



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE DISPRÓSIO, EURÓPIO E ITÉRBIO EM  
AMOSTRAS DE SOLO POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE  
CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

**Victor Txai da Rosa de Souza**

Florianópolis  
Julho/2015

**Victor Txai da Rosa de Souza**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE DISPRÓSIO, EURÓPIO E ITÉRBIO EM  
AMOSTRAS DE SOLO POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE  
CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

Dissertação de mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em  
Química Analítica

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tatiane de Andrade Maranhão**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges**

Florianópolis  
Julho, 2015





Dedico este trabalho aos amigos e familiares que me acompanharam desde o início desta caminhada, à minha mãe, Shirley, à minha companheira, Bruna, à família do PA-KUA, aos amigos da turma 09/1 de bacharelado em química e à minha orientadora, Tatiane.



## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade em cursar gratuitamente uma graduação e pós graduação de altíssima qualidade, fato que contribui enormemente para a formação de cada vez melhores recursos humanos para nosso país.

Agradeço também ao CNPq e à Petrobrás pelo suporte financeiro essencial para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores e mestres que estiveram presentes em todas as etapas desta caminhada, e que me ensinaram muito mais do que um conteúdo pré definido para a sala de aula.

À minha orientadora, Tatiane, e ao co-orientador, Daniel, pelo suporte e participação intensa no desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros do grupo LEMA por todo o suporte durante o desenvolvimento desse trabalho, assim como por ser uma grande família, em que temos a segurança de sempre poder contar uns com os outros. Aprendi muito fazendo parte desse grupo.

Obrigado!



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
<b>2.1 Os elementos terras raras</b> .....	19
<b>2.1.1 Cenário internacional dos REEs</b> .....	20
<b>2.1.2 Cenário dos REEs no Brasil</b> .....	22
<b>2.1.3 Európio, disprósio e itérbio</b> .....	24
<b>2.2 Determinação de REEs</b> .....	25
<b>2.3 Análise de amostras em suspensão</b> .....	28
<b>3 ESTADO DA ARTE</b> .....	31
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	33
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	35
<b>5.1 Instrumentação</b> .....	35
<b>5.2 Reagentes, soluções e amostras</b> .....	37
<b>5.3 Preparo das amostras</b> .....	37
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
<b>6.1 Escolha dos analitos</b> .....	39
<b>6.2 Preparo das suspensões e teste de extração</b> .....	45
<b>6.3 Resistência e vida útil do forno de grafite</b> .....	49
<b>6.4 Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização: investigação quanto ao uso de PTFE</b> .....	51
<b>6.5 Determinações</b> .....	59
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	71
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	73



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Frequência de utilização de técnicas espectrométricas para determinação de REEs na última década.....27
- Figura 2.** Gráficos tridimensionais dos sinais gerados pelos analitos A) Er, com temperatura de pirólise (Tp) de 1500 °C e temperatura de atomização (Ta) de 2650 °C; B) Yb com Tp de 1500 °C e Ta de 2650 °C; C) Dy , com Tp de 1500 °C e Ta de 2650 °C por 7 s; D) Dy , com Tp de 1500 °C e Ta de 2650 °C por 10 s; E) Dy , com Tp de 1500 °C e Ta de 2700 °C por 10s em suspensão da amostra certificada TDB-1.....41
- Figura 3.** Gráfico tridimensional da janela espectral contida entre 410,1703 e 410,5956 nm, cujas linhas principais de Y e Ho estão contidas, juntamente com linhas secundárias de V e Tm.....43
- Figura 4.** Gráficos tridimensionais dos sinais gerados por Nd, Sc, Eu e Sm na amostra de solo TILL-1.....40
- Figura 5.** Gráficos de comparação entre as análises das suspensões e as análises dos sobrenadantes para os analitos Yb, Dy e Eu no estudo de extração realizado com a amostra SOIL-7.....47
- Figura 6.** (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso 25 µg L-1 de Yb 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2400 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....52
- Figura 7.** (A) Curvas de pirólise e atomização de Yb para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2400 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....54
- Figura 8.** (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso 25 µg L-1 de Eu 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....55
- Figura 9.** (A) Curvas de pirólise e atomização de Eu para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na

temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....	56
<b>Figura 10.</b> (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso 50 µg L-1 de Dy 1% v/v HNO <sub>3</sub> . Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1500 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....	57
<b>Figura 11.</b> (A) Curvas de pirólise e atomização de Dy para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO <sub>3</sub> . Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1300 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem e com o uso de PTFE.....	58
<b>Figura 12.</b> Comparação entre as sensibilidades alcançadas nos diferentes meios de suspensão para Eu, com calibração de padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz usado suspensão de solo.....	66
<b>Figura 13.</b> Comparação entre as sensibilidades alcançadas nos diferentes meios de suspensão para Yb, com calibração de padrões aquosos e calibração por simulação de matriz com suspensões de solo.....	67
<b>Figura 14.</b> Comparação entre as sensibilidades alcançadas no meio de suspensão com PTFE para Dy, com calibração de padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo.....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Abundância dos REEs e outros elementos considerados comuns na crosta terrestre.....	20
<b>Tabela 2.</b> Programa de temperatura utilizado para o recobrimento do forno de grafite com W, com 3 injeções de 50 µL em forma de enriquecimento.....	35
<b>Tabela 3.</b> Programa de temperatura otimizado para as suspensões de solo sem a utilização de PTFE.....	36
<b>Tabela 4.</b> Programa de temperatura otimizado para as suspensões de solo com a utilização de PTFE.....	36
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros instrumentais do espectrômetro para os analitos Eu, Yb e Dy.....	36
<b>Tabela 6.</b> Diferentes meios de preparo das suspensões para o estudo de extração de Yb e Dy em amostras de rocha, carvão e solo.....	46
<b>Tabela 7.</b> Número de queimas máximo dos fornos de grafite para cada método de recobrimento.....	51
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Eu.....	60
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Yb.....	60
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Dy.....	60
<b>Tabela 11.</b> Resultados expressos com limites de confiança aplicados para o nível 95% (n = 4), obtidos para as determinações de Eu, Yb e Dy usando calibração aquosa e calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo.....	63
<b>Tabela 12.</b> Resultados dos testes de adição e recuperação realizados para as amostras reais, nas três condições do estudo.....	64
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros de mérito da calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo para Eu.....	65
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros de mérito das calibrações por semelhança de matriz com suspensão de solo para Yb.....	65
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros de mérito das calibrações por semelhança de matriz com suspensão de solo para Dy.....	65
<b>Tabela 16.</b> Teste-t pareado para 95% de grau de confiança aplicado aos resultados obtidos por diferentes estratégias de calibração (calibração externa com padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz) nos diferentes meios de preparo das suspensões (n=6).....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*).

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*Electrothermal atomic absorption spectrometry*).

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*).

HR-CS AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*High resolution – continuum source atomic absorption spectrometry*).

ICP MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

ETV-ICP MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (*Electro-thermic vaporization Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

DRC – Célula de colisão e reação (*Dynamic reaction cell*).

LOD – Limite de detecção (*Limit of detection*).

LOQ – Limite de quantificação (*Limit of quantification*).

SD – Desvio padrão (*Standard deviation*).

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*).

CCD – Dispositivo de carga acoplada (*Charge coupled device*).

USGS – *United States Geological Survey*.

REE – Elementos terras raras (*Rare Earth elements*).

## RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Dy, Eu e Yb em amostras de solo preparadas na forma de suspensões. A utilização de PTFE em pó, preparado na forma de emulsão com a concentração de 6% m/v foi avaliada. As temperaturas de pirólise( $T_p$ ) e atomização ( $T_a$ ) para cada analito foram otimizadas: para Disprósio,  $T_p / T_a = 1000 / 2700$  °C sem o uso de PTFE e  $T_p / T_a = 1300 / 2700$  °C com o uso de PTFE; para Európio,  $T_p / T_a = 1000 / 2700$  °C sem o uso de PTFE e  $T_p / T_a = 1400 / 2700$  °C com o uso de PTFE; para Itérbio,  $T_p / T_a = 1000 / 2600$  °C sem o uso de PTFE e  $T_p / T_a = 1400 / 2600$  °C com o uso de PTFE. As suspensões foram investigadas em três diferentes meios, água, HNO<sub>3</sub> 1% v/v e HNO<sub>3</sub> 1% v/v com 6% m/v de PTFE e duas estratégias de calibração foram adotadas, com padrões aquosos e por semelhança de matriz. Os resultados apresentados para Eu foram concordantes com os valores certificados independentemente da estratégia de calibração. Os resultados obtidos para Dy foram concordantes com os valores certificados na condição usando-se PTFE com calibração por semelhança de matriz. Para o Yb, a melhor condição foi a mesma que para o Dy, mas os resultados não ficaram totalmente de acordo com os valores certificados. No geral, PTFE trouxe vantagens para a determinação de REEs por HR-CS GF AAS, e o método proposto mostrou-se simples, pouco custoso, com baixa geração de resíduos tóxicos e apresentou boa precisão e exatidão, com limites de detecção entre 0,01 e 0,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Terras raras; Európio; Disprósio; Itérbio; HR-CS GF AAS; Suspensão.

## ABSTRACT

This work describes the method development for the determination of Dy, Eu and Yb in soil samples prepared in slurry form. The utilization of an emulsion of PTFE powder, with concentration of 6% w/v was evaluated. The pyrolysis ( $T_p$ ) and atomization temperatures ( $T_a$ ) were optimized for each analyte: for dysprosium  $T_p / T_a = 1000 / 2700$  °C without the use of PTFE and  $T_p / T_a = 1300 / 2700$  °C with the use of PTFE; for europium,  $T_p / T_a = 1000 / 2700$  °C without the use of PTFE and  $T_p / T_a = 1400 / 2700$  °C with the use of PTFE; for Ytterbium,  $T_p / T_a = 1000 / 2600$  °C without the use of PTFE and  $T_p / T_a = 1400 / 2600$  °C with the use of PTFE. The slurries were investigated in three different media, pure water, HNO<sub>3</sub> 1% v/v and HNO<sub>3</sub> 1% v/v with 6% w/v of PTFE and two different calibration strategies were applied, aqueous standards and matrix simulation. The results presented for Eu were in agreement with those presented by the sample certificates independently of the calibration strategy. The best results obtained for Dy were in agreement with those presented by the sample certificates in the condition using PTFE and calibration with matrix simulation. For Yb, the best condition was the same as Dy, but the results didn't fully agreed with the certificates. Generally, PTFE brought advantages for REE determination using HR-CS GF AAS, and the proposed method has shown simplicity, low costs, low hazardous waste generation and good precision and accuracy, with limits of detection between 0.01 and 0.2  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Key-words:** Rare earths; Europium; Dysprosium; Ytterbium; HR-CS GF AAS; Slurry.

## 1. Introdução

Este trabalho visa o desenvolvimento de métodos simples e livres de interferências para a determinação de elementos terras raras em amostras de solo, uma vez que a demanda de análises destes elementos tende a crescer no Brasil nos próximos anos. Essa tendência se dá pelo fato de o Brasil possuir diversas jazidas de terras raras espalhadas por seu território, ainda inexploradas, e ao se determinar a quantidade de terras raras presentes em amostras de solo de uma determinada região tem-se um bom indício de proximidade de uma jazida com potencial de exploração.

A nível internacional, estes elementos vêm ganhando cada vez mais importância na área industrial, e os altos preços da atualidade contribuem para o movimento de identificação e exploração de novas jazidas em todo o mundo. Nesse cenário, o Brasil apresenta potencial para se tornar um dos maiores exploradores e produtores destes insumos.

As técnicas analíticas utilizadas atualmente para a determinação dos elementos terras raras utilizam equipamentos caros e muitas vezes pouco acessíveis para a maioria dos laboratórios de análise do país, além da determinação destes elementos não serem triviais uma vez que são susceptíveis a severas interferências. Com base no que foi exposto o intuito desse trabalho é prover um método simples, livre de interferências e que seja conduzida com equipamentos mais acessíveis no cenário dos laboratórios de análise, ampliando assim, seus campos de atuação.



## 2. Revisão da Literatura

### 2.1 Os elementos terras raras

Os elementos terras raras (REEs) compõe grupo de 17 elementos químicos, sendo eles os 15 lantanídeos, com número atômico ( $Z$ ) entre 57 – 71, mais o Escândio ( $Z = 21$ ) e o Ítrio ( $Z = 39$ ), que possuem características físicas e químicas muito similares às dos lantanídeos [1-5].

A identificação de todos os elementos considerados terras raras não se deu antes do séc. XX devido a grande dificuldade em isolá-los e separá-los a partir dos minerais que os contém, uma vez que apresentam características muito similares, tanto químicas quanto físicas [2-4].

Referências mencionam que o primeiro elemento terra rara a ser descoberto foi o Cério, no mineral cerita, em 1751 pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, porém existem controvérsias em relação a essa data, uma vez que a própria classificação do elemento se deu no futuro. Dessa forma, atribui-se a Carl Axel Arrhenius, em 1787, o pontapé inicial na história dos elementos terras raras, com a obtenção do mineral iterbita (futuramente chamado de monazita), em Ytterby, na Suíça [3].

Os elementos terras raras podem ser classificados em dois grupos: os REEs leves, cujos elementos em questão são lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd), e os REEs médio-pesados, que são o promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), e por último tem-se o ítrio (Y) e o escândio (Sc), que são considerados terras raras pesados. Estes elementos estão presentes na crosta terrestre, geralmente, com estado de oxidação +3, com exceção do Ce, que pode ser encontrado todo ou parcialmente no estado +4, e Eu, que pode ser parcialmente encontrado no estado de oxidação +2 [2].

O nome “terras raras” é muito antigo e, de fato, é obsoleto. Foi dado a esses elementos o nome de “terras” porque eles eram encontrados na forma de óxidos com aspecto terroso, e “raras” em decorrência de sua difícil obtenção e pelo fato de existir apenas nos minerais provenientes de alguns poucos lugares da Escandinávia. Outros fatores que contribuíram para que esses elementos fossem considerados raros está relacionado ao fato deles estarem presentes de maneira muito dispersa na crosta terrestre. Visto ainda que métodos para análise e separação destes elementos foram desenvolvidos somente recentemente, sua abundância relativa levou muito tempo para ser conhecida [3,4,6].

Os REEs, na verdade, são bastante abundantes na crosta terrestre (com exceção do promécio, que não é encontrado na natureza), sendo os menos abundantes de seu grupo, Tm e Lu, ainda mais abundantes do que iodo, cádmio, mercúrio, prata, platina e ouro, por exemplo. A Tabela 1 mostra a abundância dos REEs em comparação com alguns elementos considerados comuns:

**Tabela 1.** Abundância dos REEs e outros elementos considerados comuns na crosta terrestre [1].

<i>Elemento</i>	<i>Abundância na crosta (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Abundância na crosta (%)</i>
O	46,1	<b>Dy</b>	$5,2 \times 10^{-4}$
Si	28,2	<b>Er</b>	$3,5 \times 10^{-4}$
Al	8,23	<b>Yb</b>	$3,2 \times 10^{-4}$
Fe	5,63	Sn	$2,3 \times 10^{-4}$
<b>Ce</b>	$6,65 \times 10^{-3}$	<b>Eu</b>	$2 \times 10^{-4}$
Cu	$6 \times 10^{-3}$	As	$1,8 \times 10^{-4}$
<b>Nd</b>	$4,15 \times 10^{-3}$	<b>Ho</b>	$1,3 \times 10^{-4}$
<b>La</b>	$3,9 \times 10^{-3}$	W	$1,25 \times 10^{-4}$
<b>Y</b>	$3,3 \times 10^{-3}$	<b>Tb</b>	$1,2 \times 10^{-4}$
Co	$2,5 \times 10^{-3}$	<b>Lu</b>	$8 \times 10^{-5}$
<b>Sc</b>	$2,2 \times 10^{-3}$	<b>Tm</b>	$5,2 \times 10^{-5}$
Li	$2 \times 10^{-3}$	Cd	$1,5 \times 10^{-5}$
Pb	$1,4 \times 10^{-3}$	Hg	$8,5 \times 10^{-6}$
<b>Pr</b>	$9,2 \times 10^{-4}$	Ag	$7,5 \times 10^{-6}$
<b>Sm</b>	$7,05 \times 10^{-4}$	Au	$4 \times 10^{-7}$
<b>Gd</b>	$6,2 \times 10^{-4}$	<b>Pm</b>	$<1 \times 10^{-17}$

Estes elementos já são explorados há mais de um século, entretanto, somente nas últimas duas décadas é que demasiada atenção vem sendo dada pois os REEs estão intrinsicamente ligados ao estilo de vida moderno. Suas aplicações estão diretamente ligadas com a área tecnológica, tendo ampla utilização em catalisadores, supercondutores, superímãs, microchips de alto desempenho, computadores, tablets, smartphones, entre outros [3-8].

### 2.1.1 Cenário internacional dos REEs

Atualmente os REEs possuem valor industrial tão alto, que chegam a ser considerados recursos estratégicos, juntamente com a água, petróleo e minério de ferro [9,10]. Seu valor é ainda aumentado em decorrência das dificuldades relacionadas à sua obtenção, e embora sejam relativamente abundantes, se encontram muito dispersos na crosta terrestre. Outro motivo que faz com que sejam recursos tão valiosos,

devido à lei da oferta e demanda [11], em que a demanda é cada vez maior devido ao emprego destes elementos na alta produção de aparelhos eletrônicos pessoais, como notebooks, tablets e smartphones.

São conhecidas no mundo diversas reservas de terras raras e, inclusive, a maior parte delas está localizada em território brasileiro. De acordo com o United States Geological Survey (USGS), o Brasil possui 37,01% das reservas de REEs conhecidas, contra 25,33% da China. Entretanto, mesmo com menos de um quarto das jazidas de REEs do mundo, a China detém um verdadeiro monopólio de produção, com incríveis índices de produção de 97% das terras raras produzidas em todo o mundo [4,6,7,9,12].

A estratégia que garantiu à China a liderança absoluta no mercado dos elementos terras raras no cenário atual foi a exploração e produção em massa desses metais nas décadas de 80-90, que gerou um acúmulo de produto quando a demanda do mercado ainda era muito baixa, tornando os preços de exportação baixíssimos. Com isso, à medida que a demanda foi gradativamente aumentando, era muito mais acessível para as demais nações importar a matéria prima da China ao invés de investir em pesquisa e desenvolvimento para iniciar a produção local ou em larga escala, mesmo tendo reservas em território nacional, o que, com o tempo, foi gerando uma relação de dependência do mundo com a produção chinesa de REEs [6,7,9].

A partir dos anos 2000, a China começou a implantar uma política diferente em relação ao mercado de terras raras, em que houve redução das exportações das matérias primas e, em 2009, sob a justificativa de proteção ao meio ambiente e às suas reservas, visando evitar a “super exploração” de um recurso não renovável, anunciou um corte abrupto nas exportações de REEs, que causou grande elevação nos preços desses materiais. Com o mundo necessitando do fornecimento de REEs provenientes da China, que não obtinha um monopólio somente material, mas sim, dos processos de produção, e a corrida tecnológica dos aparelhos e equipamentos de última geração (p.e.: smartphones) aumentando cada vez mais a demanda de insumos de terras raras, foi fortalecida a relação de dependência global para com a China, visto que iniciar pesquisa para produção nesta altura do campeonato resultaria em um retrocesso tecnológico inaceitável pelo mercado consumidor [9,13,14].

Ao mesmo tempo em que a exportação de terras raras foi reduzida pela China, houve aumento significativo da produção de intermediários contendo estes elementos utilizados na indústria tecnológica, como super ímãs, microchips de alto desempenho e

supercondutores, garantindo uma ampla participação industrial da China no mercado mundial de tecnologia, além do fornecimento de bens de consumo cujo valor agregado é superior ao fornecimento de matérias primas, o que colocou a China não somente na liderança de produção e exportação de REEs, mas também entre os grandes produtores de bens de consumo baseados nestes elementos [4,6,9,13].

Em consequência do aumento da demanda e das restrições da oferta chinesa, novas pesquisas de fontes de REEs tiveram início na África do Sul, na Austrália, no Brasil, no Canadá, na Groenlândia e nos Estados Unidos. As minas nesses países haviam sido fechadas quando houve a acelerada queda de preços, nos anos 90, provocada pela abundante oferta chinesa. Outros depósitos importantes em desenvolvimento incluem os projetos Nolans e Mount Weld, na Austrália, e o projeto Hoidas Lake, no Canadá, sendo que este último tem potencial para suprir cerca de 10% do consumo anual de REEs nos EUA [4].

A mineradora australiana Lynas está concluindo uma refinaria de processamento de REEs na Malásia, onde será processado o minério da mina de Mount Weld. Com isso, a empresa espera suprir cerca de um terço da demanda mundial de REEs [4].

Outra alternativa que está sendo estudada por diversas organizações é a reciclagem de lixo eletrônico, onde estima-se que somente no Japão existam em torno de trezentas mil toneladas de REEs em produtos eletrônicos fora de uso [4,15].

### **2.1.2 Cenário dos REEs no Brasil**

O Brasil foi um dos primeiros países a explorar e produzir terras raras, cuja produção em larga escala data de 1884, e a matéria prima eram as areias monazíticas do litoral entre o norte do Rio de Janeiro e o sul da Bahia. Até mesmo antes disso, tais areias já eram vendidas para a Europa como matéria prima das mantas incandescentes dos lampiões a gás, cuja valiosa propriedade de não se queimar em contato com o fogo era devido aos elementos terras raras ali presentes [6].

Até 1915, o Brasil liderava o ranque mundial de produção de REEs, quando a Índia atingiu o mesmo nível e ambos passaram a alternar a primeira posição do ranque até 1960. Em meados dos anos 50, foi com os REEs exportados pelo Brasil que os EUA fabricaram o USS Nautilus, o primeiro submarino nuclear da história. No entanto, a partir da década de 60 a produção de terras raras no Brasil começou a decair e, em

meados dos anos 80, a participação do Brasil no ranque internacional de produção de terras raras era de apenas 2% [6].

Até 2009, de acordo com o USGS, o Brasil continha em seu território pequenas reservas de elementos terras raras, somando um total de 0,05% das reservas mundiais, contra 36% da China, que liderava o ranque, porém, novas reservas foram descobertas e catalogadas em todo o mundo, Brasil incluso, e em 2010 os dados atualizados trazem o Brasil em primeiro lugar em potencial de exploração e produção, com aproximadamente 37% das reservas mundiais de REEs, com a China em segundo lugar, com aproximadamente 25% [12].

Com isso, somando-se o fato de o Brasil ter sido drasticamente afetado pelos cortes impostos pelo governo Chinês, no que diz respeito à importação de elementos terras raras, de forma que a redução do fornecimento chegou a ameaçar a produção de catalisadores para refino de petróleo, que é um dos grandes motores da economia brasileira. Iniciou-se no Brasil, então, uma verdadeira corrida contra o tempo para se tentar retomar a exploração e produção dos elementos terras raras, que havia sido encerrada na década de 90, assim como em muitos outros países que passaram a importar tal matéria da China. Entretanto, o Brasil encontrou uma grande dificuldade neste processo: de acordo com a Agência Câmara de Notícias, órgão da Câmara de Deputados, “o avanço na produção destes elementos esbarra no déficit tecnológico” [6,7,16-18].

Ainda em 2010, foi desenvolvido e implementado pelo Ministério de Minas e Energia o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM2030), neste os elementos terras raras foram incluídos entre as prioridades para as próximas duas décadas. Juntamente a isso, o serviço geológico do Brasil, que é ligado ao ministério, recebeu a ordem de localizar novas jazidas com potencial para exploração[6,19].

Em 2013, o Ministério da Ciência e Tecnologia prometeu a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico com elementos terras raras, através do investimento de R\$11 milhões a institutos de pesquisa públicos e privados no decorrer dos anos. Um dos objetivos incentivados pelo Ministério é o desenvolvimento de tecnologias para separação dos elementos terras raras dos minérios, uma vez que as técnicas atuais são demasiadamente caras, complexas e extremamente poluentes. Além disso, como parte da estratégia do governo nessa empreitada, discute-se a possibilidade de o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) criar linhas especiais de financiamento para empresas que se dedicarem a exploração e processamento destes elementos [6].

No entanto, é reconhecido que existem alguns riscos relacionados à exploração de elementos terras raras, dentre eles, o risco de uma sobre oferta de material, o que causaria um achatamento nos preços, uma vez que vários países estão voltando a investir no setor. De acordo com o chefe do Departamento de Indústria de Base do BNDES, José Guilherme Cardoso, é perigoso que uma empresa se atenha exclusivamente à exploração desses minérios [16].

Um estudo realizado em 2010 pela Fundação Centros de Referência em Tecnologias Inovadoras (Certi) afirma que pela concentração de REEs nos minérios brasileiros, a implementação de uma cadeia produtiva de ímãs de terras raras seria ao mesmo tempo rentável e uma forma segura de se evitar a sobreoferta da matéria prima, uma vez que o Brasil poderia facilmente crescer no mercado desse produto. Segundo o diretor da fundação Certi, Carlos Schneider, as minas brasileiras possuem monazita, a qual a partir de uma tonelada se conseguem 360 kg de ímã, quantidade considerada bastante rentável [6,16,17].

### **2.1.3. Európio, Disprósio e Itérbio**

Európio (Eu) é um metal de transição interna do bloco f, fazendo parte do grupo dos lantanídeos e sendo um dos elementos terras raras. Tem número atômico igual a 63 e massa atômica igual a 152 u.m.a.. Tem coloração branco-prateada, é bastante dúctil e é o elemento mais reativo dentre os REEs. Seu ponto de fusão é em 1099 K (826 °C) e seu ponto de ebulição é em 1802 K (1529 °C) [1].

O óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) tem aplicação na indústria nuclear, no revestimento de tubos de raios catódicos (TRC), lâmpadas fluorescentes, em telas de plasma e tubo como gerador de pixels vermelhos. Já na forma metálica, é utilizado em ligas especiais resistentes a altas temperaturas [1,4,8].

Disprósio (Dy) é um metal pertencente ao mesmo grupo do Eu, sendo também considerado um elemento terra rara. Tem número atômico igual a 66 e massa atômica igual a 162,5 u.m.a.. Tem coloração branco-prateada, é dúctil e tem a capacidade de formar filmes metálicos. Seu ponto de fusão é em 1685 K (1412 °C) e seu ponto de ebulição é 2840 K (2567 °C) [1].

O óxido de disprósio ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) tem aplicação na indústria nuclear, em lâmpadas de haletos metálicos, como dopante, usado para aumentar a resistência física e alta temperatura de cerâmicas. Na forma metálica, Dy encontra ampla aplicação em ímãs e ligas de alta resistência à

temperatura e também é utilizado na indústria nuclear como alvo de dispersão [1,4,8].

Ítrbio (Yb), por sua vez, também é um metal pertencente ao grupo transição interna do bloco f, assim como Eu e Dy, sendo considerado, também, um elemento terra rara. Tem número atômico igual a 70 e massa atômica igual a 173 u.m.a.. Tem coloração branco-prateada e é bastante dúctil e macio. Seu ponto de fusão se dá em 1097 K (824 °C) e seu ponto de ebulição em 1469 K (1196 °C). Seu nome foi dado em homenagem à cidade sueca Ytterby, que é considerada o berço das terras raras na história moderna [1,2].

O óxido de Yb ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) é amplamente utilizado na indústria de eletrônicos de última geração e como aditivos de diversos tipos de lasers. Em sua forma metálica é utilizado em ligas de alta resistência a choque e temperatura e na indústria nuclear. Outra aplicação para este elemento é a utilização de seu isótopo  $^{169}\text{Yb}$  como fonte de raios-X em equipamentos de escaneamento por raios-X portáteis [1,4,8].

A determinação de REEs não é algo trivial na Química Analítica sendo um desafio proceder com investigações científicas que visem o desenvolvimento de métodos para correta quantificação destes analitos em amostras complexas tais como as geológicas, a maioria dos métodos propostos utilizam métodos de preparo de amostras laboriosos e o uso de técnicas como espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado [20].

## 2.2. Determinação de REEs

A determinação de elementos terras raras é tradicionalmente complexa, principalmente quando se objetiva determinar um em uma mistura de REEs. Esta dificuldade advém do fato de que a distribuição eletrônica nas camadas mais externas dos átomos dos lantanídeos é muito semelhante, podendo-se diferenciar um do outro somente pela quantidade de elétrons presentes no orbital 4f, tornando suas características químicas muito similares, o que pode gerar um grande número de coincidências e interferências de um elemento REE no outro [20].

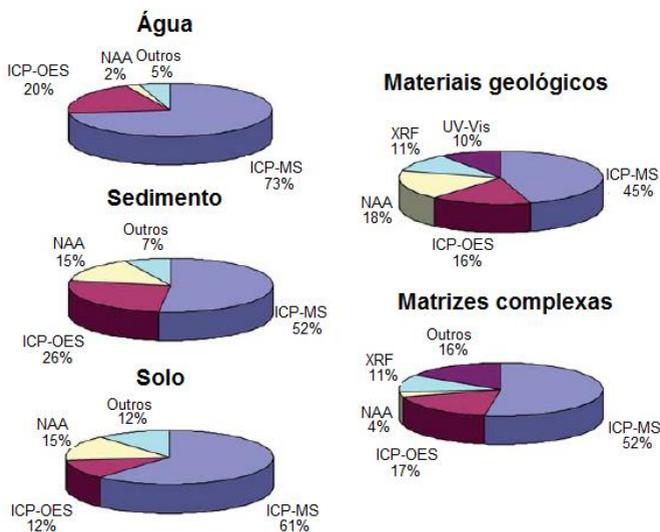
De acordo com um trabalho de revisão publicado em 2011 por Zawiska et. al., as técnicas mais comuns para determinação de REEs atualmente são a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA), sendo o ICP-

MS a técnica mais popular e com maior poder analítico, seguida do ICP-OES, em função dos baixos limites de detecção, alta sensibilidade e capacidade de análise multielementar [20].

Entretanto, nem mesmo ICP-MS está livre das diversas dificuldades geradas em decorrência da similaridade dos REEs, e interferências espectrais ainda são um sério problema a ser resolvido, mesmo com a quantidade de recursos disponíveis para lidar com isso, tais como vaporização eletrotérmica, células de colisão/reacção e equipamentos de alta resolução. Outra dificuldade no processo de determinação dos REEs é o preparo das amostras e o tratamento de separação e pré concentração dos analitos, que geralmente estão presentes nas amostras em níveis de traço ou sub-traço [20].

Atualmente a espectrometria de absorção atômica não possui participação significativa no cenário de determinação de REEs, apesar de já ter sido usada no passado. Trabalhos realizados em meados de 1980 mostraram que é possível determinar REEs por esta técnica, entretanto, para as quantidades de REEs presentes nas amostras, era necessário um dispendioso processo de separação e pré concentração, tornando a técnica cara, demorada, suscetível a contaminação e promovendo a geração de grandes quantidades de resíduos tóxicos e corrosivos [34-37].

O avanço instrumental dos espectrômetros de absorção atômica, a partir dos anos 90, deveria reduzir os limites de detecção da técnica, o que viabilizaria ainda mais os métodos de determinação de REEs por AAS, porém o avanço de outras técnicas analíticas, tais como ICP-OES e ICP-MS, ofereceu menores limites e maior poder analítico, tornando-se técnicas preferenciais para REEs em relação à AAS, quadro que permanece inalterado até os dias de hoje [20]. A Figura 1 ilustra em gráficos de pizza a frequência da utilização das principais técnicas espectrométricas em publicações acerca da determinação de REEs na última década.



**Figura 1.** Frequência de utilização de técnicas espectrométricas para determinação de REEs na última década [20].

Conforme citado anteriormente, uma das grandes dificuldades relacionadas à determinação de REEs é o fato de eles apresentarem características muito similares, e além de estarem presentes em baixas quantidades nas amostras reais, em geral, podem interferir uns nos outros, o que requer um difícil processo de preparo de amostra.

Nos últimos anos diversos trabalhos foram publicados utilizando ICP-MS e ICP-OES para determinação de REEs em amostras biológicas [20], geológicas [5], águas [42,44,45,47,48], solos e sedimentos [38-41], e em geral, a forma mais simples e comum de preparo de amostra é a digestão ácida assistida por micro-ondas [5,20,38-41], sendo que em alguns casos, o uso de ácido fluorídrico é utilizado na digestão, que deve ser realizada à pressão ambiente para a evaporação do HF, que pode formar fluoretos estáveis de REEs que precipitam e causam perdas no total de analito presente na amostra.

Em diversos casos a concentração de REEs é muito baixa em relação aos limites de detecção das técnicas analíticas, o que faz necessário etapas de separação e pré concentração. Dentre os métodos mais populares estão a cromatografia iônica [20,42-45] e a extração em fase sólida [20,46-49], que são fundamentais para a redução de

interferências espectrais e efeitos de matriz nas técnicas de ICP-OES e ICP-MS.

Um acessório que se pode conectar aos equipamentos de ICP-OES e ICP-MS é o módulo de vaporização eletrotérmica (ETV), que substitui o sistema de introdução convencional de nebulização pneumática por um sistema de aquecimento eletrotérmico (forno de grafite), que permite que seja aplicado um programa de temperaturas voltado à eliminação da matriz da amostra, gerando um vapor seco dos analitos ao final do processo, que será então direcionado ao plasma [41,50-52].

Como forma de melhorar a eficiência de vaporização dos REEs em determinações por ETV-ICP-OES, diversas publicações foram feitas utilizando-se emulsão de politetrafluoretileno (PTFE) juntamente à amostra [51-54]. Esta técnica é chamada de “fluoração” e consiste em fornecer à mistura, dentro do forno de grafite, flúor em abundância durante a etapa de vaporização. Atualmente, ainda não se sabe exatamente como se dá este processo, mas foi verificado que há aumento significativo na eficiência de vaporização dos REEs.

### **2.3. Análise de amostras em suspensão**

O preparo de uma amostra é sem dúvida a etapa crítica de um método analítico, por envolver aspectos que devem considerar a complexidade da matriz, possibilidade de perdas e/ou contaminação, geração de resíduos e frequência analítica. Uma suspensão, no contexto da química analítica, é definida como um sólido particulado finamente disperso em um meio líquido, de forma a estar completamente ou parcialmente insolúvel.

Como na técnica de atomização eletrotérmica é feita a introdução discreta de amostra, ou seja, transferência de amostra em quantidades definidas para o forno de grafite, é possível realizar a análise direta de sólidos e suspensões, o que traz uma série de vantagens. A análise de amostras sólidas em suspensão é frequentemente associada a características como tempo de preparo de amostra reduzido, evitando processo de digestão; redução no número de etapas de preparo de amostra, o que diminui o risco de contaminação; diminuição do uso de reagentes corrosivos (usados em digestão), o que aumenta a vida útil do forno de grafite, além de ser uma prática em conformidade com a química verde pela geração de menor quantidade de resíduos; e o fato de que pré-concentrações e diluições tornam-se desnecessários, pois o

controle da concentração é feito na própria pesagem da massa de amostra que será utilizada [41,51-55].

Todavia, alguns cuidados são necessários quando se trabalha com análise de suspensões, como a necessidade de agitação da suspensão antes de cada medida, pois a amostra deve estar homogênea para garantir que a quantidade medida da amostra seja representativa; acúmulo de eventuais resíduos sólidos no forno de grafite, o que pode fazer necessária a interrupção das análises para limpeza do mesmo; e a homogeneidade do tamanho das partículas, que se não for adequada pode ocasionar menor precisão.



### 3. Estado da arte

A determinação de REEs é tradicionalmente difícil por suas semelhanças e pelo fato de serem encontrados em concentrações muito baixas na natureza, fazendo com que separações e pré concentrações fossem necessárias.

Em 1992, por exemplo, Joy G. Sen Gupta, do Canadá [37], desenvolveu um método para determinação de terras raras em material geológico a partir de dissolução ácida por GF AAS, e por diluir os analitos no processo de dissolução, inúmeras etapas de separação e principalmente pré concentração foram necessárias para que se pudesse detectar e determinar estes analitos. A pré concentração foi realizada via cromatografia com resina de troca iônica e co-precipitação com oxalato de cálcio. Os resultados obtidos foram concordantes com os encontrados por ICP-MS e ICP-OES, porém este método não se mostrou prático, demandando muito tempo e um número muito grande de etapas, além de utilizar uma técnica monoelementar, apesar de o equipamento utilizado realizar medidas sequencialmente com até 8 lâmpadas em funcionamento simultâneo. Os limites de detecção não foram fornecidos.

Ao se tratar da determinação de REEs em amostras geológicas, a amostragem em suspensão surge como uma estratégia atrativa para se evitar dificuldades e perdas no processo de preparo de amostra, bem como se faz desnecessário o uso de técnicas de pré concentração, uma vez que o controle da concentração é realizado no momento de pesagem da amostra ou até mesmo no interior do forno de grafite, com enriquecimento. Tal técnica já vem sendo empregada para a determinação de REEs em ETV-ICP-MS e OES [51-54], e o forno de grafite é utilizado não somente como vaporizador, mas também como “trapeador” para pré concentrações e reator para técnicas como a fluoração.

Qin *et. al.* desenvolveu, em 2002, um método de determinação direta de REEs em suspensões de materiais geológicos com fluoração, utilizando uma emulsão de PTFE, e aplicou nano partículas de  $TiO_2$  como adsorvente para os REEs, promovendo separação e pré concentração dos analitos para posterior determinação por ETV-ICP-OES. Os limites de detecção absolutos alcançados foram entre 0,1e 0,8 ng [53].

Proveniente do mesmo grupo de pesquisa, Hu *et. al.* desenvolveu, em 2005, um método de determinação de REEs em porcelana empregando o preparo de amostras em suspensão, também com o uso de

uma emulsão de PTFE como agente de fluoração, combinado com a técnica de ETV-ICP-MS, em que a mistura das suspensões com a emulsão de PTFE eram, da mesma forma, inseridas no interior de um forno de grafite para serem vaporizadas eletrotermicamente. Os limites de detecção calculados para este método ficaram entre 0,7 e 33,3 ng g<sup>-1</sup> e a estratégia de calibração utilizada foi externa com padrões aquosos [52]. Um ano depois, em 2006, o mesmo grupo aplicou este método para fuligem e material particulado, tendo encontrado limites de detecção entre 0,1 e 6,7 pg m<sup>-3</sup> utilizando calibração por adição de analito [51].

Em 2010, Pinto *et. al.* (Brasil) [41] desenvolveu um método de determinação de REEs por ETV ICP-MS no qual preparo de amostras em suspensão foi utilizado para amostras de solo e sedimento, cujo meio de preparo de amostra considerou ácido nítrico e ácido fluorídrico para reduzir os efeitos de memória do sistema ETV. Cloreto de sódio foi utilizado como carreador e a estratégia de calibração foi externa com padrões aquosos. Os limites de detecção ficaram na ordem de ng g<sup>-1</sup>.

Este trabalho traz a proposta de determinar REEs em suspensões de amostras de solo por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS), de forma pioneira, uma vez que não há relatos na literatura do uso desta técnica para este fim, associando a potencialidade de não mais requer uma coleção de lâmpadas, apenas uma única lâmpada emite em uma ampla faixa de comprimentos de onda associado ao monocromador de alta resolução. A determinação de REEs por esta técnica torna-se uma interessante alternativa quanto a ausência de interferências espectrais, que prejudicam em muito o processo de determinação desses analitos, em especial.

## **4. Objetivos**

### **Objetivo geral**

Desenvolver métodos analíticos para determinação de elementos terras raras por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em amostras de solo na forma de suspensão.

### **Objetivos específicos**

- Estabelecer os melhores métodos analíticos para Eu, Yb e Dy;
- Investigar os melhores meios de preparo das suspensões;
- Avaliar a performance da utilização de politetrafluoretileno (PTFE) na eficiência de atomização dos REEs;
  - Otimizar as temperaturas de pirólise e atomização a serem utilizadas para as determinações de Eu, Yb e Dy nos diferentes meios de suspensão;
  - Estabelecer a melhor estratégia de calibração para a determinação de Eu, Yb e Dy nas amostras de solo em suspensão;
  - Determinar Eu, Yb e Dy em amostras reais de solo coletadas em Florianópolis-SC;
  - Caracterizar a exatidão e precisão dos métodos analíticos propostos.



## 5. Parte experimental

### 5.1 Instrumentação

Foram utilizados neste trabalho, uma balança analítica Mettler Toledo modelo AG204 (São Paulo), banho de ultrassom Thornton modelo T50 (São Paulo), uma centrífuga Quimis modelo 0222TM216 (Diadema, São Paulo, Brasil), uma estufa Odontobrás modelo EL-1.1 (Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil) e um moinho de bolas Retsch modelo MM200 (Retsch-Allee, Haan, Alemanha).

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContraAA 700A (Analytik Jena, Jena, Alemanha), em modo de operação com forno de grafite, equipado com amostrador automático MPS-60. Gás argônio com 99,996% de pureza (White Martins, São Paulo) foi utilizado no espectrômetro.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando tubos de grafite com recobrimento pirolítico (Analytik Jena) sem plataforma integrada. As amostras e soluções foram inseridas no tubo de grafite com auxílio de um amostrador automático, modelo MPE 60 (Analytik Jena AG).

O programa de temperaturas adotado para recobrimento dos fornos com W como modificador permanente está mostrado na Tabela 2. Uma massa total de 1500 µg do modificador foi depositada na superfície interna através de dez injeções de 150 µL cada contendo a solução do modificador ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), executando-se o programa de temperaturas constante da Tabela 2, após cada injeção.

**Tabela 2.** Programa de temperatura utilizado para o recobrimento do forno de grafite com W, com 3 injeções de 50 µL em forma de enriquecimento.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Rampa, °C s<sup>-1</sup></i>	<i>Permanência, s</i>	<i>Vazão de Ar, L min<sup>-1</sup></i>
<b>Secagem I</b>	70	10	10	2,0
<b>Secagem II</b>	90	5	40	2,0
<b>Secagem III</b>	110	3	50	2,0
<b>Secagem IV</b>	130	3	60	2,0
<b>Pirólise</b>	300	30	10	2,0
<b>Atomização</b>	1000	200	5	0
<b>Limpeza</b>	1100	100	6	2,0

Cada injeção de 50 µL foi realizada logo após a etapa de Secagem I, que por sua vez não possui a capacidade de evaporar

praticamente nada do conteúdo adicionado, totalizando ao final 150  $\mu\text{L}$  de solução de W no interior do forno de grafite, volume que alcança as paredes laterais do mesmo.

O uso de PTFE foi investigado e as Tabelas 3 e 4 apresentam os programas de temperatura otimizados para as suspensões de solo sem e com PTFE, respectivamente.

**Tabela 3.** Programa de temperatura otimizado para as suspensões de solo sem a utilização de PTFE.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Rampa, °C s<sup>-1</sup></i>	<i>Permanência, s</i>	<i>Vazão de Ar, L min<sup>-1</sup></i>
<b>Secagem I</b>	90	5	15	2,0
<b>Secagem II</b>	110	3	10	2,0
<b>Pirólise</b>	1000	300	10	2,0
<b>Atomização</b>	2600 <sup>a</sup> , 2700 <sup>b</sup>	FP	5 <sup>c</sup> , 8 <sup>d</sup>	0
<b>Limpeza</b>	2701	1500	6	2,0

FP = (Full Power) Potência máxima; <sup>a</sup> = Yb; <sup>b</sup> = Eu e Dy; <sup>c</sup> = Yb e Eu; <sup>d</sup> = Dy

**Tabela 4.** Programa de temperatura otimizado para as suspensões de solo com a utilização de PTFE.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Rampa, °C s<sup>-1</sup></i>	<i>Permanência, s</i>	<i>Vazão de Ar, L min<sup>-1</sup></i>
<b>Secagem I</b>	90	5	15	2,0
<b>Secagem II</b>	110	3	10	2,0
<b>Pirólise</b>	1300 <sup>a</sup> , 1400 <sup>b</sup>	300	10	2,0
<b>Atomização</b>	2600 <sup>c</sup> , 2700 <sup>d</sup>	FP	5 <sup>b</sup> , 8 <sup>a</sup>	0
<b>Limpeza</b>	2701	1500	6	2,0

FP = (Full Power) Potência máxima; <sup>a</sup> = Dy; <sup>b</sup> = Yb e Eu; <sup>c</sup> = Yb; <sup>d</sup> = Eu e Dy

Na Tabela 5 estão dispostos os parâmetros instrumentais do espectrômetro para cada analito.

**Tabela 5.** Parâmetros instrumentais do espectrômetro para os analitos Eu, Yb e Dy.

<i>Analito</i>	<i>Linha espectral</i>	<i>Comprimento de onda, nm</i>	<i>Tempo de integração, s</i>
<b>Eu</b>	Principal	459,4020	7
<b>Yb</b>	Principal	398,7994	7
<b>Dy</b>	Principal	421,1719	8

## 5.2. Reagentes, soluções e amostras

Os reagentes que foram utilizados neste projeto são todos de grau analítico de pureza. A água utilizada no preparo das suspensões e soluções foi desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), a uma resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm. Ácido nítrico (Synth, São Paulo) e ácido clorídrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram bidestilados abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Ácido fluorídrico tridestilado em destilador de politetrafluoretileno (Kürner Analysentechnik) também foi utilizado, além de surfactante Triton X-100 (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos), anti espumante Antifoam A (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos) e politetrafluoretileno (PTFE) (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos).

Os materiais de referência certificados que foram utilizados para o desenvolvimento dos métodos analíticos são: TDB-1 (Rocha Diabásica, Natural Resources Canada, Canadá), SARM-20 (Carvão, MINTEK, África do Sul), TILL-1, TILL-3 (Natural Resources Canada, Canadá) e SOIL-7 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria). As amostras de solo utilizadas foram coletadas em três lugares distintos da cidade de Florianópolis: no bairro Lagoa da Conceição, região leste da ilha, outra no Horto de Plantas Medicinais do Hospital Universitário; no campus da Universidade Federal de Santa Catarina; e a última no bairro Estreito, localizado na região continental de Florianópolis.

## 5.3. Preparo das amostras

Inicialmente para as otimizações, suspensões dos materiais de referência certificados de solo, rocha e sedimento foram preparadas com a medida de 100-150 mg de amostra pulverizada, de acordo com a concentração dos analitos nas amostras, seguida da adição de 0-500  $\mu$ L de ácido nítrico bidestilado e eventual adição de 50  $\mu$ L de ácido fluorídrico. O volume final foi fixado em 10 mL, e frascos de polipropileno tipo falcon de 15 mL (BD, New Jersey, EUA) foram utilizados.

Para as determinações, foram preparadas suspensões em três meios distintos: para todos os meios foi pesada uma quantidade de aproximadamente 50 mg das amostras com certificado de referência e das coletadas em Florianópolis-SC. No primeiro meio, nada foi

adicionado além de água deionizada, até um volume final de 5 mL. No segundo meio, 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  foram adicionados, sendo posteriormente diluído para um volume final de 5 mL. No terceiro meio, após a pesagem da amostra foi adicionado um volume de 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , seguido de posterior adição de uma emulsão de PTFE 6% m/v até um volume final de 5 mL.

Para o preparo da emulsão de PTFE 6% m/v, 3 g de teflon em pó foi medido em um frasco de polipropileno tipo falcon de 50 mL (BD, New Jersey, EUA), sendo posteriormente acrescido de 5 mL de surfactante Triton X-100 e 500  $\mu\text{L}$  de antiespumante Antifoam A. Após a adição de um pouco de água, a mistura foi deixada em banho ultrassônico por 30 minutos, tendo então, seu volume completado para a marca de 50 mL com água destilada e desionizada.

As amostras de solo foram coletadas em frascos de polipropileno de 50 mL. No laboratório, elas foram deixadas aproximadamente 1h na estufa a 180 °C para desumidificação, seguida de moagem manual utilizando almofariz e pistilo de porcelana e, por fim, para aumentar a homogeneidade das amostras e reduzir o tamanho das partículas, as mesmas foram submetidas a 15 minutos no moinho de bolas, sendo assim pulverizadas.

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Escolha dos analitos

Inicialmente, foram selecionadas duas amostras de referência certificadas de rocha e solo cujas concentrações de REEs eram relativamente altas, e as amostras escolhidas foram a TDB-1, de rocha diabásica e TILL-1, de solo. As suspensões foram preparadas a partir de 200 e 150 mg para as amostras de rocha e solo, respectivamente, acrescidas de 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  e diluídas para 10 mL. Estas suspensões foram então analisadas por HR-CS GF AAS para todos os REEs em suas linhas principais, e o que foi observado foi o perfil dos sinais gerados e seus valores de absorvância integrada, com o objetivo de escolher elementos terras passíveis de serem determinados por um método otimizado.

Como é sabido que os REEs são elementos refratários, optou-se pela utilização de forno de grafite sem plataforma de L'vov, pois assim todo o calor produzido no tubo foi aproveitado para a atomização do analito, da mesma forma como melhora a eficiência da etapa de limpeza, reduzindo eventuais efeitos de memória. Optou-se também por se realizar este teste inicial utilizando-se altas temperaturas de pirólise e atomização.

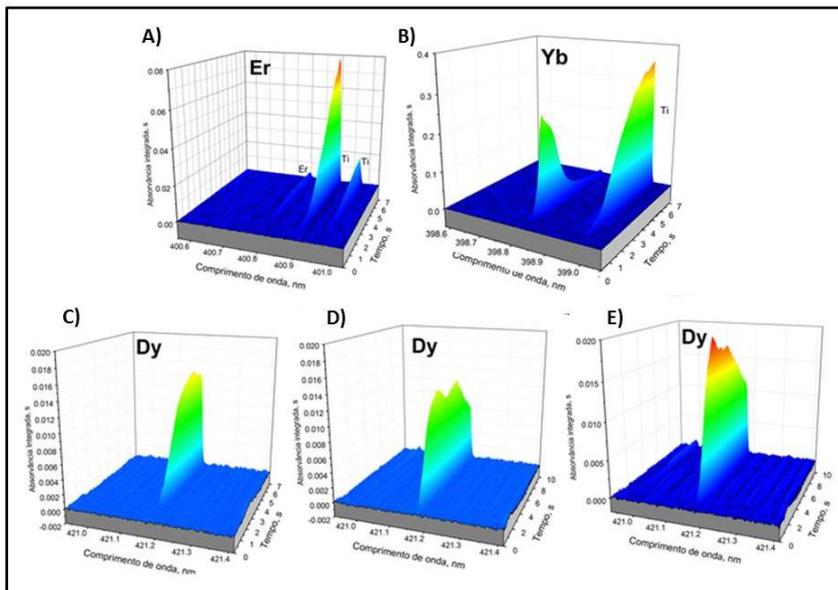
Suspensões tratam-se, como já mencionado, de um sólido finamente disperso em um meio líquido, e em decorrência da atração gravitacional, em repouso o sólido tende a decantar e se acumular em um corpo de fundo. Os principais fatores que influenciam no tempo de decantação são a densidade do sólido e a viscosidade da fase líquida.

Para uma análise representativa, cada porção de amostra levada até o equipamento deve ser igual à anterior, por isso é extremamente necessário que a suspensão sempre seja agitada imediatamente antes de ser transportada para o interior do forno de grafite, e para este fim, foi utilizada agitação manual com auxílio de uma pipeta de Pasteur.

A Figura 2 mostra os sinais de três analitos que geraram sinal distinto do ruído na amostra de rocha. Nenhum analito apresentou coincidência da linha espectral com nenhum concomitante. Na Figura 2 A, que representa o sinal gerado pelo Er, nota-se a presença de dois sinais de titânio em duas linhas secundárias desse elemento, 400,893 nm e 400,966 nm, cujas sensibilidades relativas à linha principal do Ti são de 8,3 e 1,4%, respectivamente, demonstrando que a concentração de Ti nesta amostra é bastante alta. Em decorrência da intensidade do pico de Ti mais à esquerda, o sinal gerado pelo Er ficou muito próximo à linha

base, apesar de ter gerado uma absorvância integrada média em área de 0,02203 s. As temperaturas usadas no programa foram 1500 °C para pirólise e 2650 °C para atomização. O fato de o sinal estar arrastado e cortado no final do eixo do tempo mostra que o analito não foi completamente atomizado e que provavelmente efeito de memória será observado, e que necessita ou de mais tempo de atomização ou de uma temperatura superior. Três leituras foram realizadas em sequência sem introdução de amostra no forno de grafite, gerando sinais de 0,00331, 0,00260 e 0,00256 s de absorvância integrada, mostrando que aproximadamente 10% do analito que foi inserido no forno permaneceu após as limpezas, gerando razoável efeito de memória.

A Figura 2 B representa o sinal gerado pelo Yb, e como pode ser observado também há a presença de um sinal proveniente de uma linha secundária de Ti, cuja intensidade é superior ao próprio analito. O perfil do sinal, em comparação ao do Er, ficou mais próximo de uma gaussiana, mostrando que praticamente todo Yb foi efetivamente atomizado, deixando apenas uma pequena cauda até o final do eixo tempo. A absorvância média gerada foi de 0,81322 s, com um desvio padrão relativo de apenas 1,1%, que significa que a agitação prévia à introdução da amostra do forno do grafite foi satisfatória. Os sinais gerados em leituras com o forno vazio demonstraram que menos de 1% do Yb adicionado permaneceu retido para gerar um negligenciável efeito de memória, sendo então selecionado como primeiro analito. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram as mesmas do programa do Er.

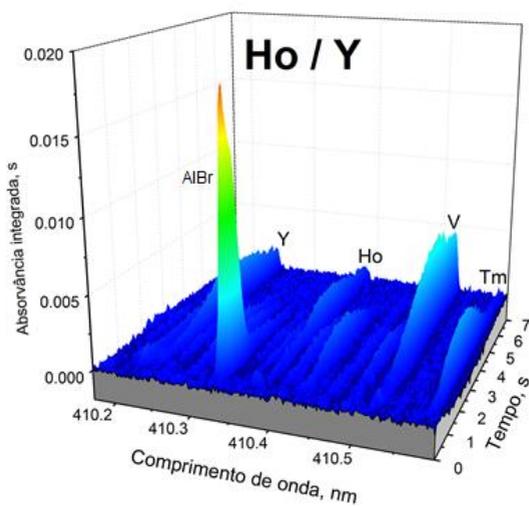


**Figura 2:** Gráficos tridimensionais dos sinais gerados pelos analitos A) Er, com temperatura de pirólise ( $T_p$ ) de 1500 °C e temperatura de atomização ( $T_a$ ) de 2650 °C; B) Yb com  $T_p$  de 1500 °C e  $T_a$  de 2650 °C; C) Dy , com  $T_p$  de 1500 °C e  $T_a$  de 2650 °C por 7 s; D) Dy , com  $T_p$  de 1500 °C e  $T_a$  de 2650 °C por 10 s; E) Dy , com  $T_p$  de 1500 °C e  $T_a$  de 2700 °C por 10s em suspensão da amostra certificada TDB-1.

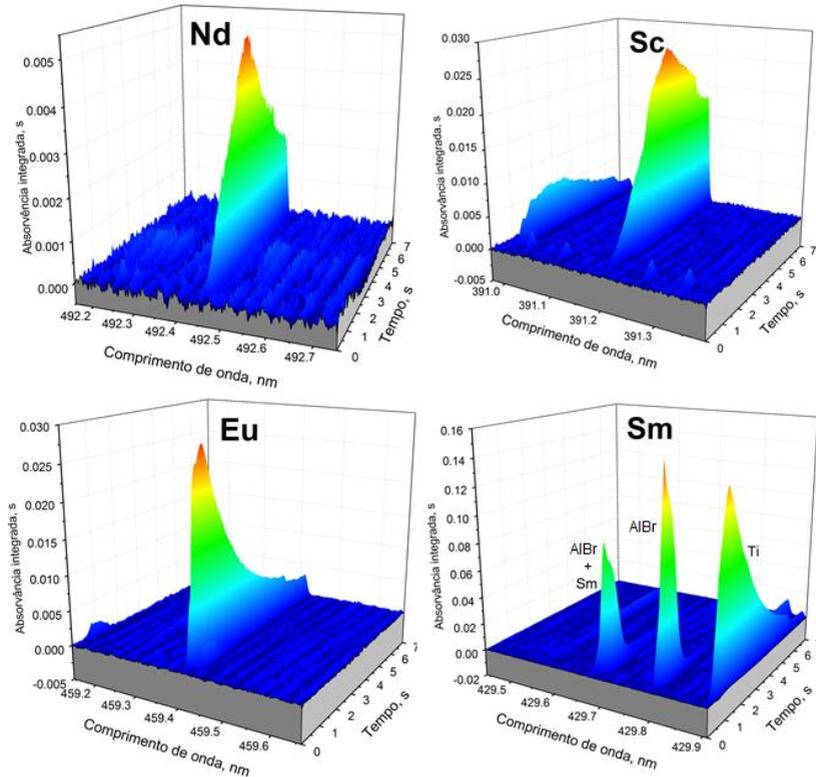
As Figuras 2 C, D e E, representam os sinais gerados pelo Dy em uma série de três condições aplicadas para este analito. Na Figura 2C foram utilizados 1500 °C de pirólise e 2650 °C de atomização, que durou 5s enquanto a integração foi feita em 7s. Pode-se ver claramente que o sinal, de boa intensidade, foi cortado antes mesmo de iniciar o retorno à linha base, mostrando que apenas uma pequena parcela foi atomizada neste tempo e nesta temperatura, assim como um grande potencial para efeito de memória significativo foi observado. O valor médio das absorvâncias em área foi de 0,11157 s, e a porcentagem aproximada deste valor reproduzida em forma de efeito de memória foi superior a 15%. Na Figura 2 D a condição térmica aplicada foi a mesma, porém a atomização foi estendida para 10s, assim como o tempo de leitura, e um atraso de 0,5s foi programado para o início da leitura. O valor médio de absorvância integrada foi mais alto para esta condição, 0,25764 s, mas o sinal continuou estendido e cortado. A Figura 2 E traz

a terceira condição aplicada, na qual um aumento na temperatura de atomização para 2700 °C foi adotado, aumento na rampa entre a pirólise e a atomização também foi adotada, por isso o atraso na leitura foi retirado. A etapa de limpeza foi estendida para 10s também, e o sinal gerado teve valor de absorvância integrada de 0,35309 s, com mais de 20% de resgate como efeito de memória na primeira leitura do forno vazio, porém com redução nas duas leituras subsequentes: 0,07136, 0,04042 e 0,02935 s. Apesar do alto efeito de memória observado neste ponto, esta condição foi a que gerou o maior valor de absorvância e o melhor perfil de sinal, em que o corte no eixo do tempo foi feito quando o sinal já estava decrescente.

As Figuras 3 e 4 mostram os sinais gerados a partir da amostra de solo. Praseodímio, La, Ce, Gd, Tb, Lu e Pm não geraram sinal, podendo ser em decorrência do fato de o equipamento não atingir suas temperaturas de atomização ou até mesmo por não estarem presentes na amostra em concentrações suficientes para superar suas massas características. O Tm apresentou um sinal muito pequeno e arrastado, o excluindo da seleção. Os elementos Y e Ho apresentaram sinais similares ao Tm, porém, ambos apareceram dentro da mesma janela espectral, conforme pode-se observar na Figura 3, o que tornaria suas determinações possíveis de forma simultânea no caso de estarem presentes em maiores concentrações. O Nd apresentou um bom sinal, no entanto o valor de absorvância era muito baixo e optou-se por não se trabalhar com ele. O Sc, Sm e Eu apresentaram sinais significativos e mais intensos, como mostrado na Figura 4. O mesmo procedimento foi realizado adicionando-se 50 µL de HF nas suspensões para verificar se havia melhora para algum elemento ao se extrair dos retículos de sílica presentes no solo, mas não houve mudanças significativas.



**Figura 3.** Gráfico tridimensional da janela espectral contida entre 410,1703 e 410,5956 nm, cujas linhas principais de Y e Ho estão contidas, juntamente com linhas secundárias de V e Tm.



**Figura 4.** Gráficos tridimensionais dos sinais gerados por Nd, Sc, Eu e Sm na amostra de solo TILL-1.

Os sinais de Nd e Sc ficaram com seus perfis semelhantes, sendo cortados no eixo do tempo enquanto começavam a decrescer para a linha base, porém o sinal de Sc se apresenta mais intenso. O Eu apresentou rápido retorno à linha base, apesar de ainda restar uma cauda. O Sm apresentou, dentre os 4, o melhor perfil de sinal, tendo seu pico máximo logo após o início da medida, e retornando rapidamente para a linha base, sem apresentar cauda. Com isso pode-se observar que o Sm é o mais volátil dentre estes 4 analitos, com o menor potencial de efeito de memória significativo e a possibilidade de se utilizar uma temperatura de atomização menos agressiva ao forno de grafite, estendendo sua vida útil.

A princípio, Sm havia sido escolhido para ser o 3º analito do estudo por ser o mais volátil, e participou de todas otimizações futuras. Porém, posteriormente foi observado que, na verdade, o sinal estava

sendo gerado juntamente com a molécula AlBr, que possui uma linha de absorção coincidente com a linha principal do Sm. Testes foram realizados com padrões separados de Al e Br para reprodução do sinal de absorvância molecular, obtendo sucesso e possibilitando que fosse salvo no banco de dados do equipamento o perfil molecular naquela janela espectral. Com isso, foi utilizado o recurso matemático de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) para subtrair o perfil molecular do sinal gerado para a amostra, mas a concentração de Sm era tão baixa em relação à concentração de Al que os sinais estavam sendo subcorrigidos e ainda ficando com valor superior ao real da concentração de Sm, indicando que a correção LSBC não foi eficiente, inviabilizando o estudo.

Foram então realizados alguns testes para a escolha de Sc ou Eu como terceiro analito, e verificou-se que Sc está presente na amostra em concentração muito superior, porém apresentou um severo efeito de memória, necessitando de dezenas de etapas de limpeza para eliminar os resíduos de uma única injeção no tubo, ao mesmo tempo em que Eu apresentou pouquíssimo efeito de memória e concentração adequada, sendo então selecionado como terceiro analito.

Ao final dos testes preliminares foi observado que o forno de grafite estava muito desgastado, e as conclusões acerca desse fato foram que dois fatores poderiam estar promovendo o desgaste prematuro do forno: a agressividade das amostras geológicas em função do alto teor de silicato e óxidos de alta resistência e a utilização de temperaturas extremas, que tradicionalmente reduzem a vida útil do forno de grafite. Para proteger o forno do desgaste acelerado, foi utilizado tungstênio como modificador permanente, cujo recobrimento foi realizado com 1000 µg deste elemento seguido de tratamento térmico.

## **6.2. Preparo das suspensões e teste de extração**

Foram então escolhidos três elementos para serem representativos dos outros REEs no estudo: Yb, mais volátil, Dy, mais refratário e Eu, intermediário. Foram realizados, então, os experimentos para selecionar os melhores meios de preparo para as suspensões.

Três materiais certificados de referência de diferentes matrizes geológicas foram selecionadas: SOIL-7 (solo), SARM-20 (carvão) e JG-2 (rocha). A Tabela 6 compila os cinco diferentes meios de suspensão testados. A presença de HF na suspensão foi avaliada em função de ser um potente reagente utilizado na abertura de amostras geológicas por possibilitar a quebra de retículos cristalinos de sílica, o que poderia

favorecer a extração dos REEs. No entanto, é conhecido que fluoretos de REEs são insolúveis e o uso de HF deve ser avaliado criteriosamente. Neste sentido REEs foram determinados nas suspensões e nos sobrenadantes de forma a observar quanto dos REEs são extraíveis das amostras em função do meio, não como objetivo de avaliar a extração em si, mas como critério de assumir a condição capaz de garantir a melhor precisão, uma vez que a agitação das suspensões foi necessária constantemente e, sendo o analito parcialmente extraído, essa representatividade a cada injeção fica menos prejudicada.

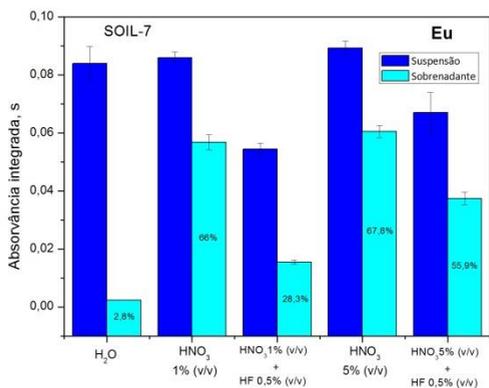
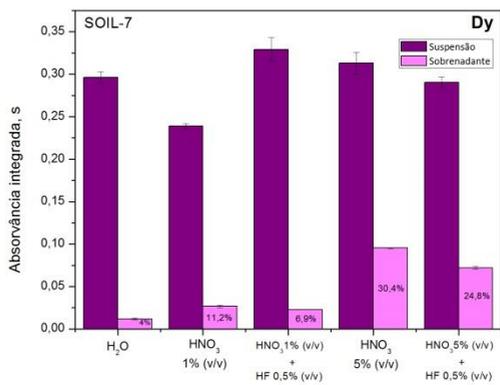
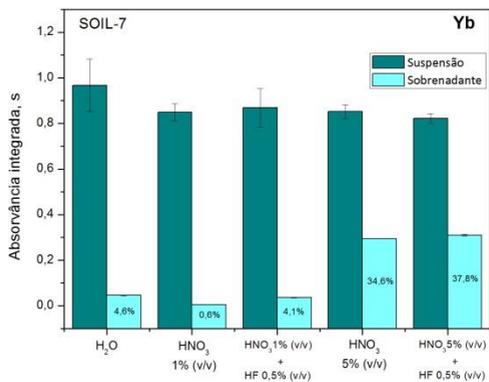
**Tabela 6.** Diferentes meios de preparo das suspensões para o estudo de extração de Yb e Dy em amostras de rocha, carvão e solo.

<i>Meio de suspensão n°</i>	<i>Componentes do meio da suspensão</i>
<b>1</b>	H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	1% HNO <sub>3</sub> (v/v)
<b>3</b>	1% HNO <sub>3</sub> (v/v) + 0,5% HF (v/v)
<b>4</b>	5% HNO <sub>3</sub> (v/v)
<b>5</b>	5% HNO <sub>3</sub> (v/v) + 0,5% HF (v/v)

Antes das análises, as amostras em suspensão foram deixadas 24h em repouso em ambiente não refrigerado para promover o máximo de extração para a fase líquida, reduzindo assim a dependência da agitação no processo de análise. Pelo mesmo motivo, os frascos foram deixados na horizontal para que o sólido da suspensão pudesse se espalhar por todo seu interior, aumentando a área superficial entre a fase líquida e a fase sólida, o que aumenta a probabilidade da extração dos analitos.

As medidas foram realizadas nas suspensões, gerando valores de absorvância referentes à quantidade de analito total presente na mistura, e imediatamente as amostras foram submetidas a 20 minutos de centrifugação a 5000 rotações por minuto, tendo seus sobrenadantes separados e analisados, cujo valor de absorvância foi relativo à porção de analito que foi extraída para a fase líquida.

Na Figura 5 estão expostos os gráficos gerados para a matriz solo, que como será explicitado ao longo da discussão, será a matriz padrão utilizada para as demais otimizações.



**Figura 5.** Gráficos de comparação entre as análises das suspensões e as análises dos sobrenadantes para os analitos Yb, Dy e Eu no estudo de extração realizado com a amostra SOIL-7.

O comportamento dos analitos Yb e Dy foi semelhante, tendo apresentado extrações entre 0,5 e 38% e, os valores obtidos para o Yb nas suspensões não sofreu variações de um meio de preparo para o outro, o que mostra que a homogeneização prévia às leituras foi satisfatória. Para o Dy uma variação maior entre os diferentes preparo pode ser observado evidenciando que a homogeneização para este analito foi um fator crítico, no entanto de forma geral, ambos os analitos comportam-se bem nas suspensões em diferentes meios. Baixo percentual de extração foi observado evidenciando que estes analitos são bastante estáveis na matriz. Apesar de as percentagens de extração terem sido maiores para concentrações ácidas elevadas, o meio de preparo selecionado como padrão para as otimizações foi o meio nº 2, com 1% v/v de ácido nítrico, uma vez que para as suspensões, que são o foco do trabalho, o resultado foi significativamente bom e apresentando RSDs inferiores a 10%, e considerando o acréscimo de ácido a melhora não foi tão expressiva, e como uma das premissas para a amostragem em suspensão, uma menor concentração ácida gera resíduos menos tóxicos e mais simples de tratar, além de aumentar a vida útil dos fornos de grafite a serem utilizados.

Em comparação com os outros analitos, Eu obteve um comportamento razoavelmente distinto, em que se pode observar que a porcentagem extraída para a fase líquida na presença de  $\text{HNO}_3$  é muito superior do que para Yb e Dy, conforme pode-se observar na Figura 6 que mostra as percentagens de extrações obtidas considerando os sobrenadantes das suspensões para Eu, Dy e Yb, nesta é possível observar que o Eu é o mais extraível dos analitos estudados chegando a aproximadamente 68% de extração. É possível observar ainda que a presença de HF prejudica substancialmente os resultados, tanto para as suspensões quanto para os sobrenadantes. A redução nos valores de absorvância para as suspensões pode ser explicada pela formação de fluoretos voláteis de Eu, que são eliminados ainda na etapa de pirólise, e para os sobrenadantes, a formação de fluoretos de Eu, que são sólidos e precipitam, sendo eliminados com o corpo de fundo da mistura. Fora a supressão promovida pelo HF, não houve grande diferença nos resultados das suspensões, portanto a escolha do meio da suspensão foi à mesma em relação aos outros analitos: meio nº 2, 1%  $\text{HNO}_3$  (v/v).

### 6.3. Resistência e vida útil do forno de grafite

Durante o processo das otimizações foi verificado que o forno de grafite, mesmo com recobrimento de W, ainda estava sendo muito desgastado em poucas queimas em decorrência da agressividade das amostras e das temperaturas extremas aplicadas nas etapas de atomização características dos analitos e limpeza. Foi então iniciado um estudo paralelo com o objetivo de estender ao máximo a vida útil dos fornos de grafite que ainda seriam utilizados no projeto, poupando assim uma grande quantidade de material de alto valor agregado, cuja obtenção não é trivial, além de que qualquer desperdício de material de laboratório gera excesso de resíduos que devem ser propriamente tratados para não causarem nenhum impacto ao meio ambiente.

Um detalhe deveras inconveniente acerca deste contexto é o fato de que foi observado que alguns dos REEs são extremamente dependentes da condição do forno de grafite, uma vez que enquanto o forno está novo, a camada de grafite pirolítico garante uma superfície livre e minimamente porosa, cuja área superficial interna do tubo é a menor possível e reduz a probabilidade do analito interagir com o grafite da parede do forno. À medida que o forno vai se desgastando, o grafite eletrolítico vai sendo exposto, e por ser muito mais poroso, eleva a área superficial interna do forno, aprisionando os analitos, que por sua vez não são os mais fáceis de se atomizar, reduzindo drasticamente a eficiência da atomização, que reduz a sensibilidade e promove significativo aumento no efeito de memória.

Como somente o recobrimento convencional do forno com tungstênio não estava sendo suficiente, várias alternativas foram levantadas e começaram a ser testadas por ordem de simplicidade. Foi observado que o primeiro sinal de desgaste aparecia nas paredes internas laterais do tubo, onde não era possível realizar o recobrimento pelo fato de que o volume máximo de injeção permitido pelo software do equipamento, de 50  $\mu\text{L}$ , não era suficiente para atingir a lateral das paredes internas do forno de grafite. Dessa forma, foi experimentado baseado na literatura adaptar um método relatado por Resano et.al. [56] que baseia-se em colocar alguns fornos com sinais iniciais de desgaste, juntamente com fornos novos já recobertos com W, em banho de imersão de 24h em uma solução de 1 g  $\text{L}^{-1}$  de W, seguido de 20 minutos na estufa a uma temperatura entre 120 e 180  $^{\circ}\text{C}$  para total evaporação da água da solução. Posteriormente os fornos eram tratados termicamente no equipamento juntamente com o reforço de mais 150  $\mu\text{g}$  do mesmo modificador permanente.

Com isso, a vida útil dos fornos foi aumentada em torno de duas vezes antes do total desgaste térmico, entretanto, alguns continuavam a sofrer erosão prematura em decorrência da agressividade das amostras de rocha, que como forma de contenção de gastos desnecessários, foi convenientemente retirada do projeto juntamente com as amostras de carvão, o que reduziu aproximadamente 66% das queimas que ainda seriam realizadas no projeto, evitando que muitos fornos de grafite (dezenas) fossem desnecessariamente consumidos ao longo do percurso.

O método da imersão apresentou boa resposta ao objetivo de estender a vida útil do forno de grafite, mas sempre ficou claro que o tratamento térmico recebido pela porção de W nas paredes internas do forno não proporcionava a mesma qualidade de recobrimento que era feito na base do tubo, pelo programa de recobrimento automático do equipamento, e o número de queimas máximo de cada forno ainda era insuficiente para que fosse alcançada a conclusão dos estudos antes que se esgotasse o estoque de fornos de grafite. Foi então que, utilizando de um recurso de enriquecimento *in situ* oferecido pelo próprio equipamento quando operando com forno de grafite, o mesmo foi “enganado” para que fosse criado um programa de recobrimento com enriquecimento da solução no interior do forno, permitindo a injeção de 150 µL da solução de tungstênio, que alcançava as paredes do forno onde havia maior desgaste. Utilizando-se este método de recobrimento e excluindo-se a matriz rocha do projeto, a vida útil dos fornos foi estendida em até 10 vezes em comparação ao início.

A Tabela 2 expõe o programa de temperaturas utilizado no recobrimento do forno de grafite e a Tabela 7 demonstra o número de queimas máximo obtido com cada método de recobrimento experimentalado.

**Tabela 7.** Número de queimas máximo dos fornos de grafite para cada método de recobrimento.

<i>Método de recobrimento</i>	<i>Número máximo de queimas</i>
<i>Nenhum</i>	40 - 60
<i>Padrão</i>	60 - 90
<i>Imersão</i>	150 - 200
<i>Enriquecimento</i>	300 - 500

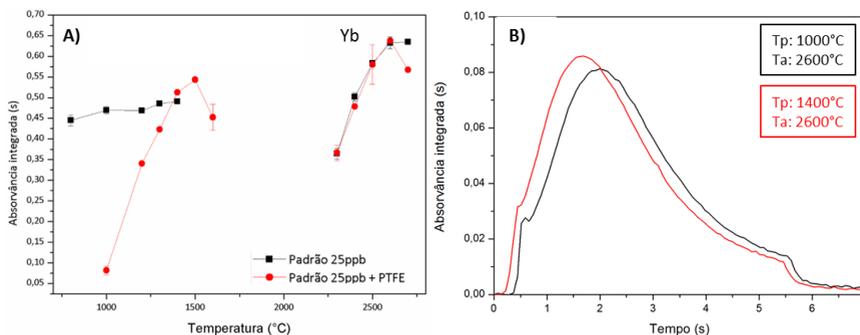
#### **6.4. Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização: Investigação quanto ao uso de politetrafluoretileno**

A próxima etapa do trabalho foi a realização das curvas de pirólise e atomização para otimização das temperaturas a serem utilizadas no programa final para cada analito. Foram realizadas as curvas com padrões aquosos dos analitos e na amostra certificada de solo TILL-1.

Outro aspecto introduzido nesta etapa foi a utilização de politetrafluoretileno como fonte de F na etapa de atomização para tentar, de alguma forma, aumentar a eficiência de atomização dos REEs. Como comentado na seção 1.3, PTFE vem sendo usado em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado quando este opera com o sistema de vaporização eletrotérmica (ETV ICP-OES) como agente de “fluoração”, e ainda não se sabe exatamente o motivo, mas ele age de forma a aumentar a eficiência de vaporização dos REEs, possivelmente formando em etapas intermediárias de atomização espécies de fluoretos voláteis de REEs.

Portanto, todos os ensaios foram realizados sem e com PTFE e, inicialmente utilizou-se o PTFE na forma de modificador químico, sendo adicionado no forno a cada ciclo com a alíquota da amostra e/ou padrão, mas posteriormente verificou-se que sua melhor utilização se dá quando este está presente no meio da suspensão.

A Figura 6 apresenta as curvas geradas para Yb com padrão aquoso com e sem PTFE, juntamente com os gráficos tridimensionais dos sinais gerados nas condições ótimas de pirólise e atomização obtidas com e sem PTFE segundo cada curva obtida.



**Figura 6.** (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb 1% v/v  $\text{HNO}_3$ . Durante a curva de pirólise,  $T_a$  foi fixada em  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  e, durante a curva de atomização,  $T_p$  foi fixada na temperatura ótima,  $1000$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (+) o uso de PTFE.

Como pode ser observado nas curvas da Figura 6, na ausência de PTFE tem-se um comportamento de elevada estabilidade térmica sem perdas significativas até  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Considerando o padrão na presença de PTFE, não há geração de sinal para temperaturas de pirólise abaixo de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que pode ser provocado pela presença de fumaça excessiva no caminho óptico no momento da leitura de absorvância, pois com o uso de baixas temperaturas apenas uma pequena parcela do material orgânico presente na emulsão de PTFE (surfactante, anti-espumante e o próprio PTFE) é eliminado na pirólise, o que gera um fundo contínuo que supera a capacidade de correção de fundo do equipamento. Um indício disso foi o fato de que em tais condições, o espectro tridimensional mostrava uma série de picos semelhantes ao ruído instrumental, com valor de absorvância integrada superior a 1. A partir de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  nota-se que o valor de absorvância foi aumentando à medida que a temperatura de pirólise era aumentada, efeito que somente foi observado para a curva com padrões aquosos.

Uma possível explicação para esse perfil de curva seria que em baixas temperaturas o Yb interage com algum produto de decomposição proveniente dos dímeros de tetrafluoretileno fundido (p.f.  $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ), cuja volatilidade é alta o suficiente para que uma grande parcela deste intermediário seja eliminada na etapa de pirólise.

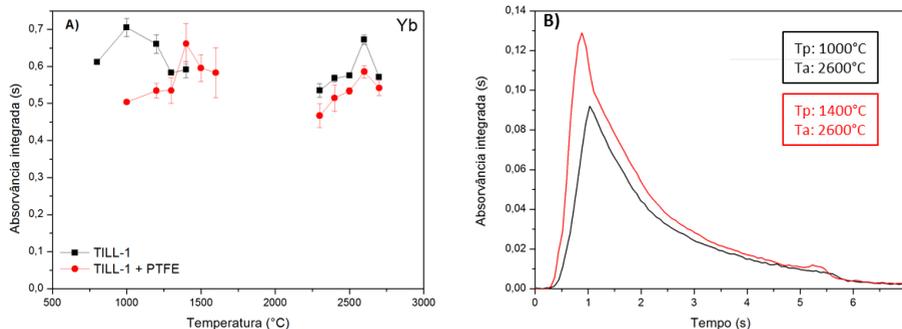
À medida que a temperatura vai sendo aumentada, um produto de decomposição do PTFE chamado de perfluoroisobutileno (PFIB),

descrito pela literatura [57], vai sendo formado em populações cada vez maiores, uma vez que sua formação passa a ser favorecida quando o PTFE fundido atinge 1000 °C, até o ponto em que sua população é suficiente para que seja formado um suposto intermediário PFIB-Yb, que possui estabilidade térmica suficiente para perdurar na etapa de pirólise e chegar na etapa de atomização, que é quando agir, supostamente, para o aumento da eficiência de atomização dos REEs. Este produto de decomposição, quando não se encontra interagindo com os REEs, se chama PFIB e tem fórmula  $C_4F_8$ , é um gás e encontra-se na literatura a informação de que é bastante tóxico, ressaltando a importância de um sistema de exaustão eficiente imediatamente acima do espectrômetro.

As temperaturas de atomização ótimas escolhidas foram as mesmas para ambas as condições, 2600 °C, enquanto que as temperaturas de pirólise foram 1000 e 1400 °C para o padrão aquoso sem adição e com adição de PTFE, respectivamente. Vale ressaltar que sem PTFE temperaturas superiores a 1000 °C são possíveis mas esta foi a escolhida como compromisso com os resultados obtidos para a amostra conforme discute-se a seguir.

Observa-se também que o perfil do sinal com PTFE, em seu ponto ótimo de temperaturas, foi refinado em relação ao sinal obtido nos pontos ótimos das curvas sem PTFE, atingindo maior altura e menor largura, o que pode significar melhora na eficiência de atomização, mas como o Yb já se mostra relativamente eficientemente atomizado, não houve diferença significativa nos valores de absorvância integrada.

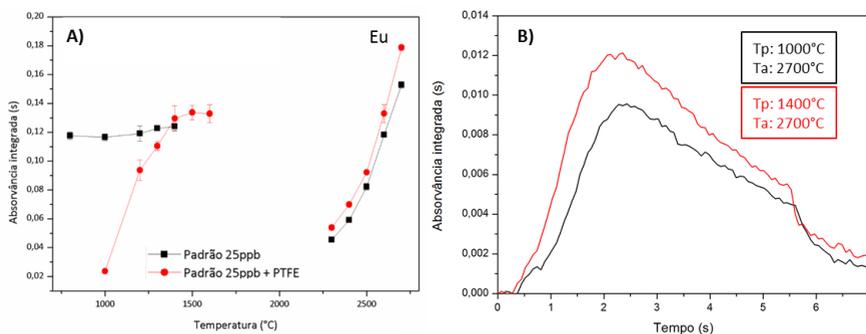
Na Figura 7 observa-se a curva de pirólise e de atomização do Yb na amostra TILL-1 preparada sob a forma de suspensão com 1%  $HNO_3$  v/v, assim como os gráficos gerados nas temperaturas de pirólise e de atomização consideradas ótimas com e sem a adição de PTFE. Considerando a amostra, o comportamento térmico observado foi distinto do observado para o Yb no padrão aquoso. Para a suspensão sem PTFE acima de 1000 °C já observa-se perdas do analito. O Yb em PTFE se comportou diferente na amostra em relação ao padrão, não apresentando um perfil crescente tão significativo, apresentando sinal em baixas temperaturas, com exceção de 800 °C, fato que provavelmente está associado a algum efeito de matriz de forma que o Yb apresenta-se mais estável termicamente na presença da matriz, não sendo o intermediário PFIB-Yb o único mecanismo de atomização, possivelmente pelo Yb não estar livre na matriz. As temperaturas de pirólise e de atomização ótimas foram 1000 e 2600 °C sem PTFE e 1400 e 2600 °C com PTFE.



**Figura 7.** (A) Curvas de pirólise e atomização de Yb para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2400 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (-) o uso de PTFE.

O perfil do sinal com PTFE foi consideravelmente refinado, tendo ganhado muito em altura e perdido em largura, mas novamente, o valor da absorvância integrada não teve mudança significativa.

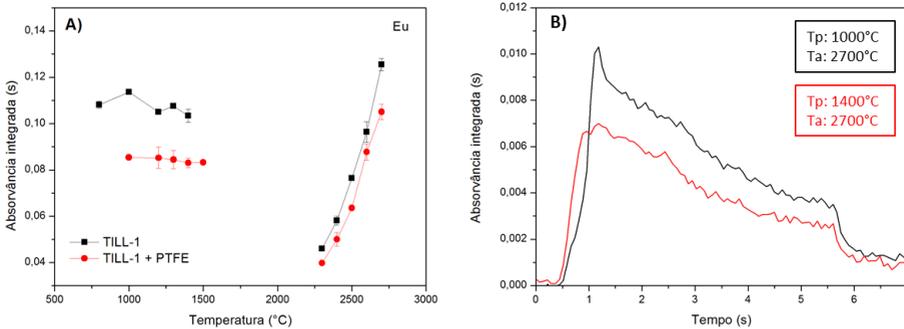
Na Figura 8 encontra-se o gráfico das curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso 25 µg L<sup>-1</sup> de Eu com e sem adição de PTFE 6% (m/v) e os respectivos espectros do Eu nas temperaturas ótimas. O perfil das curvas foi semelhante às curvas obtidas para o padrão aquoso de Yb, que na ausência de PTFE mostraram considerável estabilidade térmica, no entanto com a adição de PTFE, apenas acima de 1000 °C observa-se sinal para o Eu.



**Figura 8.** (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso 25 µg L<sup>-1</sup> de Eu 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (-) o uso de PTFE.

Acredita-se que o mesmo mecanismo de atomização discutido para o Yb pode estar ocorrendo na presença de PTFE de forma que alta energia é necessária para favorecer a formação de um intermediário entre PFIB-Eu, que apresenta maior estabilidade térmica de forma a conseguir atingir temperaturas de pirólise superiores a 1500 °C. Apesar de se poder selecionar temperaturas ótimas diferentes na etapa de pirólise, se optou por manter os mesmos 1000 e 1400 °C para as soluções sem e com adição de PTFE, respectivamente. As atomizações foram fixadas em 2700 °C, porém possivelmente se poderia adotar temperaturas mais altas se o equipamento fosse preparado para operar em condições mais extremas, uma vez que a curva de atomização até 2700 °C ainda foi crescente, sem o menor sinal de diminuição na taxa de elevação. O perfil dos sinais transientes não sofreu alteração quase alguma na presença de PTFE, mas o valor de absorvância integrada foi razoavelmente aumentado.

A Figura 9 apresenta os gráficos de pirólise e de atomização para Eu em suspensão do material de referência de solo TILL-1, e os respectivos espectros do Eu na amostra nas temperaturas ótimas.



**Figura 9.** (A) Curvas de pirólise e atomização de Eu para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1400 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (-) o uso de PTFE.

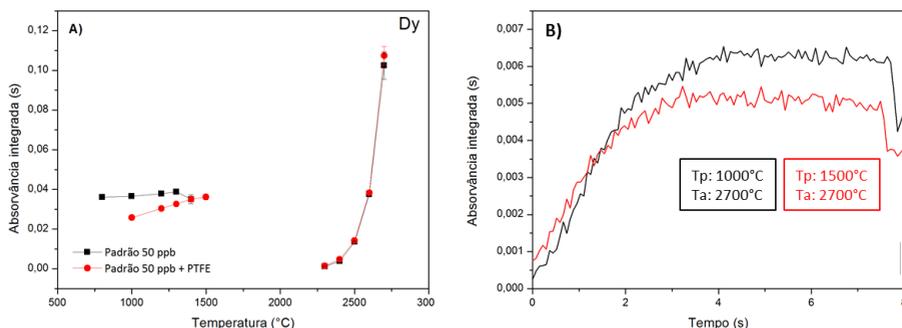
Assim como o Yb, o efeito de matriz parece ser pronunciado e em ambos os casos, com e sem PTFE, estabilidade térmica é observada. Sem PTFE estabilidade foi observada até temperaturas de 1000 °C com leve decréscimo da curva em temperaturas superiores. Com adição de PTFE observa-se sinal praticamente constante desde baixas temperaturas de pirólise. As curvas de atomização foram bem características, quanto maior a temperatura de atomização maior a intensidade de sinal. As temperaturas estabelecidas foram as mesmas que no padrão aquoso, 1000 e 1400 °C de pirólise sem e com adição de PTFE, respectivamente, e 2700 °C de atomização para ambos os casos.

Todos os valores de absorvância ficaram mais baixos com o uso de PTFE para o Eu, mas isso se dá pelo desgaste do forno de grafite e o fato de que, dentre os 3 analitos deste trabalho, o Eu foi o que mais sofreu influência da integridade do grafite pirolítico, tendo redução considerável nos valores de absorvância com apenas dezenas de queimas.

Novamente, não houve grande diferença no perfil dos sinais transientes, apenas uma redução de intensidade, provavelmente em decorrência do estado do forno de grafite, que faz com que o processo seja menos sensível para Eu. Dentre os três analitos, Eu se mostrou o mais dependente da condição do forno, apresentando sinais menos intensos e mais prolongados após relativamente poucas queimas.

A Figura 10 apresenta as curvas de pirólise e de atomização para solução aquosa  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy com e sem o uso PTFE, assim como os gráficos dos sinais gerados para as condições ótimas de pirólise e de atomização considerando a presença e ausência de PTFE.

Para o padrão aquoso de Dy sem PTFE demasiada estabilidade térmica foi observada até  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  sem perdas significativas do analito. Para o padrão aquoso com PTFE, apesar de menos pronunciado, pôde-se observar a ascendência no valor de absorvância à medida que se aumentava a temperatura de pirólise, como para os analitos anteriores, possivelmente pelo mesmo mecanismos de formação de intermediário PFIB-Dy porém este parece não ser o único mecanismo já que o perfil crescente não é tão pronunciado. As temperaturas de pirólise adotadas para esta etapa foram as mesmas escolhidas anteriormente,  $1000$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  sem e com adição de PTFE, respectivamente. Assim como para o Eu, as temperaturas de atomização adotadas foram a temperatura máxima aplicada no equipamento,  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ , com indícios de que, se o equipamento operasse a temperaturas mais altas, estas seriam melhores opções.

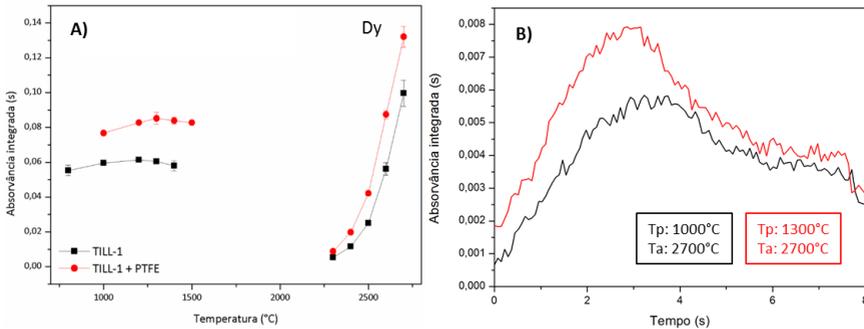


**Figura 10.** (A) Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy  $1\% \text{ v/v HNO}_3$ . Durante a curva de pirólise,  $T_a$  foi fixada em  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$  e, durante a curva de atomização,  $T_p$  foi fixada na temperatura ótima,  $1000$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (+) o uso de PTFE.

O perfil dos sinais transientes não teve grande mudança, mas o valor de absorvância integrada foi razoavelmente aumentado. Como se pode notar, estes sinais estão longe de uma gaussiana, que seria o perfil ideal de um sinal transiente, entretanto, parte do objetivo deste trabalho

foi determinar se é possível realizar análises e determinações nestes casos, uma vez que as temperaturas mais adequadas para a atomização de alguns REEs são superiores à máxima alcançada pelo equipamento, o que torna necessário que se lide com um elevado efeito de memória.

Outro aspecto relativo ao disprósio que foi otimizado nesta etapa do trabalho foi o tempo de leitura e atomização. Com o intuito de preservar a integridade do forno de grafite, os tempos de leitura e atomização foram reduzidos de 10 para 8s, e um atraso de 1s foi aplicado para o início da leitura, que foi a condição que melhor enquadrou o sinal do Dy, pois apesar de cortar o início do mesmo, passa a integrar um segundo além, aproveitando uma maior área do sinal transiente.



**Figura 11.** (A) Curvas de pirólise e atomização de Dy para a amostra de solo TILL-1 1% v/v HNO<sub>3</sub>. Durante a curva de pirólise, Ta foi fixada em 2600 °C e, durante a curva de atomização, Tp foi fixada na temperatura ótima, 1000 e 1300 °C, sem e com o uso de PTFE, respectivamente; (B) Gráficos bidimensionais dos sinais gerados nos pontos ótimos sem (-) e com (+) o uso de PTFE.

A Figura 11 apresenta as curvas de pirólise e atomização e os espectros dos sinais gerados nas temperaturas ótimas para Dy em suspensão da amostra de solo TILL-1, com e sem PTFE. Observa-se que a utilização de PTFE trouxe um aumento considerável nos valores de absorvância integrada para este analito. Com e sem adição de PTFE uma elevada estabilidade térmica foi observada. A temperatura de pirólise adotada para a suspensão sem PTFE se manteve em 1000 °C, porém com PTFE se adotou uma temperatura razoavelmente menor do que para os outros analitos, 1300 °C, que na curva de pirólise foi o ponto que apresentou maior intensidade de sinal, além de ser uma forma de

compensar uma pequena parcela do desgaste promovido no forno de grafite por este programa de atomização de 8s. As temperaturas de atomização ótimas se mantiveram inalteradas conforme pode-se verificar nas curvas de atomização, 2700 °C.

Os perfis dos sinais transientes com e sem PTFE mostraram que houve melhora na atomização do analito com a utilização da emulsão de PTFE, elevando a intensidade do sinal e amenizando substancialmente o efeito de memória, que por sua vez, era muito pronunciado.

## 6.5. Determinações

Otimizados os programas de temperatura para todos os analitos com e sem a presença de PTFE 6% (m/v), conforme Tabelas 3 e 4, foram então realizadas as calibrações para as posteriores determinações. Os 3 analitos foram determinados em 3 de referência certificados de solo, TILL-1, TILL-3 e SOIL-7, e em 3 amostras reais coletadas dentro do município de Florianópolis, sendo uma no bairro Lagoa da Conceição, outra no Campus da UFSC e a terceira na parte continental da cidade, no bairro Estreito.

Todas as amostras foram determinadas em três diferentes meios de suspensão, sendo eles: meio 1: apenas água; meio 2: em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) e; meio 3: HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) + PTFE 6% (m/v). Disprósio foi determinado somente no meio de preparo de suspensões nº 3 em função do efeito de memória, que era muito mais pronunciado sem o uso do PTFE, tornando o processo de determinação extremamente dependente de inúmeras limpezas extras, comprometendo a integridade do forno de grafite e, mesmo assim, fornecendo resultados crescentes e duvidosos no decorrer das análises.

A estratégia da ordem dos analitos a serem determinados em uma série de análises foi escolhida com base no melhor desempenho do forno de grafite, sendo fixado o Eu como o primeiro analito, pois este foi o que apresentou maior dependência com o estado do forno de grafite, então se faziam as suas determinações a partir do forno de grafite menos desgastado. Em segundo lugar, as determinações de Yb, que apesar de ser o menos dependente do estado do forno de grafite, vem antes do Dy por ter o programa de temperaturas mais ameno, com a utilização de uma menor temperatura de atomização e menos tempo nesta etapa. Por último foram sempre realizadas as determinações de Dy, que possui o programa mais agressivo ao forno de grafite, com mais tempo de atomização na temperatura máxima. Esta mesma ordem será seguida na discussão.

Nas Tabelas 8, 9 e 10 estão demonstrados os parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para o Eu, Yb e Dy, respectivamente.

**Tabela 8.** Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Eu.

<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho,</i> $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Coefficiente angular,</i> $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	<i>R</i>	<i>LOD,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>LOQ,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	1 - 30	0,0096	0,9998	0,02	0,06
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1 - 30	0,0081	0,9998	0,04	0,2
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	1 - 30	0,0033	0,9998	0,03	0,1

**Tabela 9.** Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Yb.

<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho,</i> $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Coefficiente angular,</i> $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	<i>R</i>	<i>LOD,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>LOQ,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	1 - 30	0,0254	0,9999	0,01	0,03
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1 - 30	0,0259	0,9996	0,01	0,03
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	1 - 30	0,0179	0,9999	0,01	0,03

**Tabela 10.** Parâmetros de mérito da calibração com padrões aquosos para Dy.

<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho,</i> $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Coefficiente angular,</i> $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	<i>R</i>	<i>LOD,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>LOQ,</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	10 - 50	0,0012	0,9977	0,2	0,7

Os limites de detecção (LOD) foram calculados a partir de 3 vezes o desvio padrão de 10 leituras do branco, dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração. Os limites de quantificação (LOQ) foram calculados a partir de fórmula semelhante, apenas multiplicando-se o desvio padrão das leituras do branco por 10 ao invés de 3. Ao final, as unidades foram convertidas para  $\mu\text{g g}^{-1}$  considerando-se uma massa média de amostra de solo de 0,05 g para suspensões de 0,005 L.

Há diferença de sensibilidade apresentada para cada condição, e a suspensão com PTFE se mostrou a que oferece menor sensibilidade para os três analitos, porém, além da possibilidade quanto a diferença no mecanismo de atomização em função da presença de PTFE, existe a influência quanto a condição do forno de grafite, em que o Eu se mostrou muito dependente. Após aproximadamente 80 queimas, a sensibilidade para este analito cai em torno de 50%, e isso pode ter influenciado na sensibilidade para o uso de PTFE, nesse caso.

A Tabela 11 apresenta todos os resultados obtidos para determinação de Eu, Yb e Dy nos três meios de preparo de amostra, assim como seus valores indicados nos certificados de referência. Tais

valores indicados não possuem média e desvio pelo motivo de que não são certificados, apenas informados, portanto não se tem certeza de suas concentrações reais nas amostras, mas o valor sugerido é uma mediana dos resultados dos laboratórios que participaram do ensaio de certificação.

No geral, os valores obtidos para Eu em todos os meios de preparo das suspensões foram próximos entre si e dentro do sugerido pelo certificado, que demonstra que o método foi eficiente nas 3 condições de preparo de suspensão aplicadas. Contudo, os valores obtidos para a suspensão com PTFE 6% (m/v) nos 3 materiais certificados foi razoavelmente diferente. Para as amostras TILL- 1 e 3 os valores foram aumentados em relação àqueles obtidos nas suspensões em água e ácido nítrico, enquanto que para a SOIL-7 o valor decresceu aproximadamente 15%. Efeitos das diferentes matrizes na presença de PTFE que atua possivelmente conforme mecanismo discutido nos estudos de pirólise e levando em consideração que o mecanismo de atuação do PTFE foi mais pronunciado no padrão aquoso do que na presença de matriz, os resultados com PTFE sugerem que a estratégia de calibração que considerou a presença de PTFE em cada ponto da curva de calibração podem não ter sido a melhor estratégia, divergindo dos resultados obtidos nos outros meios de suspensão. Sendo assim, os melhores resultados para o Eu foram aqueles obtidos a partir de calibração aquosa com 1%v/v HNO<sub>3</sub> e as suspensões preparadas neste meio.

Os valores encontrados para o Yb nas amostras certificadas foi inferior às medianas sugeridas pelos certificados, porém para a amostra TILL-3 na presença de PTFE não apresentaram diferença significativa e provavelmente seria possível intercalar os intervalos se o mesmo fosse fornecido pelo certificado. Os resultados obtidos para a SOIL-7 ainda ficaram abaixo do certificado, mas se aproximaram do limite inferior do intervalo fornecido.

O fato de os valores terem ficado abaixo dos valores certificados pode ter três razões principais: primeiramente, a eficiência do programa de atomização do itérbio não foi suficiente para que todo o Yb presente tenha sido atomizado, e o PTFE não trouxe vantagens; em segundo lugar, o comportamento do Yb foi significativamente diferente quando se encontra em suspensão e quando se encontra no padrão aquoso utilizado para a curva de calibração, apresentando sensibilidades diferentes; e por último, real concentração nos materiais de referência, que pode facilmente ser diferente do que é atribuído, uma vez que as amostras não foram certificadas para tal analito.

O Dy apresentou as maiores concentrações dentre os três analitos do estudo em questão, e como único valor de comparação, o resultado obtido se iguala ao limite inferior do intervalo sugerido pelo certificado da amostra SOIL-7. Como o sinal gerado para o Dy geralmente se assemelha muito mais com uma “parede” do que com uma gaussiana, é de extrema importância que o comportamento do Dy em solução nas calibrações seja o mais próximo possível das suspensões para garantir que a parcela de sinal observada é a mesma nos dois casos, o que neste caso aparenta ser semelhante, mas não igual, uma vez que se aproximou do limite inferior de um intervalo razoavelmente grande.

Todos os desvios padrões relativos obtidos entre as replicatas que compuseram os resultados do trabalho foram inferiores a 10%, o que significa que o método de agitação manual utilizado para a homogeneização das suspensões antes de cada injeção no equipamento foi adequado e aplicado de forma satisfatória, contribuindo para a boa precisão dos resultados.

Teste de adição/recuperação foi realizado a fim de avaliar a exatidão do método proposto. A Tabela 12 mostra as porcentagens de recuperação dos testes de adição e recuperação realizados para as amostras reais.

**Tabela 11.** Resultados expressos com limites de confiança aplicados para o nível 95% (n=4), obtidos para as determinações de Eu, Yb e Dy usando calibração aquosa e calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo.

Amostra	[Eu], $\mu\text{g g}^{-1}$			[Yb], $\mu\text{g g}^{-1}$			[Dy], $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Referência	Calibração Aquosa	Semelhança Matriz	Referência	Calibração Aquosa	Semelhança Matriz	Referência	Calibração Aquosa	Semelhança Matriz
<b>TILL-1 – H<sub>2</sub>O</b>	1,3	1,29 ± 0,08	1,2 ± 0,1	3,9	2,0 ± 0,3	3,0 ± 0,2	-	-	-
<b>TILL-3 – H<sub>2</sub>O</b>	< 1	0,55 ± 0,04	0,54 ± 0,05	1,5	0,90 ± 0,06	1,4 ± 0,1	-	-	-
<b>SOIL-7 – H<sub>2</sub>O</b>	0,9 – 1,3	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,9 – 2,6	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	3,2 – 5,3	-	-
<b>Lagoa C. – H<sub>2</sub>O</b>	-	0,88 ± 0,06	0,95 ± 0,04	-	1,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	-	-	-
<b>UFSC – H<sub>2</sub>O</b>	-	0,26 ± 0,01	0,30 ± 0,06	-	1,00 ± 0,05	1,4 ± 0,1	-	-	-
<b>Estreito – H<sub>2</sub>O</b>	-	< 0,06	< 0,1	-	0,24 ± 0,05	0,3 ± 0,1	-	-	-
<b>TILL-1 – HNO<sub>3</sub></b>	1,3	1,21 ± 0,07	1,2 ± 0,1	3,9	2,5 ± 0,2	2,3 ± 0,2	-	-	-
<b>TILL-3 – HNO<sub>3</sub></b>	< 1	0,58 ± 0,04	0,62 ± 0,08	1,5	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	-	-	-
<b>SOIL-7 – HNO<sub>3</sub></b>	0,9 – 1,3	0,95 ± 0,03	0,86 ± 0,04	1,9 – 2,6	1,70 ± 0,03	2,2 ± 0,2	3,2 – 5,3	-	-
<b>Lagoa C. – HNO<sub>3</sub></b>	-	0,79 ± 0,05	0,96 ± 0,05	-	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	-	-	-
<b>UFSC – HNO<sub>3</sub></b>	-	0,24 ± 0,03	0,18 ± 0,02	-	1,2 ± 0,2	1,00 ± 0,06	-	-	-
<b>Estreito – HNO<sub>3</sub></b>	-	< 0,2	< 0,1	-	0,22 ± 0,04	0,30 ± 0,05	-	-	-
<b>TILL-1 – PTFE</b>	1,3	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	3,9	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,3	-	5,2 ± 0,2	4,8 ± 0,6
<b>TILL-3 – PTFE</b>	< 1	0,92 ± 0,08	0,8 ± 0,1	1,5	1,2 ± 0,1	1,20 ± 0,07	-	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2
<b>SOIL-7 – PTFE</b>	0,9 – 1,3	0,8 ± 0,1	0,63 ± 0,05	1,9 – 2,6	1,5 ± 0,3	1,6 ± 0,2	3,2 – 5,3	3,2 ± 0,4	3,8 ± 0,4
<b>Lagoa C. – PTFE</b>	-	1,00 ± 0,05	0,97 ± 0,08	-	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2	-	5,0 ± 0,1	3,2 ± 0,3
<b>UFSC – PTFE</b>	-	0,29 ± 0,04	0,24 ± 0,02	-	0,9 ± 0,2	1,19 ± 0,07	-	3,5 ± 0,5	2,4 ± 0,1
<b>Estreito – PTFE</b>	-	< 0,1	< 0,09	-	0,20 ± 0,04	0,40 ± 0,04	-	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,2

**Tabela 12.** Resultados dos testes de adição e recuperação realizados para as amostras reais, nas três condições do estudo.

<i>Amostra</i>	<i>Rec. H<sub>2</sub>O, %</i>		<i>Rec. HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), %</i>		<i>Rec. PTFE 6% (m/v), %</i>		
	<i>Eu</i>	<i>Yb</i>	<i>Eu</i>	<i>Yb</i>	<i>Eu</i>	<i>Yb</i>	<i>Dy</i>
<b>Lagoa C.</b>	88 ± 2	54 ± 4	94 ± 1	90 ± 3	90 ± 2	84 ± 1	120 ± 5
<b>UFSC</b>	82 ± 1	64 ± 2	91 ± 2	79 ± 2	88 ± 1	84 ± 2	83 ± 3
<b>Estreito</b>	84 ± 3	62 ± 3	89 ± 3	86 ± 2	80 ± 1	88 ± 1	87 ± 4

Para Eu, todas as condições de preparo das suspensões geraram recuperações entre 80 e 120%, o que caracteriza sucesso para determinação deste REE utilizando o método proposto. Para Yb, as recuperações em água foram todas abaixo de 80%, caracterizando esta condição inapropriada para sua análise. Em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) apenas a amostra de solo coletada no campus da UFSC teve recuperação de 79% ± 2. Para a condição de preparo utilizando PTFE nas suspensões, todas as recuperações para os três analitos ficaram dentro do intervalo aceito, caracterizando que esta condição foi eficiente para os analitos, e que o PTFE mecanicamente favorece a atomização dos REEs.

Em geral, os resultados obtidos se aproximaram dos valores informados pelos certificados de referência dos CRMs e o desvio entre as determinações das amostras reais foi baixo, porém, como as condições da calibração aquosa são distintas das condições das suspensões das amostras, todas as determinações foram realizadas novamente, utilizando-se nas curvas de calibração massa constante da amostra de solo coletada no bairro Estreito (que se mostrou a amostra com menor concentração dos analitos) com crescentes quantidades de padrão aquoso, para que seja simulada, de forma geral, a matriz solo em suspensão durante a calibração. Como a simulação deste tipo de matriz é praticamente impossível devido a alta complexidade dos componentes do solo, uma nova estratégia de calibração foi criada, baseada na técnica de adição de analito, e a esta, chamaremos de ‘semelhança de matriz’.

As Tabelas 13, 14 e 15 apresentam os parâmetros de mérito para as determinações com calibração por semelhança de matriz em suspensão de solo.

**Tabela 13.** Parâmetros de mérito da calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo para Eu.

<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></i>	<i>Coefficiente angular, <math>s \text{ L } \mu\text{g}^{-1}</math></i>	<i>R</i>	<i>LOD, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>	<i>LOQ, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>
H <sub>2</sub> O	1 – 30	0,0084	0,9998	0,04	0,1
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1 – 30	0,0090	0,9998	0,04	0,1
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	1 – 30	0,0053	0,9996	0,03	0,09

**Tabela 14.** Parâmetros de mérito da calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo para Yb.

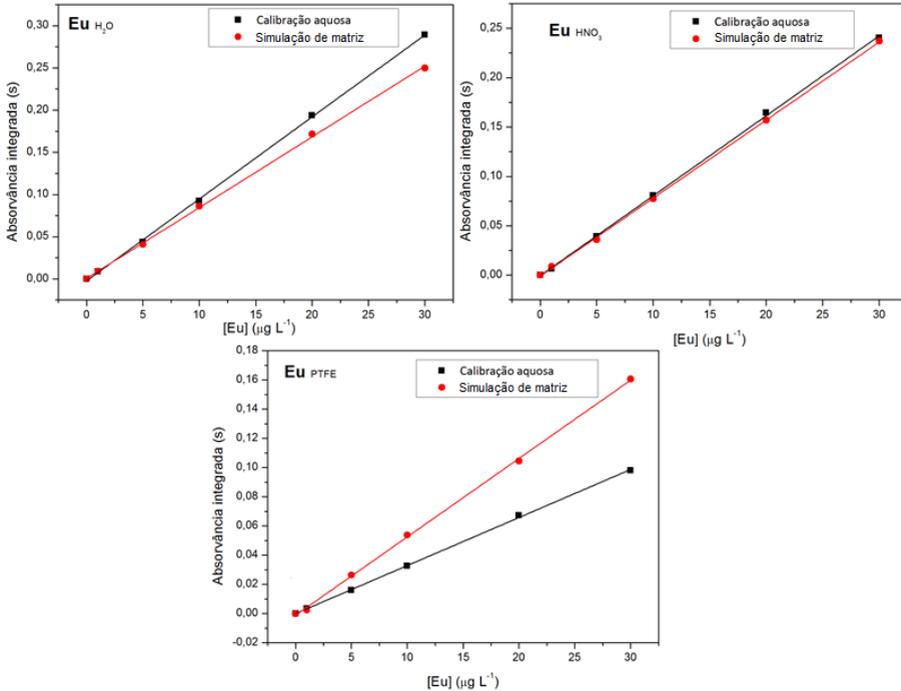
<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></i>	<i>Coefficiente angular, <math>s \text{ L } \mu\text{g}^{-1}</math></i>	<i>R</i>	<i>LOD, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>	<i>LOQ, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>
H <sub>2</sub> O	1 – 40	0,0205	0,9998	0,1	0,3
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1 – 40	0,0194	0,9996	0,07	0,2
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	1 – 40	0,0216	0,9976	0,02	0,07

**Tabela 15.** Parâmetros de mérito da calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo para Dy.

<i>Meio de preparo</i>	<i>Faixa de trabalho, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></i>	<i>Coefficiente angular, <math>s \text{ L } \mu\text{g}^{-1}</math></i>	<i>R</i>	<i>LOD, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>	<i>LOQ, <math>\mu\text{g g}^{-1}</math></i>
HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PTFE 6% (m/v)	10 – 50	0,0018	0,9984	0,2	0,7

Há diferenças nas sensibilidades oferecidas por cada condição estudada, assim como anteriormente discutidas, porém agora considerando a estratégia de calibração por semelhança de matriz solo utilizando a amostra de solo que apresentou menores níveis dos analitos. A condição de preparo das suspensões usando PTFE 6% (m/v) apresentou menor sensibilidade para Eu, conforme Tabela 13, apesar de ter apresentado os menores limites de detecção e quantificação, evidenciando desta forma que o PTFE realmente possibilita um mecanismo de atomização diferenciado.

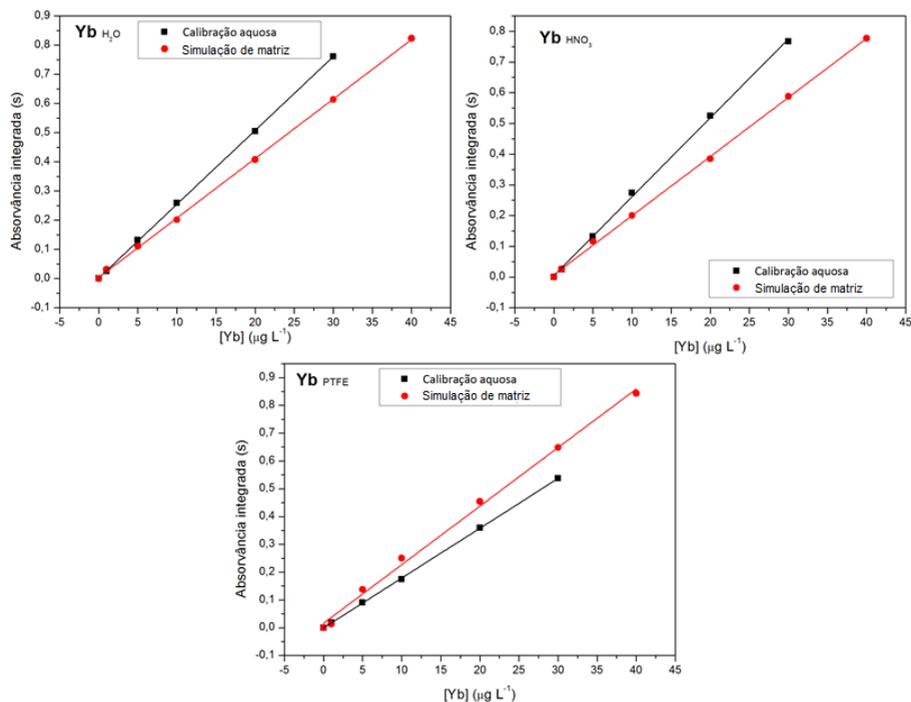
Para o Yb as inclinações das curvas de calibração ficaram próximas para as 3 condições de preparo, conforme Tabela 14, inclusive, a que apresentou maior sensibilidade foi a curva com PTFE, sugerindo que para o Yb o uso de PTFE é significativo na melhora da eficiência de atomização.



**Figura 12.** Comparação entre as sensibilidades alcançadas nos diferentes meios de suspensão para Eu, com calibração de padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz usado suspensão de solo.

Na Figura 12 é feita a comparação direta, para o Eu, entre as curvas aquosas (sem ácido, com 1% v/v HNO<sub>3</sub> e com 6% m/v de PTFE) e por semelhança de matriz contendo massa fixa de 50 mg de solo do Estreito em todos os pontos da curva e concentrações crescentes dos analitos (sem ácido, com 1% v/v HNO<sub>3</sub> e com 6% m/v de PTFE) para um volume final de 5 mL. Para as curvas de calibração externas usando soluções aquosas e por semelhança de matriz em meio de água e HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), não houve grande discrepância nas sensibilidades, entretanto, a sensibilidade quando se usa PTFE foi muito maior para a semelhança de matriz, possivelmente, como foi suposto, na presença de matriz dois mecanismos de atomização podem ocorrer juntos, o que passa pelo intermediário PFIB-Eu e o direto. Outro fator que teve de ser considerado foi a condição em que o forno de grafite se encontrava no momento das leituras com calibração aquosa, em que já se encontrava

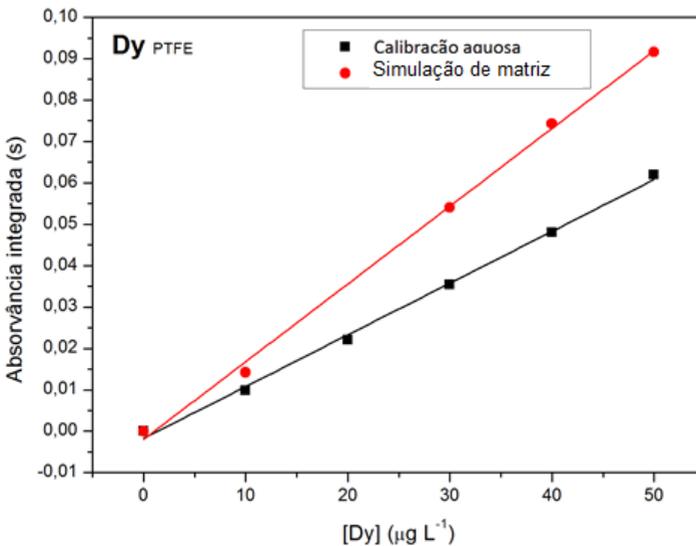
bastante deteriorado, reduzindo a sensibilidade da técnica para este analito.



**Figura 13.** Comparação entre as sensibilidades alcançadas nos diferentes meios de suspensão para Yb, com calibração de padrões aquosos e calibração por simulação de matriz com suspensões de solo.

Na Figura 13, comparação é feita entre as curvas de calibração utilizando soluções aquosas de Yb (sem ácido, com 1% v/v HNO<sub>3</sub> e com 6% m/v de PTFE) e por semelhança de matriz contendo massa fixa de 50 mg de solo do Estreito em todos os pontos da curva e concentrações crescentes do Yb (sem ácido, com 1% v/v HNO<sub>3</sub> e com 6% m/v de PTFE). Diferentemente do observado para o Eu existe uma diferença significativa entre as inclinações da curva de calibração, no geral é mais sensível na calibração com padrões aquosos, evidenciando que a matriz favorece um mecanismo de atomização diferente. Nas suspensões em PTFE a sensibilidade foi maior para a calibração com simulação de matriz novamente, evidenciando que PTFE favorece uma melhor eficiência de atomização para o Yb.

Para o Dy, a mesma comparação feita com Yb e Eu foi realizada, porém somente considerando a curva de calibração aquosa 1% v/v HNO<sub>3</sub> com 6% m/v PTFE e semelhança de matriz neste mesmo meio. Como demonstrado na Tabela 11 os valores encontrados para Dy foram concordantes com os valores propostos pelo certificado da amostra SOIL-7, inclusive em um valor mais centralizado no intervalo do que com calibração aquosa. Os demais resultados obtidos apresentaram variação em relação àqueles obtidos por calibração aquosa, entretanto, o fato de ser um estudo de suspensões com matrizes geológicas tolera que os desvios para estes analitos sejam relativamente altos. Novamente para a calibração com suspensões por semelhança de matriz, a sensibilidade para as suspensões contendo PTFE foi superior conforme pode-se ver na Figura 14.



**Figura 14.** Comparação entre as sensibilidades alcançadas no meio de suspensão com PTFE para Dy, com calibração de padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz com suspensões de solo.

Para melhor escolher a estratégia de calibração associada ao meio de preparo da suspensão teste t pareado foi aplicado aos resultados obtidos. A Tabela 16 apresenta o resultado do teste-t pareado realizado

entre os resultados obtidos empregando-se calibração externa e calibração por semelhança de matriz para todos os meios de preparo das suspensões.

**Tabela 16.** Teste-t pareado para 95% de grau de confiança aplicado aos resultados obtidos por diferentes estratégias de calibração (calibração externa com padrões aquosos e calibração por semelhança de matriz) nos diferentes meios de preparo das suspensões (n=6).

	$t_{\text{tabelado}}$	$t_{\text{calculado}}$		
		H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> 1% v/v	PTFE 6% m/v
<b>Eu</b>	2,015	0,881	0,802	2,140
<b>Yb</b>	2,015	4,241	0,443	3,888
<b>Dy</b>	2,015	-	-	0,908

Pode-se observar através da Tabela 16 que para Eu, não existe diferença significativa entre os resultados obtidos em água e HNO<sub>3</sub> 1% v/v, o que mostra que dos 3 analitos estudados, este é o mais fácil de se determinar, podendo se utilizar calibração aquosa sem problemas. O uso de PTFE, no entanto, houve diferença significativa entre os resultados obtidos para cada estratégia de calibração, em que os resultados da calibração por semelhança de matriz foram inferiores aos da calibração externa, o que mostra que a presença da matriz junto ao PTFE aumenta a volatilidade do Eu ao ponto em que começa a haver perda por difusão deste analito.

Por outro lado, o Yb se mostrou o analito mais dependente da estratégia de calibração por semelhança de matriz, em que apenas em meio de HNO<sub>3</sub> 1% v/v não houve diferença significativa entre os resultados obtidos, possibilitando o uso de calibração aquosa. Para os meios em água e PTFE 6% m/v há diferença significativa entre as estratégias de calibração, sendo a semelhança de matriz a que minimiza o efeito da mesma e o teste t e os resultados mostrados na Tabela 11 indicam devido a superioridade dos valores obtidos deve-se utilizar calibração com semelhança de matriz e PTFE para este analito.

Para o Dy em meio a PTFE 6% m/v, não houve diferença significativa entre as estratégias de calibração, o que, matematicamente significa que se pode usar calibração externa sem prejuízos, apesar de na prática, a calibração por semelhança de matriz ter proporcionado resultados mais centralizados aos intervalos fornecidos pelo certificado das amostras de referência.

Em resumo, pode-se concluir que o Eu é um terra rara que pode ser facilmente determinado por HR-CS GF AAS e o método analítico

proposto nesse trabalho foi eficiente com boa precisão e exatidão. A utilização de PTFE não trouxe vantagens para este analito e as suspensões podem ser preparadas tanto em água, quanto em ácido nítrico, desde a concentração 1,0% v/v até superiores. Para a calibração, podem ser utilizados padrões aquosos sem prejuízo.

O Yb demonstrou preferência por algumas condições, como calibração com semelhança de matriz e presença de  $\text{HNO}_3$  na suspensão. A utilização de PTFE trouxe melhora no perfil da atomização, porém com poucas vantagens. Apesar de se mostrar possível, o método proposto não se mostrou totalmente adequado para Yb, necessitando ainda testes e otimizações para se chegar a um método mais sólido.

Disprósio se mostrou o analito mais difícil entre os três, pois demasiada atenção e cuidado deve ser considerado para que não se tenha problemas com efeito de memória, que foi bastante pronunciado, e deve-se cuidar para encontrar um ponto intermediário entre maior eficiência de atomização e menor desgaste do forno de grafite, uma vez que as condições que devem ser aplicadas para este analito superam as capacidades máximas do equipamento e desgasta a integridade dos consumíveis de grafite mais rapidamente.

O Dy foi o REE deste trabalho que mais se beneficiou da utilização de PTFE, que aumentou a intensidade dos sinais e reduziu em muito o efeito de memória, tornando possível que se façam determinações com boa precisão e exatidão. Ainda se necessitam mais comparações para se ter certeza da eficácia do método proposto, apesar de existirem indícios de que sim, mas pelo que foi observado, pode-se afirmar que é possível determinar Dy em suspensões por HR-CS GF AAS com boa exatidão.

## 7. Conclusões

Pode-se concluir que o Eu foi o REE mais facilmente determinado neste trabalho por sua volatilidade, podendo ser utilizada a calibração externa com padrões aquosos e não necessitando o uso de PTFE. Para Yb, calibração por semelhança de matriz é requerida, bem como o uso de emulsão de PTFE. Para Dy, calibração por semelhança de matriz também se mostrou mais adequada, e o uso de PTFE foi essencial para que se pudesse determinar esse analito.

No geral, a técnica de HR-CS GF AAS tem um grande potencial para a determinação de REEs, entretanto a instrumentação atual a torna muito limitada por dois principais fatores: primeiramente que não é possível, para alguns REEs, se atingir a temperatura necessária para promover suas atomizações, que é o caso do Ce, por exemplo; e adicionalmente a isso, os consumíveis de grafite (forno de grafite e funil de injeção) não são preparados para aguentar condições tão extremas, se desgastando rapidamente e tornando as análises mais custosas.

A utilização de recobrimento de W nas paredes do forno de grafite ajudou substancialmente a estender sua vida útil, favorecendo tanto a pesquisa quanto a análise de rotina com a redução dos gastos com consumíveis de grafite.

Em relação aos limites de detecção e de quantificação, são de fato superiores àqueles alcançados por outras técnicas, mas ao se utilizar a técnica de HR-CS GF AAS se evita uma série de graves interferências que influenciam negativamente técnicas como ICP-MS e ICP-OES.

Finalmente, outra questão que se mostrou prática e interessante foi a utilização de amostras em forma de suspensão, que tornam o processo de preparo de amostras muito rápido, consomem poucos reagentes e geram poucos resíduos, colaborando com a química verde.



## **8. Referências**

- [1] LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 89<sup>a</sup> Ed. 2692 p. 2009.
- [2] **Rare Earth Elements**. British Geological Survey, Natural Environment Research Council, 54 p., 2011.
- [3] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**. Química Nova, v. 28, No. 1, p. 111-117, 2005.
- [4] ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, v. 35, p. 369-420, 2014.
- [5] ARDINI, F.; SOGGIA, F.; RUGI, F.; UDISTI, R.; GROTTI, M. **Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples**. Anal. Chim. Acta. v. 678, p. 18-25, 2010.
- [6] **Brasil entra na corrida pelas terras-raras**. Senado Federal – Portal de notícias. Disponível em:  
<<https://www12.senado.gov.br/noticias/jornal/edicoes/2013/04/15/pais-entra-na-corrida-pelo-201cmineral-do-tablet201d>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2014.
- [7] **A corrida pela exploração das terras-raras**. Jornal do Senado. Disponível em:  
<[www.advivo.com.br/blog/luisnassif/a-corrida-pela-exploracao-das-terras-raras](http://www.advivo.com.br/blog/luisnassif/a-corrida-pela-exploracao-das-terras-raras)>. Acesso em: 15 de dezembro de 2014.
- [8] **What are ‘rare earth’ used for?**. BBC News. Disponível em:  
< [www.bbc.co.uk/news/world-17357863](http://www.bbc.co.uk/news/world-17357863)>. Acesso: 16 de dezembro de 2014.
- [9] Ribas, S. **A nova corrida do ouro**. Portal Clipping Ministério do Planejamento, on line. Disponível em:  
<<http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2012/5/13/a-nova-corrida-do-ouro>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2014.
- [10] ALAM, M. A.; ZUGA, L.; PECHT, M. G. **Economics of rare earth elements in ceramic capacitors**. Ceramics International. v. 36, p. 6091-6098, 2012.
- [11] BRODY, A. **Prices and quantities**. The New Palgrave: A Dictionary of Economics, v. 3, 957 p., 1987.
- [12] ZHANHENG, C. **Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry**. Journal of Rare Elements, v. 29, p. 1-6, 2011.
- [13] BHAVTHANKAR, A. **Rare Earths: The world scenario and policy options**. National marine foundation. Disponível em:

<<http://maritimeindia.org/article/rare-earths-world-scenario-and-policy-options>>. Acesso em: 16 dezembro de 2014.

[14] HUMPHRIES, M. **Rare Earth Elements: The global supply chain**. Congressional Research Service. CRS Report for Congress. 2012.

[15] BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. **Recycling of rare earths: a critical review**. Journal of Cleaner Production, v. 51, p. 1-22, 2013.

[16] **Audiência mostra necessidade de tecnologia e capacitação para explorar terras-raras**. Governo & Política. Disponível em: <[www.deaqweb.com.br/governo/2013/05/14/audiencia-mostra-necessidade-de-tecnologia-e-capacitacao-para-explorar-terras-raras/#sthash.nZJslKQ5.dpbs](http://www.deaqweb.com.br/governo/2013/05/14/audiencia-mostra-necessidade-de-tecnologia-e-capacitacao-para-explorar-terras-raras/#sthash.nZJslKQ5.dpbs)>. Acesso em: 18 de dezembro de 2014.

[17] **Câmara estuda como aproveitar potencial brasileiro de terras-raras**. Agência Câmara de Notícias. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/CIENCIA-E-TECNOLOGIA/416860-CAMARA-ESTUDA-COMO-APROVEITAR-POTENCIAL-BRASILEIRO-DE-TERRAS-RARAS.html>>. Acesso em: 17 de dezembro de 2014.

[18] **Produção de terras-raras no Brasil esbarra em falta de tecnologia**. Agência Câmara de Notícias. Disponível em: <<http://www2.camara.gov.br/agencia/noticias/CIENCIA-E-TECNOLOGIA/416859-PRODUCAO-DE-TERRAS-RARAS-NO-BRASIL-ESBARRA-EM-FALTA-DE-TECNOLOGIA.html>>. Acesso em: 17 de dezembro de 2014.

[19] **Plano Nacional de mineração 2030**. Governo Federal, Ministério das Minas e Energia. 2010.

[20] a ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. **Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review**. J. Anal. At. Spectrom. v. 26, 2373-2390, 2011.

[21] WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-vch, 1999.

[22] SKOOG, D. A.; WEST, D. M. **Principles of Instrumental Analysis**. 2. ed. Philadelphia: Saunders College, 1980.

[23] Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. **High Resolution Continuum Source AAS – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[24] RESANO, M.; FLÓREZ, M.; GARCÍA-RUIZ, E. **High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the**

**simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities.** Spec. Acta Part B, v. 88, p. 85-97, 2013.

[25] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

[26] L'VOV, B. V. **A continuum source vs. line source on the way toward absolute graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B, v. 54, p. 1637-1646, 1999.

[27] RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A.; SILVA, A. F.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; HEITMANN, U.; CURTIUS, A. J. **Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment.** Spectrochimica Acta Part B, v. 60, p. 693-698, 2005.

[28] RESANO, M.; BRICEÑO, J.; BELARRA, M. A. **Direct determination of Hg in polymers by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. A comparison of the performance of line sources and continuum source instrumentation.** Spectrochimica Acta Part B, v. 64, p. 520-529, 2009.

[29] VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; KLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. **Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Microchemical Journal, v. 77, p. 131-140, 2004.

[30] WELZ, B.; VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. **Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry.** Anal. Bioanal. Chemistry, v. 389, p. 2085-2095, 2007.

[31] **Econometrics Laboratory Software Archive.** Universidade de Berkeley. Disponível em:

<<http://elsa.berkeley.edu/sst/regression.html>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2015.

[32] OLIVEIRA, A. P.; NETO, J. A. G.; FERREIRA, M. M. C. **Uso da análise exploratória de dados na avaliação de modificadores químicos para determinação direta e simultânea de metais em álcool combustível por GFAAS,** Ecl. Química, v. 31, p. 7-12, 2006.

[33] VOLYNSKY, A. B. **Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects.** Spectrochimica Acta Part B, v. 53, p. 1607-1644, 1998.

- [34] KUGA, K.; TSUJII, K. **Determination of rare-earth and alkaline-earth elements by graphite furnace atomic-absorption spectrometry.** *Bunseki Kagaku*, v. 27, ed. 7, p. 441-443, 1978.
- [35] GUPTA, J. G. S. **Determination of yttrium and rare-earth elements in rocks by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry.** *Talanta*, v. 28, ed. 1, p. 31-36, 1981.
- [36] ZHAO, G.; WANG, S.; ZHU, M.; SAKAI, K. **Enhancement of sensitivity for rare-earth elements by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using several kinds of treated tubes.** *Bunsei Kagaku*, v. 32, ed. 3, p. 164-168, 1983.
- [37] GUPTA, J. G. S. **Determination of Scandium, Yttrium and Eight Rare Earth Elements in Silicate Rocks and Six New Geological Reference Materials by Simultaneous Multi-element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry With Zeeman-effect Background Correction.** *Journal of Anal. At. Spec.*, v. 8, ed. 1, p. 93-101, 1993.
- [38] DIEGOR, W.; LONGERICH, H.; ABRAJANO, T.; HORN, I. **Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry.** *Anal. Chim. Acta*, v. 431, p. 195-207, 2001.
- [39] CHAVAGNAC, V.; GERMAN, C. R.; MILTON, J. A.; PALMER, M. R. **Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR).** *Chemical Geology*, v. 216, p.329-352, 2005.
- [40] HANNINGAN, R.; DORVAL, E.; JONES, C. **The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay.** *Chem. Geol.*, v. 272, p. 20-30, 2010.
- [41] PINTO, F. G.; LEPRI, F. G.; SAINT'PIERRE, T. D.; SILVA, J. B. B.; COSTA, L. M.; CURTIUS, A. J. **Direct Determination of Dy, Sm, Eu, Tm, and Yb in Geological Samples by Slurry Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** *Anal. Lett.*, v. 43, p. 949-959, 2010.
- [42] PASINLI, T.; EROGLU, A. E.; SHAHWAN, T. **Preconcentration and atomic spectrometric determination of rare earth elements (REEs) in natural water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Anal. Chim. Acta*, v. 547, p. 42-49, 2005.
- [43] ZHU, Y.; ITOH, A.; FUJIMORI, E.; UMEMURA, T.; HARAGUCHI, H. **Determination of rare earth elements in seawater by ICP-MS after preconcentration with a chelating resin-packed minicolumn.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, p. 985-988, 2006.

- [44] HIRATA, S.; KAJIYA, T.; AIHARA, M.; HONDA, K.; SHIKINO, O. **Determination of rare earth elements in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Talanta*, v. 56, p. 1185-1194, 2002.
- [45] HENNEBRÜDER, K.; WENNRICH, R.; MATTUSCH, J.; STÄRK, H-J.; ENGEWALD, W. **Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS.** *Talanta*, v. 63, p. 309-316. 2004.
- [46] SHARIATI, S.; YAMIMI, Y.; FARAJI, M.; SALEH, A. **On-line solid phase extraction coupled to ICP-OES for simultaneous preconcentration and determination of some transition elements.** *Microchim. Acta*, v. 165, p. 65-72, 2009.
- [47] PEI, L.; WENJUN, F. **Determination of La, Eu and Yb in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Solid Phase Extraction of Their 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one Complexes on Silica Gel Column.** *Microchim. Acta*, v. 150, p. 15-19, 2005.
- [48] ZHU, Y.; ITOH, A.; UMEMURA, T.; HARAGUCHI, H.; INAGAKI, K.; CHIBA, K. **Determination of REEs in natural water by ICP-MS with the aid of an automatic column changing system.** *J. Anal. At. Spec.*, v. 25, p. 1253-1258, 2010.
- [49] WANG, Z-H.; YAN, X-P.; WANG, Z-P.; ZHANG, Z-P.; LIU, L-W. **Flow Injection On-Line Solid Phase Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of (Ultra)Trace Rare Earth Elements in Environmental Materials Using Maleic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fibers as Sorbent.** *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, v. 17, p. 1258-1264, 2006.
- [50] JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** Blackie Academic e Professional, 1995.
- [51] ZHANG, Y.; JIANG, Z.; HE, M.; HU, B. **Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling.** *Environmental Pollution*, v. 148, p. 459-467, 2007.
- [52] XIANG, G.; JIANG, Z.; HE, M.; HU, B. **Direct determination of trace rare earth elements in ancient porcelain samples with slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Spectrochim. Acta Part B*, v. 60, p. 1342-1348, 2005.

- [53] HANG, Y.; QIN, Y.; JIANG, Z.; HU, B. **Direct analysis of trace rare earth elements by fluorination assisted ETV-ICP-OES with slurry sampling through nano-sized TiO<sub>2</sub> separation/preconcentration.** *Anal. Sciences*, v. 18, p. 843-846, 2002.
- [54] CAI, B.; HU, B.; JIANG, Z. **Direct determination of trace rare earth elements in high purity Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling.** *Fresenius J. of Anal. Chem.*, v. 367, p. 259-263.
- [55] DOBROWOLSKI, R., **Determination of Ni and Cr in soils by slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry,** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 51, p. 221-227, 1996.
- [56] RESANO, M.; BRICEÑO, J.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. **Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues.** *Anal. Chim. Acta*, v. 582, p. 214-222, 2007.
- [57] **Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) for Perfluoroisobutylene (PFIB).** Interim, EPA, 43 p., 2010.