óleo cru e combustíveis derivados do petróleo

Nos últimos anos, tem sido dada uma atenção maior aos elementos traço em óleo cru e produtos derivados do petróleo, devido ao interesse em rastrear e conhecer a geoquímica e origem de determinados elementos nessas matrizes, além de verificar possíveis impurezas. Informações sobre os elementos traço presentes e suas razões podem contribuir para resolver questões relacionadas com os processos de produção e de qualidade logística (armazenagem e transporte). Em particular, é possível detectar fenômenos de corrosão, resultado de uma possível contaminação dos produtos, a partir de resíduos de catalisadores, por alguns elementos traços, como Co, Ni, Pt, Rh, Cr, Cu e Ba.

Informações sobre As, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, S e V, também são importantes nos processos de craqueamento e refino do petróleo, pois alguns causam, além de corrosão, a perda de eficiência dos processos catalíticos. Estes elementos também podem ser liberados durante a combustão do produto final, sendo prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.⁷⁵

Walker e Merryfield⁷³ propuseram um método para analisar Se em amostras de óleo cru e alguns de seus derivados, em concentração igual ou superior a 10 ng g⁻¹, utilizando a geração de hidretos acoplada à absorção atômica. A amostra primeiramente foi oxidada através de um sistema de refluxo, na presença de ácido nítrico e perclórico. Na geração de hidreto, foi utilizado zinco metálico para a formação de hidrogênio livre em meio de ácidos nítrico e clorídrico.

Aucelio *et al.*,⁷⁶ determinaram Sb e Sn utilizando a técnica de análise sequencial de amostras de óleo lubrificante, em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). Utilizaram rutênio como modificador permanente, a fim de tornar possível a pirólise da matriz do óleo, em uma temperatura elevada, sem que houvesse perda significativa dos analitos de interesse. A micro-emulsão foi escolhida como preparo da amostra para a introdução no forno e a calibração com soluções aquosas. Foram obtidas boas recuperações de Sb (com base em amostras fortificadas) e Sn (baseado em materiais de referência certificados) e os limites de detecção estimados foram de 85 ng g⁻¹ e 190 ng g⁻¹, para Sn e Sb, respectivamente.

Aucelio e Curtius⁷⁰ estudaram um método para a determinação de Sb, As e Se em amostras de gasolina e querosene, utilizando ETAAS como técnica de análise. O objetivo foi alcançado através da boa sensibilidade e simplicidade do procedimento de calibração. Foram testados os modificadores químicos Ru permanente e solução de nitratos de Pd e Mg. Este último mostrou-se mais eficiente para a determinação de As e Se, enquanto que o modificador permanente de Ru foi o mais adequado para Sb. Também foram avaliados dois tipos de preparos de amostra por emulsão: o uso de Triton X-100 e o de 1-propanol. A emulsão com Triton X-100 foi mais eficiente e foi utilizada para o preparo das amostras e posterior determinação dos elementos de interesse. Boa sensibilidade foi conseguida, o que permitiu a determinação dos analitos em amostras de gasolina e querosene na ordem de µg L⁻¹. Os limites de detecção obtidos, com o uso do modificador específico escolhido para cada elemento de interesse, foram de 4 µg L⁻¹, 2 µg L⁻¹ e 3 µg L⁻¹ para Sb, As e Se, respectivamente. As recuperações, para as adições dos padrões referentes aos

analitos estudados nas amostras de interesse, também respeitando o modificador escolhido para cada analito, foram entre 94,1-102,6%.

Cassella *et al*⁷⁷ determinaram As e Sb em nafta por ETAAS. Eles estudaram dois tipos de surfactantes para o preparo das emulsões (Triton X-100 e Brij-35), assim como três tipos de modificadores (paládio, irídio e uma solução contendo irídio e tungstênio). Os resultados obtidos mostraram que o melhor agente emulsificante para a amostra de nafta e determinação de As e Sb foi o Triton X-100. A utilização do Ir como modificador permanente proporcionou melhor desempenho do que os clássicos Pd-Ir e W. Os limites de detecção para os elementos estudados, As e Sb, foram de 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As recuperações dos analitos adicionados em nafta, neste estudo, foram entre 94-101% para As e 97-105% para Sb.

Rebouças *et al*⁷⁸ determinaram arsênio em nafta e condensado de petróleo por ETAAS e avaliaram o uso de diferentes modificadores químicos. Foi feita uma otimização multivariada a fim de avaliar as melhores condições para cada modificador estudado. O lantânio foi escolhido como o melhor modificador a ser empregado, pois mostrou o menor limite de detecção e não apresentou nenhum efeito dos concomitantes geralmente presentes em matérias-primas petroquímicas. Os limites de detecção (LOD) para a determinação de As nas amostras de nafta e condensado de petróleo foram, respectivamente, 0,56 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,33 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dezoito amostras foram analisadas, as quais apresentaram concentrações de As entre 0,92 – 2,52 $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de nafta, e 1,75 – 3,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de condensado de petróleo.

Trindade *et al*⁸⁴, analisaram As em amostras de gasolina por espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG-AAS), visto que a determinação de vestígios de As na gasolina é importante para os processos de produção industrial. A otimização foi realizada através de um planejamento fatorial, que avaliou cinco fatores: vazão do agente redutor, vazão da amostra, vazão do ácido, concentração do agente redutor e concentração do ácido. A sensibilidade deste método (HG-AAS; Limite de quantificação (LOQ) de 0,02 mg L^{-1}) melhorou quando comparado à determinação por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS; LOQ de 0,08 mg L^{-1}).

Brandão *et al*⁷² propuseram um método para a determinação de As em diesel, gasolina e nafta em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, por GF-AAS. Neste trabalho, foram testados diferentes modificadores (Pd e Ir), em que o Pd mostrou melhor desempenho para o estudo proposto. Uma otimização multivariada foi empregada para a escolha das condições ótimas para o preparo da

microemulsão, bem como para o programa de temperatura do forno de grafite. As recuperações obtidas a partir de amostras em que se adicionou o analito estudado foram de 98, 99 e 103%, e os limites de detecção nas amostras originais foram de 1,8, 1,2 e 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para diesel, gasolina e nafta, respectivamente.

Cinosi *et al.*⁷⁹, determinaram Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rh, Sn, Sr, V e Zn em compostos orgânicos por reflexão total de fluorescência de raios-X (TXRF). O método desenvolvido apresentou limite de detecção abaixo de 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$ e na maioria dos casos, inferiores a 0,005 $\mu\text{g g}^{-1}$.

2.2.2 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, produzidos pela transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeias curtas, empregando catalisadores geralmente alcalinos, como mostra a Figura 1. Transesterificação é a reação de transformação de um éster carboxílico em outro, com a troca do grupo RO^- presente no éster dos reagentes, por outro grupo semelhante, proveniente de um álcool. Essa reação pode ou não requerer a presença de um catalisador e resulta em glicerina e uma mistura de monoalquil ésteres (biodiesel).⁶²

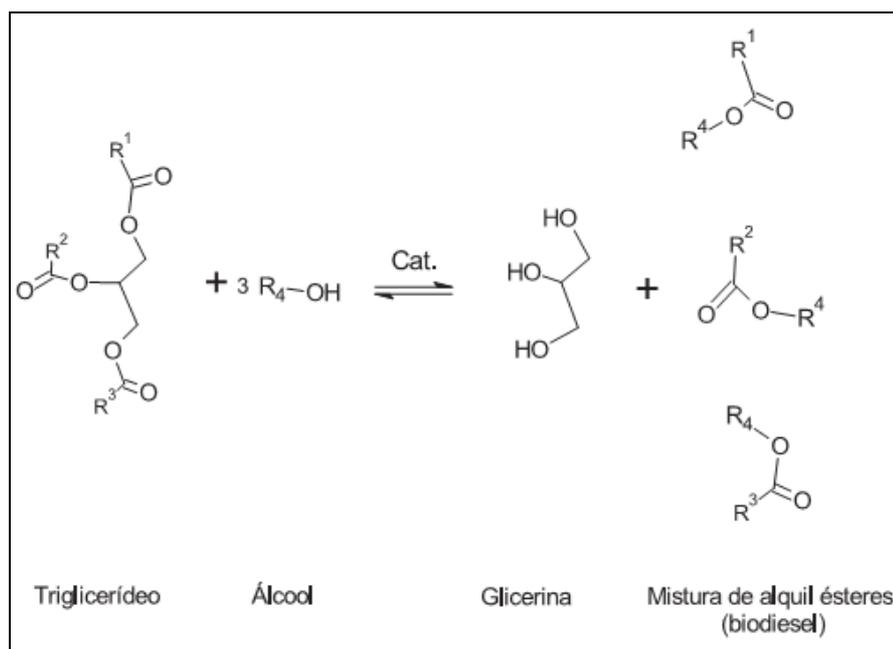


Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos⁶¹

A possibilidade de utilizar óleos vegetais como combustível tem sido reconhecida desde os primórdios dos motores a diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor com base na ignição por compressão: o motor a diesel. Naquele tempo não havia combustível específico para alimentar este motor, Rudolph Diesel usou óleo de amendoim e descreveu a possibilidade do motor a diesel ser alimentado por óleos vegetais.⁸⁰

Nos dias atuais, mais de 95% das matérias-primas para produção de biodiesel vem de óleos comestíveis, uma vez que são produzidos em várias regiões e as propriedades do biodiesel produzido a partir desses óleos são adequadas para a utilização como substituto do óleo diesel.² No Brasil, o óleo de soja é a fonte mais utilizada para a produção de biodiesel. No entanto, outras fontes, como girassol, amendoim, algodão, dendê, coco, e, principalmente, óleo de mamona, poderão ser utilizadas em um futuro próximo.⁸⁰ Essa possibilidade permite a exploração de matérias-primas diferentes em cada região, aproveitando a produção local e reduzindo os custos de transporte, além de trazer benefícios sociais com a geração de empregos em regiões mais carentes.

Obviamente, a combustão de biodiesel também lança na atmosfera gases do efeito estufa, material particulado não queimado e outros compostos nocivos, como metais tóxicos que podem existir na sua composição. No entanto, como esse combustível é produzido principalmente a partir de óleos vegetais, pode-se dizer que a grande vantagem do biodiesel em relação aos derivados de petróleo é que as plantas cultivadas para a produção do óleo captam CO₂ da atmosfera, resultando em uma quantidade emitida de gases do efeito estufa muito menor, considerando um balanço global. Por outro lado, alguns trabalhos têm relatado concentrações elementares menores no biodiesel do que no óleo diesel.^{81,82}

No óleo cru, a presença de elementos químicos vem mais da sua própria composição química e da rocha de origem do que de contaminações por contato com equipamentos. No biodiesel, porém, a presença de elementos pode ser proveniente tanto da matéria-prima (fosfatos presentes na composição dos óleos e gorduras), mas também, dos fertilizantes e pesticidas usados na lavoura que deu origem ao óleo, dos catalisadores empregados na síntese do biodiesel e de contato com equipamentos de produção e transporte.^{55,60,81}

Alguns padrões são estabelecidos a fim de manter o controle da qualidade do biodiesel, desta forma determinando teores máximos dos contaminantes que possam ser prejudiciais, em relação às emissões decorrentes da sua queima, assim como ao seu desempenho, integridade do motor, segurança do transporte e manuseio do biodiesel. Nos dias atuais, os padrões de qualidade americano e

da União Européia formam as normas mais conhecidas e utilizadas como referências ou base para outros padrões. A ASTM (*American Society of Testing and Materials*) elaborou um padrão de qualidade através da norma ASTM D6751 e o Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) através da norma EN 14214.⁶¹

Uma lei brasileira (lei 11097/05), estabelecida a partir da resolução ANP (Agência Nacional do Petróleo) 15/2006, obriga, desde janeiro de 2008, a adição de 2% de biodiesel ao diesel, devendo este valor ser aumentado para 5% até 2013. Essas expectativas vêm sendo antecipadas, pois o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através de sua Resolução nº 2/2008, instituiu a obrigatoriedade da adição de 3% de biodiesel ao diesel desde 1º de julho de 2009. Estas normas, além de diminuírem o uso de diesel mineral na matriz energética nacional, trazem benefícios à indústria nacional, pois incentivam a produção do biodiesel. Já a resolução que diz respeito aos critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro, formulada a partir das normas ASTM D6751 e EN 14214, controla os principais parâmetros que podem interferir na qualidade do biodiesel. Uma comparação resumida das normas brasileira, européia e americana é mostrada na Tabela 4.⁶¹

Tabela 4: Parâmetros controlados em biodiesel pelas normas brasileira (ANP 07/2008), européia (EN 14214) e americana (ASTM D6751).⁶¹

Característica	Unidade	Brasil	UE	EUA
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Límpido e isento				
Aspecto	---	de impurezas	---	---
Massa específica*	kg m ⁻³	850-900, a 20 °C	860-900, a 15 °C	---
Ponto de fulgor, mín*	°C	100	120	130
Enxofre total, máx*	mg kg ⁻¹	50	10	15
Sódio + Potássio, máx	mg kg ⁻¹	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx	mg kg ⁻¹	5	5	---
Fósforo, máx	mg kg ⁻¹	10	10	10
	%			
Teor de éster, mín	massa	96,5	96,5	---
	%			
Glicerina livre, máx	massa	0,02	0,02	0,02
	%			
Glicerina total, máx	massa	0,25	0,25	0,24
	%			
Metanol ou etanol, máx	massa	0,20	0,20	---
Estabilidade à oxidação				
a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg kg ⁻¹	500	500	500

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Então, as vantagens da utilização do biodiesel como combustível substituinte aos derivados do petróleo podem ser sintetizadas da seguinte forma:⁸³

- Diminuição de gases poluentes, quando comparado ao uso de diesel;
- Recurso renovável, ao contrário do petróleo que, devido à origem fóssil, é finito;
- Pode ser produzido a partir de rejeitos e subprodutos, como óleo de fritura e gordura animal;
- É considerado 100% natural e, portanto, biodegradável;
- Possui menores quantidades de enxofre;

- Pode ser utilizado em qualquer motor a diesel;
- Não necessita de alta tecnologia para sua fabricação.

2.2.2.1

Análises de elementos traços em biodiesel

A determinação de elementos traço em biodiesel é de grande importância, pois sua presença acima de certos níveis pode alterar algumas características desses produtos. Poucos trabalhos foram publicados em se tratando da análise de As, Sb e Se nessa matriz de interesse, no entanto, esses elementos podem estar presentes em biodiesel devido a absorção do solo pela planta, contaminação por fertilizantes e inseticidas ou podem ser incorporados durante os processos de produção e armazenamento.⁸⁴

Vieira e colaboradores⁸⁴ propuseram um procedimento para a determinação de As em óleos vegetais e biodiesel de diferentes origens por GFAAS. Para a estabilização da amostra foram utilizadas quantidades adequadas de ácido nítrico e propanol, o paládio foi utilizado como modificador químico. Como nenhum material de referência certificado adequado estava disponível, a precisão foi avaliada por testes de recuperação. As recuperações variaram entre 95 a 110% e o limite de detecção na amostra original foi de 0,3 mg kg⁻¹.

Como não existem muitos trabalhos publicados sobre a determinação de elementos formadores de hidreto em biodiesel e considerando a sua importância no cenário ambiental, é interessante estudar a análise destas matrizes, a fim de realizar um único procedimento que permita a determinação multielementar de As, Se e Sb.

2.3 Técnicas de Análise

2.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Muitas técnicas analíticas de quantificação elementar, como absorção atômica, por exemplo, possuem a desvantagem da determinação de apenas um elemento por análise, o que de certa forma é inconveniente porque os elementos nunca ocorrem isoladamente, além de representar um maior tempo de análise quando outros elementos também são de interesse. Esta implicação é superada quando se emprega ICP OES, visto que essa técnica é multielementar e ainda apresenta sensibilidade adequada para a maioria dos propósitos.⁸⁵

A espectrometria de emissão óptica consiste em converter os componentes da amostra em átomos ou íons livres e, em seguida, excitar seus elétrons para estados eletrônicos mais energéticos. Quando os elétrons das diferentes espécies presentes retornam ao estado fundamental, essas transições eletrônicas liberam energia na forma de radiação, produzindo linhas espectrais em uma larga faixa de comprimentos de onda, principalmente nas regiões do ultravioleta e visível, que são úteis na análise elementar qualitativa e quantitativa.

O funcionamento de um espectrômetro de emissão consiste, primeiramente, em produzir o plasma em um gás pouco reativo, normalmente argônio.⁸⁶ O plasma é gerado em uma tocha de quartzo que possui três tubos concêntricos. Esta é localizada dentro de uma bobina de indução, como mostra a Figura 2, a qual é ligada a um gerador de radiofrequência (RF). Normalmente, a bobina de indução possui três voltas de um tubo de cobre oco e é refrigerada com água ou argônio. As linhas do campo magnético induzido ficam distribuídas axialmente ao longo da tocha. No tubo mais externo da tocha, é introduzido o gás responsável pela sustentação do plasma, o qual é propagado tangencialmente em torno da parede do tubo. Isto resulta em um isolamento térmico entre os tubos, o que resfria as paredes internas do tubo central. Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, o qual atribui o melhor formato para o plasma, mantendo-o na extremidade da tocha. O tubo mais interno, também conhecido como tubo injetor, permite a entrada do aerossol da amostra, por arraste. Uma descarga elétrica do tipo Tesla, na região de entrada do

argônio do plasma, produz elétrons livres no argônio, provocando as primeiras ionizações do argônio. Estes elétrons são acelerados pelo campo magnético gerado pela bobina de indução, os quais adquirem elevadas energias cinéticas. Ao colidirem com outros átomos de argônio transferem sua energia, propagando sua ionização. Essa ionização colisional do gás argônio continua em uma reação em cadeia, quebrando o gás em um plasma constituído por átomos de argônio, elétrons e íons de argônio, formando o que é conhecido como um Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). Nesse caso, os processos de ionização e excitação dos analitos são realizados pela transferência de energia por colisões com os íons de argônio formados.⁸⁶⁻⁸⁸

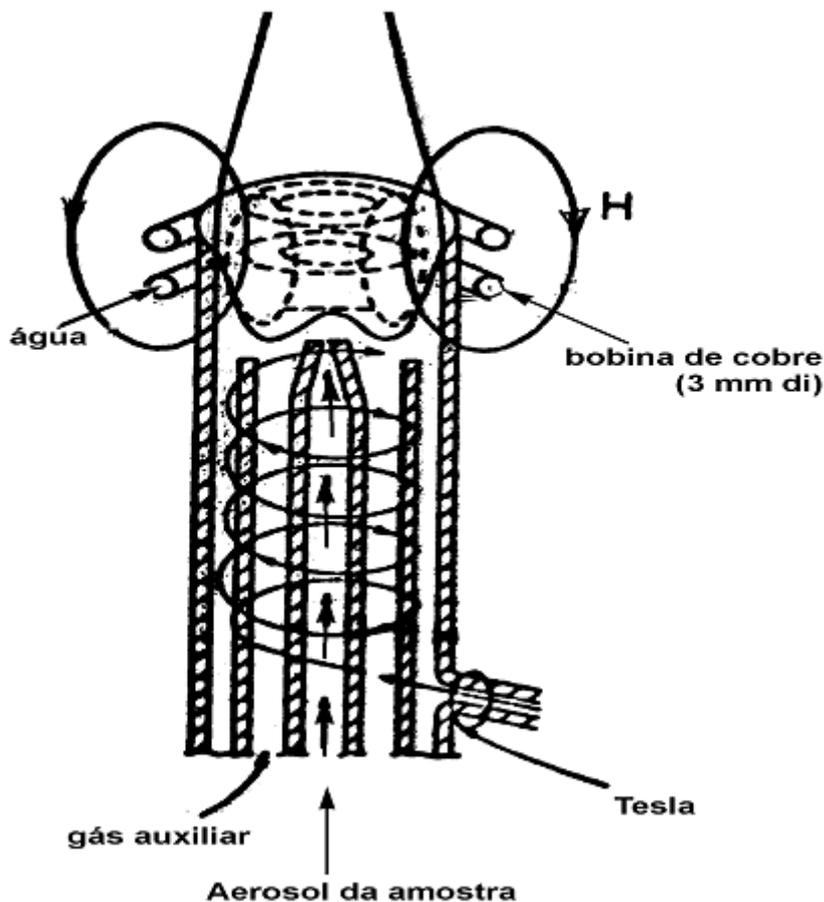


Figura 2: Esquema de uma Tocha de ICP na qual se forma o plasma⁸⁶

O tipo de gás empregado para a formação do plasma, assim como sua vazão, pode alterar a forma do plasma. O plasma de argônio apresenta um formato comprido e semi-difuso, que requer menos energia para sua ionização (500 Kcal/mol) do que um plasma de nitrogênio, por exemplo, que necessita

elevada energia para dissociação de suas moléculas e posterior ionização (1000 Kcal/mol). Essa vantagem apresentada pelo argônio e seu elevado potencial de ionização (15 eV) favorecem a ionização dos outros elementos, justificando o emprego deste gás para a formação do plasma.⁸⁹

O plasma pode ser configurado, em se tratando da angulação do feixe de radiação, em dois tipos: radial e axial. Quando a radiação é focalizada perpendicularmente em relação ao canal central do plasma, diz-se que a vista é radial. Este tipo de configuração é usualmente empregado quando se deseja trabalhar com amostras que apresentam matrizes complexas. Já na vista axial o plasma é focado ao longo do seu canal central. Há uma melhoria na eficiência da focalização da radiação quando se emprega a vista axial, pois se aumenta a quantidade de radiação que atinge a fenda de entrada do policromador. Com isso, há um ganho na sensibilidade da técnica, melhorando os LODs. Sendo assim, a vista axial é a mais utilizada quando elementos traços são analisados. Entretanto, como nesse tipo de configuração do plasma todo o canal central é focalizado, os efeitos de matriz causados por processos de recombinação, que ocorrem nas zonas mais frias do plasma, e pela presença de elementos facilmente ionizáveis, são incorporados pelo sistema de observação. Alguns estudos foram feitos a fim de minimizar tais impactos sofridos pela vista axial e melhorar a robustez do plasma, como o aumento da potência, modificações no *desing* da tocha, aumento do injetor e uso de padrão interno.⁹⁰⁻⁹²

A introdução da amostra líquida no ICP é realizada, normalmente, por um sistema de nebulização pneumático que, através de um fluxo de argônio de nebulização forma um aerossol da solução bombeada e o transporta para o centro do plasma.

A alta temperatura do plasma possibilita, primeiramente, a remoção do solvente através da evaporação, normalmente deixando a amostra na forma de partículas sólidas. Em seguida, ocorre a volatilização das partículas sólidas, decomposição e atomização. Os átomos formados colidem com elétrons e íons de argônio, podendo ser excitados e ionizados. A colisão desses íons com elétrons e íons de argônio promove a excitação também dos íons, resultando em um ambiente composto por átomos e íons, excitados ou não, de argônio, dos componentes da amostra, solventes e da própria atmosfera e também por elétrons. No processo de excitação, elétrons dos átomos e íons recebem energia das colisões, passando para níveis energéticos mais altos. Esses elétrons excitados, ao retornarem aos seus estados fundamentais, liberam energia na forma de emissão de radiação eletromagnética. Cada elemento possui um

determinado espectro de emissão com comprimentos de onda específicos de átomos e de íons e a intensidade de cada linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do analito de interesse.

A radiação emitida pelas espécies presentes no plasma atravessa uma fenda de entrada e incide em um monocromador ou policromador, que compõe o sistema óptico do equipamento, cuja função é dispersar a radiação, separando-a nos seus comprimentos de onda e selecionando as radiações de interesse, que são transmitidas para um detector para que possam ser mensuradas. Um típico exemplo de como essa propagação de radiação ocorre é esquematizado na Figura 3.⁸⁷

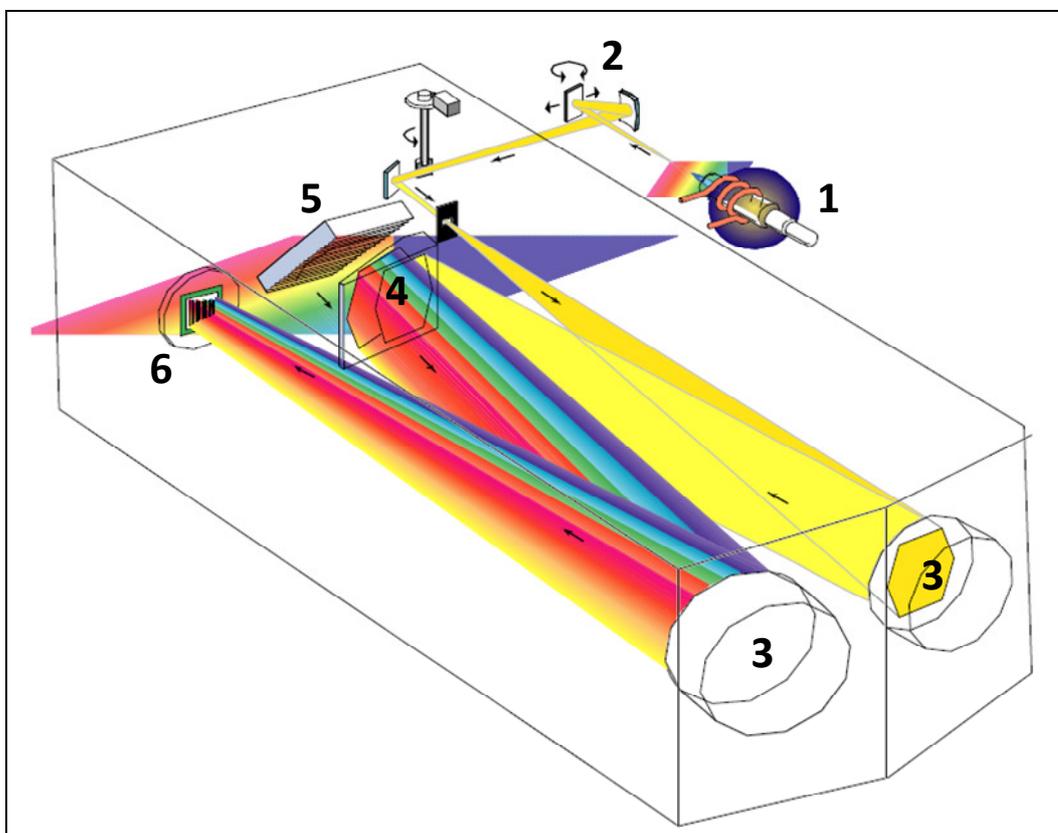


Figura 3: Esquema de um equipamento de ICP OES com monocromador tipo Echelle. 1. Plasma Indutivamente Acoplado; 2. Espelhos; 3. Espelhos Colimadores; 4. Prisma; 5. Rede de difração Echelle; 6. Detector de estado sólido (CCD).⁹³

O plasma como fonte de íons tem mostrado ótimos resultados, devido a sua alta estabilidade e baixo ruído, quando operado em condições apropriadas.

Os limites de detecção também são comparáveis ou melhores que os de outros métodos espectroscópicos, como absorção atômica.^{94,95}

2.3.1.1 Interferências em ICP OES

Uma interferência é o efeito que faz com que o elemento determinado sofra variações de comportamento diferentes na amostra e nas soluções de calibração. Deve-se ter cautela quando se deseja quantificar um determinado elemento por ICP OES, porque interferências podem gerar resultado positivo de concentração do analito mesmo na sua ausência ou resultado errôneo em relação ao real do mesmo.⁹⁴ As interferências podem ser classificadas como espectrais e não espectrais.

2.3.1.1.1 Interferências espectrais

As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral de linhas emitidas por outros elementos presentes na amostra sobre a linha de emissão do analito.⁸⁶ Isso implica em um erro na leitura do analito de interesse, pois o valor da intensidade medida será maior, resultando em uma concentração aparente acima da que realmente apresenta.⁹⁶ Algumas exemplos deste tipo são: a sobreposição total das linhas do Co (II) em 228,616 nm e do Ti (II) em 228,618, a sobreposição parcial da linha do Al (220,467 nm) na linha do Pb (220,353 nm) e a radiação de fundo (*Background* ou BG) sobre a linha do Au (I) (197,819), causada pela recombinação das linhas de emissão do Al.⁹⁷

Esse tipo de interferência está diretamente ligado à resolução do monocromador utilizado no espectrômetro e, quanto melhor for esta resolução, menor será a possibilidade de interferência espectral.⁹⁷ Estas são mais fáceis de serem identificadas e o próprio equipamento responde a esse tipo de interferência, pois linhas alternativas que não sofrem interferências podem ser selecionadas. Se a interferência afetar somente o fundo, pode-se fazer correção de fundo ou ainda separar o elemento de interesse do restante da matriz.⁸⁶

Se o aerossol produzido de uma solução orgânica é introduzido no plasma, formam-se algumas moléculas estáveis, por exemplo, C₂, CN e grafite elementar C(s). O grafite comporta-se como um corpo negro e irradia em toda faixa espectral do UV-visível, provocando um aumento do fundo contínuo. Em

algumas faixas espectrais estreitas, o fundo também é fortemente aumentado pela emissão de moléculas que se comportam como quase-contínuo. A maior intensidade de fundo resulta em um aumento nos limites de detecção, reduzindo assim, a faixa linear de trabalho.⁹⁸ Interferências espectrais também podem ser observadas nas regiões características das linhas moleculares dessas espécies.

Quando a concentração do analito está próxima ao limite de detecção, a interferência causada pela radiação de fundo torna-se bastante relevante. Este problema é ainda mais crítico em análises de elementos traços, tais como As, Hg, Pb, Sb e Se⁸⁹. Santos e Oliveira⁹⁹ verificaram tais implicações quando determinaram As e Se em amostra de café solúvel por ICP OES, através de um sistema de nebulização convencional. Foi observada formação de radiação de fundo nas determinações de As e Se e os picos gerados para estes analitos não foram bem definidos, devido à instabilidade do sinal de intensidade próxima a do branco. Nesse caso, uma alternativa viável para a leitura dos elementos de interesse seria a separação destes analitos da matriz da amostra, como por exemplo, pela técnica de geração de vapor.^{97,99}

2.3.1.1.2 **Interferências não espectrais**

As interferências não espectrais podem estar relacionadas às propriedades físico-químicas da amostra e à ionização de outros elementos concomitantes na matriz, podendo ocasionar supressão ou aumento do sinal do elemento de interesse.⁹⁷

Variações nas propriedades físico-químicas da amostra, como viscosidade, densidade e tensão superficial, em relação às soluções de calibração, afetam diretamente o transporte e a nebulização das soluções e, conseqüentemente, a repetitividade e a exatidão da análise.⁸⁶ O excesso de sólidos dissolvidos na amostra também pode afetar o transporte, podendo causar o entupimento de mangueiras e do nebulizador propriamente dito.

As interferências de ionização podem acontecer quando grande quantidade relativa de elementos mais facilmente ionizáveis que o analito está presente na amostra. Estes elementos cedem com mais facilidade o seu último elétron, o que gera íons e elétrons livres. Como há um aumento na quantidade de elétrons livres, o equilíbrio de ionização (Equação 1) do elemento de interesse é deslocado para o sentido da formação de átomos.⁸⁶



Uma alternativa para minimizar interferências não espectrais é a diluição da amostra. Entretanto, esse procedimento implica também na diluição do analito, nem sempre podendo ser empregado satisfatoriamente.¹⁰⁰ Também pode-se empregar a adição de padrão interno como meio de minimizar possíveis erros causados por esse tipo de interferência. Um padrão interno é uma espécie de referência semelhante ao analito, com características físico-químicas similares, que normalmente não está presente na amostra e que deve ser adicionado a todas as amostras, padrões e brancos. O ideal é que a concentração do padrão interno adicionado seja calculada de forma a gerar sinal semelhante ao do analito. A resposta obtida não é aquela do próprio analito, mas sim a razão das intensidades medidas na linha espectral do elemento de interesse e na linha de emissão escolhida para o padrão interno.

Uma alternativa à calibração com padrão interno é o preparo das soluções de calibração simulando a matriz da amostra (*matrix matching*). Essa estratégia é feita para aproximar as propriedades físico-químicas das soluções de calibração às das amostras, oferecendo maior rapidez à análise de rotina do que a calibração com padrão interno, quando se tem um número muito elevado de amostras.

Outro método que pode ser empregado com o mesmo intuito é a calibração por adição do analito. Em geral, utiliza-se esse mecanismo quando o uso do padrão interno não é suficiente para corrigir as interferências e é difícil ou impossível reproduzir ou simular a amostra. Nesse caso, uma quantidade conhecida da solução padrão que contém o analito é adicionada à amostra, e a mesma é analisada antes e depois da adição do padrão. As medidas obtidas são utilizadas para calcular a concentração desconhecida, admitindo-se uma relação linear entre as respostas e a concentração do analito.⁸⁸

2.3.1.2 Introdução de amostras no plasma

Para introdução direta de amostras orgânicas em ICP OES, normalmente empregam-se pré-tratamentos das amostras ou acessórios para introdução das mesmas, com a finalidade de diminuir a carga orgânica introduzida, que

desestabiliza o plasma, diminui a energia disponível para ionização e excitação dos analitos e aumenta o sinal de emissão de fundo. A adição de oxigênio no plasma é um procedimento comumente empregado para minimizar os problemas decorrentes da introdução direta de orgânicos, auxiliando a conversão dos compostos de carbono em CO e CO₂.¹⁰¹ Mesmo assim, os problemas provocados por compostos orgânicos no plasma costumam afetar diretamente a sensibilidade do método. Logo, se faz necessária a viabilização do uso de procedimentos de calibração que possibilitem uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra, resultando em exatidão e precisão.¹⁰²

2.3.2 Geração química de vapor

Os sistemas tradicionais de introdução de amostras, os quais são amplamente utilizados nas técnicas analíticas espectrométricas, normalmente empregam nebulizadores pneumáticos convencionais para a formação do aerossol líquido. A maior parte da solução introduzida por esses dispositivos é descartada, menos de 10% é efetivamente introduzida e convertida em aerossol útil.^{103,104}

Além desse empecilho na introdução da amostra, alguns elementos como arsênio e selênio, são normalmente encontrados em pequenas concentrações na maioria das amostras, sofrem algum tipo de interferência na maioria das técnicas analíticas e têm uma ionização relativamente baixa nas técnicas com plasma de argônio. Sendo assim, as determinações diretas utilizando sistemas de introdução de amostras com nebulizadores pneumáticos se tornam inadequadas para tais elementos porque os limites de detecção obtidos são relativamente elevados.¹⁰⁵

Uma solução para esse problema é reduzir as interferências ocasionadas pelos componentes da matriz,^{102,106} através do emprego da geração de vapor. Nessa técnica, o analito é transformado em um composto volátil e, em seguida, transportado para o espectrômetro, onde será convertido à forma analítica apropriada e quantificado. As técnicas mais antigas e mais difundidas de geração de vapor são a geração de hidretos e a geração de vapor frio. Na primeira, elementos formadores de hidretos são convertidos aos seus hidretos voláteis em um meio ácido, normalmente clorídrico, pela reação com borohidreto de sódio, que é o agente redutor mais empregado. Através deste processo, é

possível a determinação rotineira dos elementos As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn e Te. Já a técnica de geração de vapor frio é usada exclusivamente para Hg, que na forma metálica já apresenta alta volatilidade à temperatura ambiente.

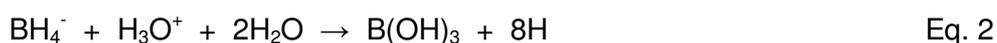
Segundo Takase,¹⁰⁴ dois trabalhos podem ser considerados precursores da técnica de geração de vapor: no primeiro, Hatch e Ott¹⁰⁷ iniciaram estudos sobre a técnica de vapor frio. Nesse trabalho, o íon mercúrio presente na amostra foi reduzido a mercúrio elementar e carregado por ar, N₂ ou Ar para uma célula de absorção. O segundo trabalho é o de Holak¹⁰⁸, no qual o arsênio foi reduzido a arsina (AsH₃) pela reação do Zn metálico com a solução da amostra acidificada com HCl, e a arsina formada, coletada em uma armadilha (tubo em U) resfriada em nitrogênio líquido. Com o término da reação, o tubo em U era retirado do nitrogênio líquido, retornando à temperatura ambiente. A arsina, concentrada dessa maneira, era transportada por um fluxo de nitrogênio diretamente para uma chama de ar/acetileno no espectrômetro de absorção atômica (AAS). A resultante melhora na sensibilidade é justificada pela maior eficiência de transporte do analito, em comparação com a nebulização pneumática.

Os hidretos eram formados em meio ácido na presença de um agente redutor, o qual pode ser um metal ou um reagente específico. Nos primeiros trabalhos de geração química de vapor utilizavam-se sistemas de redução metal/ácido, como Zn, Al ou Mg em meio de ácido clorídrico. Esses sistemas de redução, apesar de melhorarem o sinal do analito, estavam associados a algumas limitações que podem restringir a aplicação da técnica: apenas poucos hidretos voláteis são possíveis de serem gerados; demora na formação do hidreto; problemas de reprodutibilidade e brancos elevados por contaminações no metal redutor.^{104,109}

Algumas destas limitações foram minimizadas por Braman¹¹⁰ que utilizou soluções redutoras de tetrahidroborato de sódio (NaBH₄), estabilizadas em meio alcalino, para a determinação de arsênio e antimônio. Os derivados de arsênio e antimônio eram convertidos a AsH₃ e SbH₃, respectivamente, e purgados da solução por hélio, sendo carregados para um tubo dessecante com CaSO₄, e por fim, a emissão era medida através de um detector de descarga de corrente contínua. Alguns estudos mostraram que os elementos Cu, Au, Ag e Zn também podem ser determinados por HG-AAS. Pesquisas estão sendo realizados para incluir a determinação dos elementos P, Tl, In e Cd.¹⁰⁴

Há ainda hoje discussão sobre o mecanismo da reação de formação dos hidretos. As duas hipóteses a respeito desse mecanismo são classificadas como: “hidrogênio nascente” e “hidrogênio não nascente”.

A hipótese do “hidrogênio nascente” é fundamentada na suposição de que os hidretos dos analitos de interesse são formados a partir do hidrogênio atômico ou hidrogênio nascente.¹¹¹ Esse mecanismo foi proposto pela primeira vez por Robbins e Caruso (Equação 2).¹¹²



De maneira semelhante, a formação do hidrogênio nascente também foi proposta para o sistema de redução ácido/metálico, como por exemplo, Zn/H₃O⁺ (Equação 3):



Sendo assim, o hidrogênio nascente formado pelas reações acima era considerado o agente efetivo formador do hidreto (Equação 4):



Onde, M é o analito, m o seu número de oxidação e n o número de coordenação do hidreto.¹¹³

Estudos mais recentes têm contestado o mecanismo do “hidrogênio nascente”, sugerindo a formação de hidreto a partir de intermediários gerados na hidrólise do NaBH₄. O mecanismo proposto dessa maneira é conhecido como “hidrogênio não nascente”. Ainda não existe um consenso entre a comunidade científica para o real mecanismo desse processo.^{111,114}

Independente disso, o uso do NaBH₄ para a geração química de vapor traz uma série de vantagens em relação aos redutores metálicos, como:

- A possibilidade de seu emprego em solução, o que facilita a ocorrência das reações.⁵²

- A utilização para a geração dos hidretos de As (AsH₃), Bi (BiH₃), Ge (GeH₄), Pb (PbH₄), Sb (SbH₃), Se (SeH₂), Sn (SnH₄) e Te (TeH₂) e para redução do Hg à espécie atômica.

- A possibilidade da sua utilização na geração de hidretos de Ag, Au, Cu e Zn (atualmente).¹⁰⁴

Porém, o NaBH₄ também apresenta desvantagens, tais como, interferências por impurezas, dependência do pH da reação, instabilidade em

solução (o que requer seu preparo diariamente), além de ser um reagente caro (em altos teores de purezas).^{115,116}

Desde a década de 90, alguns autores vêm buscando alternativas ao uso do NaBH_4 para a VG, entre as quais podemos destacar a geração eletroquímica de vapor,^{115,116} reações de alquilação e arilação¹⁰⁴ e, mais recentemente, a geração fotoquímica de vapor com irradiação por UV.¹¹⁷

2.3.2.1

Sistemas de introdução para análise por geração de vapor

O hidreto pode ser formado e transportado para o equipamento de medição por três formas distintas: através do sistema em batelada, por fluxo contínuo (CF) ou por injeção em fluxo (FI).

O sistema de fluxo contínuo produz um fluxo constante dos produtos formados, onde uma bomba peristáltica transporta as soluções de amostra e reagentes continuamente em mangueiras até um ponto onde há a junção dos dois fluxos, podendo ser uma bobina de reação. Em seguida, os reagentes são conduzidos a um separador gás-líquido e por fim, as espécies gasosas são transportadas para o plasma, através de um fluxo de gás inerte (argônio ou nitrogênio).⁹⁶

Já no sistema em batelada, volumes fixos de amostra (normalmente, de 1 a 50 mL, dependendo do frasco reator) e de reagente redutor são introduzidos manualmente em um frasco reator e as espécies químicas voláteis são carregadas por um gás inerte para o equipamento de análise.⁹⁶

No sistema de injeção em fluxo, uma solução carreadora é bombeada continuamente para o separador gás-líquido e um pequeno volume da amostra (100 a 1000 μL) é introduzido neste carreador, no qual também é introduzida a solução redutora. Os hidretos formados são carregados até o equipamento por um fluxo de gás inerte, produzindo um sinal transiente.⁹⁶

O sistema mais utilizado para a geração e introdução de hidretos em ICP OES é o CF, pois o fluxo contínuo dos produtos formados possibilita a estabilização do sinal, tanto do fundo, quanto do analito.⁹⁶ Entretanto, dependendo do volume disponível da amostra pode-se priorizar os outros sistemas, em se tratando de volumes pequenos, o sistema de injeção em fluxo pode ser empregado.

2.3.2.2

Parâmetros físico-químicos para a geração de hidreto

Sabe-se que a concentração dos reagentes empregados na geração de vapor possui grande influência na eficiência e na estabilidade das reações envolvidas.⁵² Além desse parâmetro, o estado de oxidação dos analitos,¹¹⁸ as velocidades com que reagentes e amostra são adicionados, a vazão do argônio que transporta o hidreto ao plasma¹¹⁹ e a temperatura¹²⁰ são variáveis que também influenciam na eficiência da geração dos hidretos.

O ácido mais empregado para a formação do hidreto é o HCl, embora H₂SO₄ e HNO₃ também tenham sido empregados.^{96,121} O meio ácido é fundamental para a formação do hidreto e as concentrações utilizadas podem variar, dependendo do analito ou grupo de analitos em questão.

Nos trabalhos atuais, o NaBH₄ é o redutor mais empregado para a técnica da geração de vapor, independente do sistema utilizado para a detecção.¹⁰⁴ Normalmente, a concentração empregada de NaBH₄ deve ser otimizada, de acordo com o analito de interesse, a amostra a ser analisada e o equipamento para medição. Alguns trabalhos relatam o uso de várias concentrações de NaBH₄, variando de 0,5 a 10% m/v, para sistemas em batelada, ou 0,3 a 1% m/v, para sistemas em fluxo. Essas soluções são estabilizadas em KOH ou NaOH em concentrações relatadas entre 0,1 e 2,0% m/v.

2.3.3

Geração química de vapor hifenada ao ICP OES

Em geral, a introdução da amostra em equipamentos com fonte de plasma é realizada através de nebulizadores pneumáticos. Quando a geração de vapor (VG) é combinada a ICP OES, aumenta-se a sensibilidade da técnica, pois há uma melhoria na eficiência do transporte do analito na forma de hidreto e na eficiência da atomização e excitação dos elementos que formam o hidreto, porque a eliminação prévia da matriz da amostra diminui o consumo de energia envolvida nos processos de dessolvatação e vaporização das espécies.⁵²

Thompson *et al.*^{122,123} descreveram as primeiras aplicações da técnica de geração de vapor acoplada ao ICP OES em 1978. Nesses trabalhos, As, Sb, Se, Bi e Te foram determinados simultaneamente em soluções aquosas, sendo os hidretos continuamente gerados pela reação dos analitos com o NaBH₄,

separados do restante da matriz através de uma câmara de separação e, em seguida, introduzidos no plasma. Os limites de detecção encontrados foram melhores em pelo menos uma ordem de magnitude, em comparação ao sistema tradicional de introdução de amostras por nebulização. Entretanto, eles tiveram problemas com a extinção do plasma, que foi atribuída à introdução dos subprodutos (H_2 e H_2O) da reação. Para minimizar tais empecilhos, realizaram estudos aumentando a potência do plasma, para melhorar a eficiência de decomposição das espécies formadas.

A VG acoplada ao ICP OES pode ser descrita em três passos sucessivos:

1. O hidreto, ou outra espécie volátil é gerado pela redução dos analitos a partir do $NaBH_4$;
2. As espécies químicas voláteis são transportadas por um gás carreador para o plasma;
3. As espécies voláteis são decompostas no plasma.

As principais vantagens da VG hifenada ao ICP OES são:^{119,124}

- Separação prévia dos analitos da matriz da amostra e do solvente, o que permite a eliminação de interferências espectrais e a pré-concentração dos analitos;
- Alta eficiência no transporte do analito ao plasma;
- Menores LODs;
- Possibilidade de estudos de especiação;
- Determinação simultânea dos analitos, comparada às técnicas monoelementares.

Em contrapartida, a técnica ainda encontra algumas limitações, como a susceptibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução, que podem impedir ou diminuir a eficiência de formação das espécies voláteis, a susceptibilidade da cinética da reação de formação dos hidretos às propriedades físicas da solução, tais como viscosidade e densidade, e a dificuldade da determinação simultânea, devida aos diferentes estados de oxidação e/ou formas do analito e às diferentes condições de redução, como pH e concentrações dos reagentes, que podem ser diferentes para cada analito.^{119,124}

2.3.3.1 Interferências em geração química de vapor

A geração química de vapor é um método que minimiza possíveis interferências, pois o analito é separado do restante da matriz. Todavia, elas podem ser encontradas e classificadas como:¹⁰³

- Interferências na fase condensada, que estão relacionadas à reação de geração e liberação do vapor da solução;
- Interferências na fase gasosa, devidas ao transporte do vapor;
- Interferências espectrais, relativas à resolução da técnica de quantificação.

2.3.3.1.1 Interferências na fase condensada

As interferências na fase condensada podem ocorrer durante a formação do hidreto ou em sua liberação da solução, ocasionadas por variações na cinética de formação e/ou diminuição na eficiência de formação do hidreto e na velocidade de saída do hidreto da solução.^{104,125,126}

Efeitos depreciativos sobre a eficiência da VG são observados principalmente pela presença de metais nobres e de transição. Durante os instantes iniciais da mistura entre o NaBH_4 e amostra (70-80 s), a substância interferente pode concorrer com o analito para a redução, podendo ocorrer a carência do NaBH_4 para a reação do elemento de interesse.¹²⁷ Sendo assim, a supressão do sinal do analito pode ser mais severa na presença de elementos interferentes que reagem mais rapidamente. Essa concorrência pela redução deve diminuir ou atrasar a geração do hidreto, embora não iniba sua formação, porém como não é um fenômeno constante que possa ser compensado, para a correta integração do sinal do analito, deve-se eliminar as interferências.¹²⁵

Em se tratando de interferências na fase condensada, relacionada à cinética de redução, sabe-se, por exemplo, que As, Sb e Se podem existir, em solução, em dois estados de oxidação: As(III) /As(V); Sb(III) / Sb(V) e Se(IV) / Se(VI), e que os estados de oxidação mais altos apresentam velocidade de redução mais lenta ou nem formam hidretos. Em relação ao grupo 15 da tabela periódica (As, Sb e Bi), o estado +5 leva a sinais menores que o estado +3. Já para o grupo 16 (Se e Te), o estado +6 não leva a sinal perceptível, sendo de extrema importância proceder à redução prévia ao estado de oxidação +4, antes

da determinação. Mesmo para o grupo 15 (As e Sb), a redução prévia tem sido utilizada, sendo os pré-redutores mais comuns o KI, o NaI, o KBr e misturas de KI e ácido ascórbico.¹⁰⁴

Pohl e Zyrnicki¹²⁸ investigaram a influência de Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) e Ni(II) nas respostas analíticas para os elementos As, Bi, Sb, Se e Sn, empregaram a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado por geração de hidretos (HG-ICP OES) com um sistema de fluxo contínuo e um separador gás-líquido. Os resultados mostraram que os íon estudados foram intreferentes significantes para a análise simultânea dos analitos, em que o Ni(II) mostrou ser o interferente mais significante, pois reduziu drasticamente os sinais dos elementos As, Bi, Sb, Se e Sn.

Os elementos formadores de hidretos também podem ser encontrados ligados a diferentes radicais orgânicos, seja em amostras ambientais ou biológicas. Como estas diferentes formas podem apresentar distintas cinéticas de redução, é conveniente liberar o analito destes radicais para que assim possa ser feita sua redução e adequada quantificação. Para isso, a digestão da amostra é um procedimento comumente realizado, especialmente por procedimentos que utilizam aquecimento assistido por microondas. Entretanto, ácidos inorgânicos oxidantes, como HNO₃ e H₂SO₄, empregados na abertura de amostras, podem diminuir o sinal do elemento de interesse, o que remete à necessidade da sua eliminação antes da redução. Também são observados os efeitos supressores de HF e de quantidades excessivas de HCl.¹⁰⁴

Outra possibilidade de interferência na fase condensada pode acontecer especificamente em sistema em batelada, no qual volumes diferentes de solução no frasco de reação geram sinais não proporcionais. Além disso, a formação de espuma em determinadas amostras também representa um problema, pois pode afetar a cinética de liberação dos hidretos da solução e, conseqüentemente, o sinal gerado. Esse problema pode ser contornado com o uso de anti-espumantes, como alcoóis de cadeia carbônica longa ou substâncias à base de silicone.¹⁰⁴

Interferências na formação dos hidretos, ainda na fase condensada, também podem ocorrer quando elementos concomitantes da amostra, que são facilmente reduzidos pelo NaBH₄, como Ag, Au, Cu e Ni, competem com a formação do hidreto do analito, o que ocasiona uma supressão do sinal do mesmo.^{104,126}

2.3.3.1.2 Interferências na fase gasosa

Interferências na fase gasosa são causadas por um interferente na forma volátil ou na forma de *spray*¹²⁵ e podem ocorrer no volume morto do frasco de reação ou no processo de transporte. Podem se manifestar imediatamente (se observada simultaneamente com a geração do hidreto do analito) ou por um efeito de memória (se persistir após cessar a geração do analito). Interferem na cinética de transporte do hidreto, ocasionando atraso e/ou afetando a eficiência de seu transporte, gerando perdas.¹⁰⁴

As principais fontes de interferências na fase gasosa são geradas por hidretos formados por outras espécies voláteis de elementos de transição, os quais são transportados em forma de aerossol pelo gás carreador. Estas espécies interferem na produção dos radicais livres de hidrogênio ou concorrem com o analito por esses H-livres. Além disso, estes interferentes podem acelerar a recombinação dos átomos do analito, o que resulta em espécies poliatômicas.

2.3.3.1.3 Interferências espectrais

A interferência espectral ocorre quando o detector interpreta o sinal do interferente como se fosse o do analito.¹⁰⁴ Essa interferência, típica da detecção da emissão atômica, pode ser ocasionada por diferentes elementos presentes na amostra, que emitam radiação com o mesmo comprimento de onda que o analito, havendo assim, uma superposição espectral entre linhas emitidas por esses elementos.^{86,104} Como na geração química de vapor, a matriz é separada do elemento de interesse, esse tipo de interferência é bastante minimizado, só podendo ocorrer entre elementos na fase vapor, ou seja, somente entre elementos geradores de hidretos.¹⁰⁴ Quando esta técnica é associada ao ICP OES, a possibilidade de interferência espectral é ainda menor, pois além de eliminar a matriz e poucos elementos serem capazes de formar hidretos, podem-se selecionar linhas distintas para a detecção dos analitos de interesse.

Entretanto, deve-se ter um cuidado quando elementos como Cd, Co, Ag, Au, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pd, Pt, Rh, Ti e Zn, estiverem presentes na amostra, pois estes elementos são voláteis nas condições de reação de geração de vapor. Pohl e Zyrnicki¹²⁸ observaram que o transporte de Cd, Co e Cu para dentro do plasma foi significativo quando a HG-ICP OES foi utilizada. A consequência

deste fenômeno foi a possibilidade de algumas interferências espectrais. Algumas destas foram observadas na determinação de As e Sb, pois houve uma sobreposição das linhas As(I) 228,812 nm com Cd(I) 228,802 nm e Sb(I) 231,147 nm com Co(II) 231,160 nm. A leitura do As foi impossibilitada, pois houve a sobreposição total da linha do Cd. Uma solução para tal problema seria a escolha de outra linha do As (As(I) 193,759 nm) para que o mesmo interferente não prejudique sua determinação. Também foi encontrado uma sobreposição considerável das linhas Sb 231,147 nm e Co 231,160 nm, entretanto, nesse caso, não existe uma linha opcional para a determinação do Sb. Outras interferências espectrais foram relatadas, como o caso do Bi(I) 223,061 nm com Cu(I,II) 223,008 nm e Sb(I) 231,147 nm com Ni(I) 231,101 nm, porém suas magnitudes, em se tratando de potenciais interferentes espectrais, se mostraram insignificantes.

2.3.3.1.4 Eliminação de interferências em VG

Metodologias estão sendo estudadas, a fim de eliminar ou diminuir as possíveis interferências quando a VG é empregada, priorizando as interferências em fase condensada, que são as mais comuns e mais importantes. Uma das mais simples, propõe a diminuição do pH da solução e/ou controle da concentração do reagente redutor. Também podem ser empregados processos de separação dos interferentes, como precipitação, co-precipitação, troca iônica, eletrodeposição e extração por solvente.^{117,125,137}

É possível o uso de agentes complexantes, que possuem a função de neutralizar a ação do interferente. Vários destes agentes, tais como L-Cisteína, KCN, KI, o-fenantrolina, tiouréia e EDTA foram aplicados para eliminar interferências de Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em concentrações na ordem de $1\text{-}100\ \mu\text{g mL}^{-1}$.^{125,127,128}

Pohl e Zyrnicki¹²⁸ investigaram mecanismos que reduzissem as interferências químicas provocadas por Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) e Ni(II), quando uma análise simultânea de As, Bi, Sb, Se e Sn foi realizada por HG-ICP OES. Com essa finalidade, alguns reagentes, como EDTA, tiouréia, KCN e KI foram testados, assim como a precipitação de hidróxidos de metais de transição por meio de NaOH. Verificou-se que o EDTA teve um efeito benéfico para a eliminação de interferências químicas provocadas por concentrações muito

elevadas de Co para todos os analitos estudados. Entretanto, em se tratando do Ni, a eficiência só foi observada para a análise de As e Sb, revelando um limite de 1:100 de Ni. O emprego da tiouréia se mostrou apropriado para diminuir os efeitos causados por Cd e Cu, em comparação ao uso do EDTA, mas mesmo assim a influência depreciativa do Cu nos analitos formadores de hidreto foi relevante. Foi observado que o KCN foi eficaz para diminuir as interferências causadas por Co até a razão de 1:500 para todos os analitos analisados, exceto para Sn. Porém não se mostrou apropriado, assim como o KI, para minimizar as interferências causadas pelo Ni e Cu. O uso de NaOH com a finalidade de complexar tais metais interferentes possibilitou, de forma eficiente, a análise de As e Se, na presença de todos dos interferentes Cd, Co, Cu, Ni. Para os outros elementos que formam hidretos, o método foi ineficaz, provavelmente, devido à co-precipitação dos analitos com os hidróxidos metálicos.

Lopes *et al*¹⁰, verificaram os efeitos de diferentes concentrações de HCl (3-6 mol L⁻¹) na minimização das interferências causadas por Co, Cu, Ni e Fe na determinação simultânea de As e Se por HG-ICP OES. No estudo, pode ser verificado que concentrações elevadas do HCl (6 mol L⁻¹) possibilitavam uma supressão de interferências causadas pelos íons metálicos de ferro, níquel e cobre. O emprego do HCl mostrou-se mais eficaz para este fim do que o uso da tiouréia e iodeto de potássio.