

Juliano Carvalho Ramos

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS  
POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS USANDO  
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ramos, Juliano Carvalho  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR  
TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS USANDO MICROEXTRAÇÃO  
LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA / Juliano Carvalho  
Ramos ; orientador, Daniel Lazaro Gallindo Borges,  
2017.  
176 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Técnicas espectrométricas. 3.  
Elementos terras raras. 4. Otimização multivariada .  
5. Microextração líquido-líquido dispersiva. I.  
Borges, Daniel Lazaro Gallindo. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Química. III. Título.

Juliano Carvalho Ramos

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA  
ALIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO  
VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA COMO SISTEMA DE  
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de  
Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 10 de novembro de 2017.

---

Prof. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Química

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dra. Clésia Cristina Nascentes Orientador  
(Relatora-UFGM)

---

Prof. Dra. Márcia Foster Mesko Coorientadora  
(UFPel)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me ter concedido o dom da vida.

Aos meus familiares, que mesmo distante, sempre me apoiaram em todos os momentos dessa jornada.

A Letícia Zimmerman Pires a qual foi uma incrível companheira de trabalho, sendo sua contribuição indispensável nos experimentos realizados no HR-CS ET AAS.

A amiga Graziela Salvador, a qual compartilhamos muitos desafios, alegrias e frustrações ao longo do período acadêmico.

Ao orientador Daniel Lazaro Gallindo Borges, por me orientar e apoiar ativamente na realização deste trabalho.

Aos técnicos Jairo Bez Fontana e Roberto Nichioka que, em muitas ocasiões, prontamente me auxiliaram na manutenção dos equipamentos, sendo suas prontificações de extrema importância para a realização deste trabalho.

Aos docentes Tatiane de Andrade Maranhão e Vera Lucia Frescura Bascuñan que sempre me apoiaram, auxiliaram e incentivaram para realização desta tese. Seja com ensinamentos teóricos, aquisição de materiais de consumo/permanente para avanço da pesquisa ou mesmo incentivo emocional.

Aos demais membros do laboratório de espectrometria atômica.

A Petrobras pela concessão das amostras de catalisador.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

E aos demais amigos proporcionados pela UFSC.



## RESUMO

O presente trabalho descreve o uso da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua empregando atomização eletrotérmica (HR-CS ET AAS) e da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado empregando vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) para a determinação de elementos terras raras (REEs), extraídos por meio da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME). Os elementos monitorados por ETV-ICP-MS foram Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb e por HR-CS ET AAS foram Yb e Eu de modo monoelementar, e Gd, Sm, Tb e Tm, simultaneamente. As otimizações dos programas de temperatura mostraram a necessidade de empregar elevadas temperaturas de atomização ou vaporização para esses elementos. A presença de Pd como modificador/carreador beneficiou a estabilidade térmica e volatilização do analitos em ambas as técnicas, além disso, este modificador foi indispensável no ETV-ICP-MS para equalizar a eficiência de transporte dos analitos presentes na amostra e no padrão. Considerando que a DLLME requer a avaliação de vários fatores e estes podem se correlacionar, otimizações multivariadas foram propostas, as quais revelaram que o fator mais significativo na extração é o pH, havendo interação entre este parâmetro e o agente complexante (8-hidroxiquinolina). Digestões de amostras geológicas utilizando apenas de HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostram ser satisfatórias, não havendo a necessidade de empregar tratamentos mais elaborados (com HF e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Os parâmetros de mérito foram estabelecidos para todos os métodos propostos e, em alguns casos, foram obtidos os menores limites de detecção já reportados, com fator de enriquecimento de 28 vezes para Yb por HR-CS ET AAS a 323 vezes para Y por ETV-ICP-MS. A verificação da exatidão foi realizada pela análise de materiais de referência certificados, pela comparação com métodos alternativos e por testes de adição e recuperação, com resultados estatisticamente condizentes, à exceção da determinação de Tb por HR-CS ET AAS. Os métodos foram aplicados à análise de rochas, minérios, catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica e sedimentos coletados na cidade de Florianópolis.

**Palavras-chave:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua; Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; Elementos terras raras; Otimização multivariada; Microextração líquido-líquido dispersiva.





## ABSTRACT

The present work describes the use of high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry (HR-CS ET AAS) and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination of rare earth elements (REEs) extracted from digested samples using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME). Gadolinium, La, Tb, Tm, Y and Yb were determined using ETV-ICP-MS, whereas Yb (individually), Gd, Sm, Tb and Tm (simultaneously) were determined by HR-CS ET AAS. Optimization of the temperature program showed that high atomization or vaporization temperatures were required to properly transfer the REEs to the gas phase. The use of Pd as a modifier/carrier was required in ETV-ICP-MS, as a means to equalize the transportation efficiency for the analytes extracted from digested samples to those extracted from aqueous standards. Multivariate optimization of experimental parameters associated to DLLME was carried out, and it has shown that pH is the most important factor associated to the extraction, with a statistically significant interaction with the concentration of the chelating agent (8-hydroxyquinoline). Digestion of the solid samples using solely a mixture of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  was proven satisfactory to carry out the quantification of the REEs, demonstrating that the use of  $\text{HF}$  and/or  $\text{H}_3\text{BO}_3$  is not mandatory. Analytical figures of merit for all methods were determined and for some elements the lowest detection limits ever reported were achieved, along with enhancement factors ranging from 28 (Yb) to 323 (Y). The accuracy was verified by the analysis of certified reference materials, by comparison with alternative methods and by means of recovery tests, with statistically adequate results, with the exception of Tb (determined by HR-CS ET AAS). The developed methods were applied to the analysis of rocks, minerals, spent catalyst samples from a petrochemical industry and to geological samples collected in the city of Florianópolis-Brazil.

**Keywords:** High resolution continuum source atomic absorption spectrometry with electrothermal atomizer; Inductively coupled plasma mass spectrometry using electrothermal vaporizer; Rare earth elements; Dispersive liquid-liquid microextraction; Chemometrics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do HR-CS AAS. Retirado de BORGES, <i>et al.</i> , 2005. ....	32
Figura 2. Representação esquemática do ETV. Em A estágio de pré-vaporização e em B estágio de vaporização. Adaptado de ARAMENDÍA <i>et al.</i> , 2009.....	35
Figura 3. Representação do procedimento da DLLME. Adaptado de (ZGOLA-GRZÉSKOWIAK <i>et al.</i> ,2011).....	39
Figura 4. Representação do design Box-Behnken com três fatores. Retirado de FERREIRA, <i>et al.</i> , 2007. ....	47
Figura 5. Fluxograma dos meios reacionais propostos para dissolução/extração de REEs em amostras inorgânicas .....	58
Figura 6. Curvas de pirólise e vaporização para Gd, La e Tb extraídos com 8-hidroxiquinolina como ligante e $\text{CHCl}_3$ como solvente extrator usando ETV-ICP-MS para detecção .....	64
Figura 7. Curvas de pirólise e vaporização para Tm, Y e Yb extraídos com 8-hidroxiquinolina como ligante e $\text{CHCl}_3$ como solvente extrator usando ETV-ICP-MS para detecção .....	65
Figura 8. Avaliação quantitativa do sinal analítico sob diferentes modificadores/carreadores para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos de um padrão aquoso ou amostra digerida (TDB-1) com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina usando o ETV-ICP-MS para detecção.....	68
Figura 9. Otimização da vazão do gás nebulizador no ETV-ICP-MS..	69
Figura 10. Otimização da vazão do gás interno no ETV-ICP-MS. ....	74
Figura 11. Otimização do potencial de radiofrequência no ETV-ICP-MS.	76
Figura 12. Gráfico de paretos para a análise preliminar dos fatores envolvidos na DLLME usando ETV-ICP-MS.. .....	78
Figura 13. Superfície de resposta usando design Box-Behnken para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos por DLLME empregando ETV-ICP-MS para detecção.....	80

Figura 14. Espectro obtido para padrão aquoso contendo 1 mg L <sup>-1</sup> de Gd, Sm, Tb e Tm na região de 377,965 à 378,398 nm por HR-CS ET AAS. ....	91
Figura 15. Sinais obtidos com uso de 8-hidroxiquinolina e do ácido etilenodiamino tetraacético como ligantes para Gd, Sm, Tb e Tm extraídos com CHCl <sub>3</sub> e etanol usando HR-CS ET AAS para detecção	92
Figura 16. Influência do NaF e NH <sub>4</sub> F (1% m/v) na DLLME para Gd, Sm, Tb e Tm usando HR-CS ET AAS para detecção. ....	93
Figura 17. Curva de pirólise e atomização para Gd, Sm, Tb e Tm usando o HR-CS ET AAS para padrão.....	96
Figura 18. Curva de pirólise e atomização para Gd, Sm, Tb e Tm usando o HR-CS ET AAS para amostra.....	97
Figura 19. Superfície de resposta usando design Box-Behnken para Gd, Sm, Tb e Tm extraído por DLLME empregando HR-CS ET AAS para detecção.....	100
Figura 20. Gráfico de Pareto proveniente da otimização dos parâmetros da DLLME, monitorando Gd, Sm, Tb e Tm simultaneamente, empregando HR-CS ET AAS para detecção.....	103
Figura 21. Aspecto observado para amostra digerida de catalisador gasto.....	107
Figura 22. Curvas de pirólise e atomização obtidas para Yb usando HR-CS ET AAS .....	113
Figura 23. Espectros de absorção resolvido no tempo para Yb empregando HR CS ET AAS como ferramenta de detecção .....	115
Figura 24. Superfície de resposta usando design Box-Behnken para Yb extraído por DLLME empregando HR-CS ET AAS para detecção.....	117
Figura 25. Gráfico de Pareto para pH, tempo de centrifugação e concentração de 8-hidroxiquinolina avaliadas na DLLME para Yb, utilizando HR CS ET AAS para detecção.....	118
Figura 26. Curvas de pirólise e atomização obtidas para Eu usando HR-CS ET AAS .....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do ETV-ICP-MS. ....	52
Tabela 2. Programa de temperatura adotado para determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por DLLME empregando ETV-ICP-MS como técnica de detecção.....	55
Tabela 3. Programa de temperatura otimizado para determinação de Gd, Sm, Tb e Tm por DLLME empregando HR-CS ET AAS como ferramenta analítica para detecção. ....	55
Tabela 4. Programa de temperatura otimizado para determinação de Eu e Yb por DLLME empregando HR-CS ET AAS como ferramenta analítica para detecção. ....	56
Tabela 5. Programa de aquecimento do micro-ondas MLS 1200 MEGA usando potência (watts) para decomposição das amostras de composição inorgânica Parâmetros de mérito obtidos para determinação de metais em oleaginosas por ICP-OES e ICP-MS utilizando calibração externa com padrões aquosos.....	57
Tabela 6. Parâmetros de mérito para a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS usando DLLME empregando tubo com Zr e PTFE. ....	57
Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS usando DLLME empregando tubo com Pd.83	
Tabela 8. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ para três propostas de digestão da amostra certificada TDB-1 (rocha diabásio), usando DLLME para extração de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ETV-ICP-MS para detecção.....	83
Tabela 9. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ para duas propostas de digestão das amostras certificadas JG-2 (granito) e WGB-1 (rocha gabro) usando DLLME para extração de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ETV-ICP-MS para detecção.....	86
Tabela 10. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de catalisadores gastos usados na indústria petroquímica para quantificação de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ICP-MS e para detecção. ....	86

Tabela 11. Comprimento de onda e sensibilidade relativa para Gd, Sm, Tb and Tm no HR-CS ET AAS.....	88
Tabela 12. Parâmetros de mérito obtidos para Gd, Sm, Tb and Tm por DLLME utilizando HR-CS ET AAS como ferramenta de detecção....	90
Tabela 13. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de catalisadores gastos usados na indústria petroquímica para quantificação de Gd, Sm, Tb e Tm empregando HR-CS AAS e ICP-MS para detecção.....	104
Tabela 14. Recuperações, em %, obtidas para Gd, Sm, Tb e Tm, extraídos por DLLME usando $\text{CHCl}_3$ como solvente extrator e 8-HQ como complexante, em dois catalisadores gastos usados na indústria petroquímica empregando HR-CS ET AAS para quantificação .....	106
Tabela 15. Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , obtidos para quantificação de Gd, Sm, Tb e Tm no catalisador 2 empregando ICP-MS com nebulizador pneumático, ETV-ICP-MS e HR-CS ET AAS (com curva de calibração externa e por adição de padrão).....	108
Tabela 16. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Yb utilizando DLLME aliada á HR-CS ET AAS. ....	109
Tabela 17. Algumas determinações propostas para determinação de Yb por ET AAS.....	121
Tabela 18. Resultados obtidos e previstos em $\mu\text{g g}^{-1}$ para Yb presente nas amostras geológicas de materias de referência certificado. ....	122
Tabela 19. Resultados obtidos em $\mu\text{g g}^{-1}$ para Yb presente nas amostras geológicas (rocha diabásio e granito) coletadas na praia ao sul de Florianópolis.....	122

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 8-HQ – 8-hidroxiquinolina (8-hydroxyquinoline)
- AAS – Espectrometria de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*)
- BBD – Design Box-Behnken (*Box-Behnken Design*)
- DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*)
- EDTA - Ácido etilendiamino tetra-acético (*Ethylenediaminetetraacetic acid*)
- ET AAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)
- ETV - Vaporização eletrotérmica (*Electrothermal Vaporization*)
- F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama (*Flame 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 massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- LLE - Extração líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction*)
- LOD – Limite de detecção (*Limit of Detection*)
- LOQ – Limite de quantificação (*Limit of Quantification*)
- PP – Polipropileno (*Polypropylene*)
- PTFE – Poli(tetrafluoretileno) (*Polytetrafluorethylene*)
- REEs – Elementos terras raras (*Rare Earth Elements*)
- RSM – Metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology*)





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	25
2.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA.....	27
<b>2.2.1</b>	<b>Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua</b> .....	<b>28</b>
2.3	ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	30
<b>2.3.1</b>	<b>Vaporização eletrotérmica</b> .....	<b>32</b>
2.4	METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO	34
<b>2.4.1</b>	<b>Microextração líquido-líquido dispersiva</b> .....	<b>35</b>
2.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....	41
<b>2.5.1</b>	<b>Metodologia de superfície de resposta – Desing Box-Behnken</b> .....	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>PROPOSTA DO TRABALHO</b> .....	<b>47</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	47
<b>3.1.1</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>47</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
4.1	INTRUMENTAÇÃO.....	48
4.2	MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES .....	50
4.3	PROGRAMA DE TEMPERATURA .....	52
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
<b>4.4.1</b>	<b>Digestão das amostras</b> .....	<b>54</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Preparo da DLLME</b> .....	<b>56</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
5.1	SELEÇÃO DO AGENTE COMPLEXANTE, DISPERSOR E EXTRATOR.....	59
5.2	DETERMINAÇÃO DE Gd, La, Tb, Tm Y e Yb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA	

INDUTIVAMENTE	ACOPLADO	EMPREGANDO
VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA .....		60
<b>5.2.1</b>	<b>Justificativa.....</b>	<b>60</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Curvas de pirólise e vaporização .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Avaliação da eficiência de transporte no ETV .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Otimizações das condições instrumentais .....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Estudos dos parâmetros da DLLME usando análise multivaria.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Parâmetros de mérito, verificação da exatidão e quantificações .....</b>	<b>79</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>85</b>
<b>5.3</b>	<b>QUANTIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DE Gd, Sm, Tb e Tm POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA.....</b>	<b>87</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Justificativa .....</b>	<b>87</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Avaliação espectral .....</b>	<b>88</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Avaliação de agentes complexantes e da influência da força iônica .....</b>	<b>88</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Curvas de pirólise e atomização.....</b>	<b>91</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Otimização dos parâmetros da DLLME usando planejamento multivariado .....</b>	<b>96</b>
<b>5.3.6</b>	<b>Parâmetros de mérito e aplicação analítica .....</b>	<b>102</b>
<b>5.3.7</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>108</b>
<b>5.4</b>	<b>DETERMINAÇÃO DE ITÉRBIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA UTILIZANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA.....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Justificativa.....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Curvas de pirólise e atomização.....</b>	<b>110</b>

5.4.3	Estudo dos parâmetros da DLLME utilizando otimização multivariada.....	112
5.4.4	Parâmetros de mérito e aplicação analítica .....	119
5.4.5	Conclusões.....	122
5.5	MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA PARA DETERMINAÇÃO DE EURÓPIO – ESTUDOS PRELIMINARES .....	123
5.5.1	Justificativa.....	123
5.5.2	Curvas de pirólise e atomização para Eu .....	123
5.5.3	Estudo dos parâmetros da DLLME utilizando otimização multivariada – análise preliminar.....	127
5.5.4	Conclusões preliminares .....	128
6	CONCLUSÕES FINAIS.....	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	131
	APENDICE A - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS. Perfis obtidos por meio da resposta global .....	167
	APENDICE B - Resultados da verificação da exatidão para Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y por DLLME usando ETV-ICP-MS como ferramenta de detecção. Tubo recoberto com Zr (500 µg) e adição de PTFE (0,6 µg) entre as medidas. Temperatura de pirólise de 700 °C e de vaporização de 2900 °C.....	169
	APENDICE C - Perfil dos sinais transientes para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos por DLLME usando ETV-ICP-MS para detecção.....	171
	APENDICE D - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Gd, Sm, Tb e Tm por HR-CS ET AAS. Perfis obtidos por meio da resposta global .....	173
	APENDICE E - Otimização multivariada preliminar avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, volume entre os	

**agente extrator e dispersor, pH e tempo de centrifugação para padrão de Yb  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção.....175**

**APENDICE F - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Eu por HR-CS ET AAS.....177**

**APENDICE G - Publicação, participação e premiação em eventos científicos vinculados ao trabalho da tese..... 179**

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (REEs) constituem uma classe composta por 17 elementos químicos de propriedades singulares com significativa similaridade. Além de serem indispensáveis em uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, como: dispositivos eletrônicos, supercondutores, lasers, computadores, baterias recarregáveis, diamantes artificiais, cerâmicas, aplicações espaciais, dentre outras, muitas das atuais inovações tecnológicas só foram possíveis devido a inserção destes elementos (BALARAM, 1996).

Eles também estão se tornando cada vez mais importantes para a transição a uma economia de baixo carbono, ou seja, menos agressiva ao meio ambiente, uma vez que a fabricação de produtos de alta tecnologia com o emprego de energias ambientais renováveis só foi possível devido ao uso desses elementos. Como exemplo, houve aumento na viabilização e popularização de carros híbridos e elétricos, turbinas eólicas e lâmpadas compactas fluorescentes, beneficiando a qualidade de vida em muitos países (BINNEMANS, *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014; SILVA, 2014).

A comunidade internacional foi alertada para a importância destes elementos em 2010, quando a China supostamente parou suas exportações devido a uma disputa territorial com o Japão. Tal alerta é mais adequadamente compreendido como um ressurgimento após décadas de relativa calma, pois a China é a detentora do monopólio de mineração e processamento desses elementos (KLINGER, 2015; MANCHERI, 2015).

Estados Unidos e outros países ocidentais acusaram a China de usar os REEs como instrumento político, violando as regras comerciais da Organização Mundial do Comércio. Contudo, os chineses relatam que as medidas políticas aplicadas à produção de REEs estão relacionadas a questões ambientais (SCHLINKERT, *et al.*, 2015). Nota-se que o sistema econômico e político envolvendo o mercado comercial dos REEs é complexo, consistindo em estratégias, interesses, estruturas legais, incentivos e percepções dos envolvidos, estando no centro de várias disputas geopolíticas do século XXI (KLOSSEK, *et al.*, 2016).

Em junho de 2010, a Comissão Européia publicou uma lista contendo 14 matérias-primas (comumente elementos ou grupos de elementos) “críticos” (denominação dada após serem avaliados diversos fatores políticos e econômicos no qual conclui-se que os impactos na economia, por uma possível contração na oferta, são muito mais elevados do que para outras matérias-primas) para muitas importantes

tecnologias emergentes de regiões industriais. Nesta lista, estão inclusos 12 materiais e dois grupos de elementos, sendo um destes grupos os REEs (MASSARI, *et al.*, 2013). O Departamento de Energia dos Estados Unidos reconhece que os REEs são críticos a médio prazo (BINNEMANS, *et al.*, 2013). Alguns especialistas também consideram estes elementos como o quarto mais importante recurso natural do mundo após a água, o petróleo e o minério de ferro (ALAM, *et al.*, 2012).

De acordo com os serviços geológicos dos Estados Unidos, em 2009, o mundo continha cerca de 100 milhões de toneladas de reservas de REEs distribuídas em 34 países, sendo que a China ocupava o primeiro lugar com 36% das reservas. Entretanto, com os dados de 2010, o Brasil passou a ocupar o primeiro lugar com cerca de 37%, seguido da China com 25% (CHEN, 2011). Recentemente (dados de Janeiro 2016), a quantidade disponível subiu para 130 milhões, sendo que a China voltou a ocupar o primeiro lugar com cerca de 42% e o Brasil o segundo com 22%, sendo essas proporções mantidas desde 2014 (U.S. Geological Survey, 2016).

Atualmente são conhecidos mais de 250 minerais contendo REEs. Entretanto, a concentração destes elementos é baixa (JORDENS, *et al.*, 2013) e a presença da matriz variada torna as análises ainda mais laborioso (RAO, *et al.*, 2004). A fim de superar essas limitações, diversos procedimentos de tratamento de amostras que visam a separação e pré-concentração dos REEs têm sido propostos (BALARAM, 1996). Extração líquido-líquido (LLE), em fase sólida (SPE), por troca iônica e co-precipitação são as metodologias mais utilizadas (RAO, *et al.*, 2004). Procedimentos miniaturizados que visam menor consumo de amostra e reagentes, conseqüentemente, diminuição nos custos, são preferencialmente sugeridos (AL-SAIDI, *et al.*, 2014). A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é uma opção, destacando-se pela simplicidade de operação, rapidez na extração e alto fator de enriquecimento (LEONG, *et al.*, 2014).

Devido à presença do solvente orgânico proveniente dos processos de extração e pré-concentração, sistemas de introdução de amostra adequados devem ser utilizados, tais como a atomização eletrotérmica na espectrometria de absorção atômica (ET AAS) (JOPONY, 1993) e o vaporizador eletrotérmico na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ETV-ICP-MS) (BROWNER *et al.*, 1984), os quais eliminam previamente o solvente e a matriz, por meio de processos térmicos, permitindo uma análise mais cômoda, potencialmente com menores interferências.

Poucos trabalhos relatam a determinação de REEs pelos sistemas de introdução de amostras mencionados, e o emprego exclusivo da DLLME para extração/pré-concentração com otimização quimiométrica é pela primeira vez descrita aqui, revelando as potencialidades desta união.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os elementos do bloco 4f da tabela periódica são chamados, devido à semelhança ao lantânio, de lantanídeos (SLINGH, 2007) ou lantanóides, conforme recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2016), em virtude de que a terminação “*ide*” nos “*lanthanides*” é associada a ânions monoelementares. Entretanto, na língua portuguesa, a terminologia lantanídeos é plenamente aceita, pois não há caso de confusão (SERRA, *et al.*, 2015). Estes elementos também são chamados de terras raras (devido a questões históricas), sendo este um grupo composto por 17 elementos metálicos, quimicamente similares (BINNEMANS, *et al.*, 2013), incluindo todos os lantanídeos de número atômico 57 ao 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), os quais eventualmente são representados pelo símbolo Ln (MARTINS, *et al.*, 2005), acrescidos do Y e Sc (LUIZ, *et al.*, 2013), devido a estes últimos possuírem propriedades físicas e químicas similares aos lantanídeos (LONG, *et al.*, 2010).

Tradicionalmente, com base no número atômico, os elementos terras raras (REEs) são divididos em dois grupos: os denominados leves, iniciado pelo La ( $Z = 57$ ) até Eu ( $Z = 63$ ) e os pesados, começando pelo Gd ( $Z = 64$ ) até o Lu ( $Z = 71$ ) (LONG, *et al.*, 2010). Seguindo similar critério do número atômico, há autores que também fragmentam esse grupo em três: leves (La até Nd), médios (Sm até Dy) e pesados (Ho até Lu) (MALLAH, *et al.*, 2008). Todavia, embora o Y possua baixo número atômico ( $Z = 39$ ), ele não é incluído nos REEs leves e sim nos REEs pesados, devido à similaridade das propriedades físicas e químicas com esse grupo (LONG, *et al.*, 2010). Já o Sc, quando inserido no grupo dos REEs, não é classificado em leve ou pesado (JORDENS, *et al.*, 2013).

Embora estes elementos sejam denominados de terras raras e a ocorrência natural destes seja maior para os REEs leves em relação aos REEs pesados, de fato eles não são raros e, com exceção do Pm (KANAZAWA, *et al.*, 2006; CHEN, 2011), todos os demais elementos são encontrados dispersos no meio ambiente sob diversas formas mineralógicas, associados comumente com granitos, pegmatitos e gnaisses, apresentando significativa abundância (TYLER, 2004). Estes elementos são responsáveis por quase  $\frac{1}{4}$  do percentual total de metais na crosta terrestre (RAO, *et al.*, 2004). Como exemplo, o Ce possui

aproximadamente a mesma abundância que o Cu ou Zn, e mesmo os lantanídeos mais escassos como o Lu e Tm (REEs pesados), possuem abundâncias similares ao Cd ou Se (TYLER, 2004).

Assim, o termo “terras raras” foi erroneamente atribuído por Carl Axel Arrhenius, estudante do químico Jöns Jacob Berzelius, após ter descoberto o ítrio por meio de um mineral escuro denominado itérbita em 1787, mas apenas isolado em 1794 por Johan Gadolin (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1999), nas pedreiras de uma pequena vila denominada Ytterby próximo a Estocolmo, na Suécia. Contudo, existem relatos que o primeiro elemento do grupo das terras raras descoberto foi o Ce, em 1751 pelo mineralogista suíço Axel Fredrik Cronstedt quando obteve o mineral cerita (MARTINS, *et al.*, 2005).

Na época, foi descrito como “raro”, pois se acreditava que as quantidades dos REEs eram ínfimas na crosta terrestre (MASSARI, *et al.*, 2013), além de sua separação e identificação ser extremamente difícil, e como “terras”, devido à designação dada na época para os elementos isoláveis na forma de óxidos (SERRA, *et al.*, 2015) e inclusive pela sua aparência de terra (MASSARI, *et al.*, 2013).

Entre 1787 com a descoberta do ítrio até 1907 com a descoberta do último REEs natural, lutécio, cerca de 100 declarações de novos REEs foram reportadas. Entretanto, muitos se tratavam de misturas dos REEs (FILHO, *et al.*, 2014). Mesmo Mendeleev, em 1869, não conseguiu inserir os lantanídeos na tabela periódica, não apenas por não haver teoria atômica reconhecível, mas pela forma de agrupá-los, pois não havia nenhum outro bloco similar a estes elementos, eles constituíam um caso singular (COTTON, 2006).

Thomas Bayley, em 1882, foi o primeiro a considerar que esses elementos não poderiam ser tratados como homólogos de outros elementos (TOLENTINO, *et al.*, 1997) e Julius Thomsen em 1895 foi o primeiro a inverter o sistema na tabela periódica, colocando o grupo na horizontal e o período na vertical (EVANS, 1996). Em 1913, a posição dos lantanídeos na tabela foi esclarecida por meio dos trabalhos de muitos pesquisadores como Bohr, Rydberg, Moseley, Lewis entre outros, apresentando o modelo e número atômico, para sistemática classificação periódica desses elementos. As estruturas eletrônicas propostas revelaram que os elétrons mais ocupavam a camada  $n = 6$ , originando átomos com preenchimento sucessivo nos orbitais 4f, os quais fugiam dos esquemas até então adotados na tabela periódica (TOLENTINO, *et al.*, 1997).

## 2.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATÔMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica amplamente difundida e consolidada para a determinação de elementos minoritários em diversos tipos de amostras (BORGES *et al.*, 2005). A AAS baseia-se na medição da magnitude da absorção de radiação eletromagnética por átomos gasosos, em frequências específicas. Comumente, os átomos livres requeridos para a ocorrência do fenômeno de absorção atômica são obtidos através do fornecimento de energia térmica ou química suficiente para vaporizar e dissociar os compostos em átomos livres (WELZ, *et al.*, 1999; ALVES, *et al.*, 2005).

Essencialmente, um espectrômetro de absorção atômica é composto por uma fonte de radiação (dispositivo que emite linhas finas do espectro de comprimento de onda característico do elemento, sendo as lâmpadas de cátodo as fontes de radiação mais amplamente utilizadas); atomizador (local onde o analito é convertido a átomos livres); seletor de comprimento de onda (responsável por restringir as linhas emitidas pela fonte de radiação e outras possíveis radiações produzidas no atomizador, de atingir o detector empregado monocromadores para essa finalidade); detector (em AAS, geralmente emprega-se transdutor do tipo fotomultiplicador para conversão de fótons em sinais elétricos) e processador de sinais (aparelho eletrônico que amplifica o sinal elétrico, proveniente do detector, convertendo-o em números mensuráveis) (WELZ, *et al.*, 1999; SKOOG, *et al.*, 2006; LAJUNEN, *et al.*, 1992).

A AAS possibilita algumas opções de atomizadores e a sua seleção dependerá das características do elemento, da sua concentração, e da complexidade da amostra. Neste quesito, o atomizador eletrotérmico se destaca pelo emprego de pequenos volumes de amostra, eliminação da matriz previamente à obtenção do sinal analítico, robustez e alta sensibilidade (SKOOG, *et al.*, 2009; JOPONY, 1993).

Na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), a amostra é inserida em um tubo de grafite e submetida a uma série de etapas de diferentes temperaturas (ANDRADE-GARDA, 2013; OZAKI, 1996; LIMA, 2001). O primeiro estágio é chamado de secagem e consiste na evaporação do solvente; em seguida, tem-se a fase de pré-tratamento ou pirólise, em que o analito é separado termicamente da matriz e, por fim, a etapa de atomização, na qual a temperatura do tubo aumenta rapidamente de tal modo que este aquecimento provoque a produção de átomos do analito em fase gasosa.

Neste instante, haverá determinada quantidade de energia eletromagnética sendo absorvida, produzindo assim o sinal decorrente do fenômeno de absorção atômica.

A determinação de REEs por ET AAS é dificultada pelo fato destes elementos possuírem alta estabilidade térmica e por formarem carbetos estáveis, resultando em baixa eficiência de atomização e, por conseguinte, baixa sensibilidade. Outros inconvenientes incluem a formação de óxidos refratários, severos efeitos de memória, redução no tempo de vida do tubo de grafite e algumas interferências espectrais que requerem o uso do corretor de fundo com efeito Zeeman (SILVA, *et al.*, 2001).

Apenas dois trabalhos de revisão foram encontrados abordando a determinação de REEs aplicando a ET AAS, sendo um publicado em 1988, elaborado por KANTIPULI *et al.*, relatando as aplicações em amostras geológicas e em 2000 realizado por RAO *et al.*, avaliando amostras metalúrgicas, ambientais e geológicas; ambas as revisões com sucintas informações dos REEs. Descrições mais detalhadas são propostas por Ganjali *et al.*, no livro “*Lathanides series determination by various analytical methods*” lançado em 2016, contudo, a última referência, para REEs por ET AAS é datada em 2001.

Nos últimos 15 anos, pouca ênfase foi dada à utilização da ET AAS para a determinação de REEs, e algumas escassas novidades foram apresentadas. Em 2003, Wizemann *et al.* sugeriram a utilização de Sm, Eu, Gd, Er e Lu como candidatos a medidas isotópicas, apresentando resultados satisfatórios apenas para Sm, Eu e Er. Em 2011, Gyorgy *et al.* descreveram a determinação de Nb e Er em cristais ópticos, empregando CCl<sub>4</sub> no final da etapa de aquecimento para halogenação, demonstrando diminuição do efeito de memória. Em 2014, Gupta *et al.* avaliaram a influência de U e Pu na atomização de Eu e Dy, revelando supressão do sinal com o aumento da concentração destes interferentes. Em 2015, Araki *et al.* propuseram a determinação de Dy em rochas vítricas, usando tetraborato de lítio e pó de grafite, reportando aumento no tempo de vida do tubo e da plataforma, além de melhoria na sensibilidade.

### **2.2.1 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**

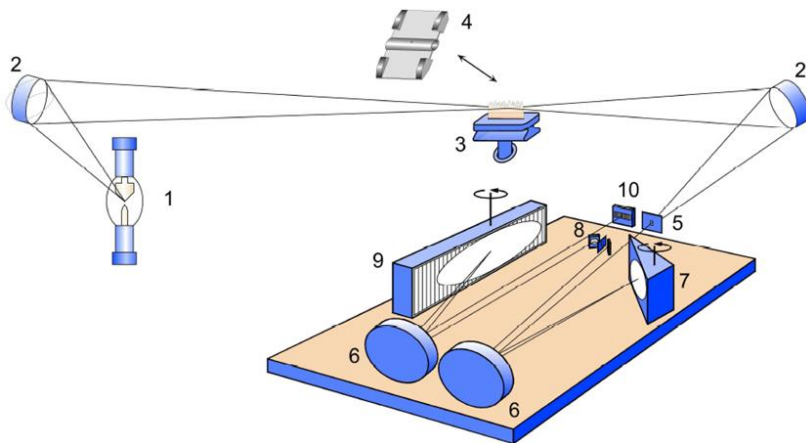
Embora a ET AAS possua diversas vantagens, esta não está livre das interferências e, mesmo aplicando o conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), muitas inconveniências não são satisfatoriamente eliminadas. Com o objetivo de sanar essas limitações e

tornar a técnica mais atrativa, significativos avanços em AAS foram concebidos em meados da década de 90, surgindo no início do século XXI o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) (WELZ *et al.*; 2005). O surgimento do HR-CS AAS é tido como o mais significativo avanço das últimas décadas para a AAS, sendo que os modelos comerciais equipados com atomizador eletrotérmico impulsionaram a sua procura para fins acadêmicos e de rotina analítica, havendo significativo aumento no número das publicações utilizando esta ferramenta analítica (RESANO, *et al.*; 2013). A Figura 1 representa esquematicamente os componentes do HR-CS AAS.

As principais mudanças em relação à AAS convencional focam-se na fonte de radiação, seletor de comprimento de onda e detector. A lâmpada de cátodo oco foi substituída pela lâmpada de arco curto de xenônio, a qual possui faixa de emissão entre 190 nm à 900 nm e intensidade de emissão até três ordens de grandeza superior às fontes de radiação tradicionais; já o monocromador de baixa resolução foi substituído pelo monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double Echelle Monochromator) constituído por um prisma e uma rede de difração echelle em arranjo de Littrow, acoplados com dois pequenos espelhos móveis, sendo que o prisma realiza a pré-dispersão, selecionando a região do espectro de interesse, e o monocromador *echelle* fornece a alta resolução no intervalo espectral escolhido; por fim, o detector fotomultiplicador foi substituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) possuindo 512 pixels atuando como detectores independentes, fornecendo maiores informações sobre o ambiente espectral (BECKER-ROSS, *et al.*, 2006; BORGES *et al.*, 2005).

Algumas das vantagens da HR-CS AAS em relação à AAS incluem o uso de uma única fonte de radiação; ausência de “linhas fracas”; correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica; faixa de calibração com até cinco ordens de grandeza; capacidade de determinações multielementares e melhor desempenho analítico na determinação de elementos minoritários em amostras complexas (BORGES, 2005). Embora possam ser listadas diversas vantagens que este instrumento proporcionou em relação ao instrumento convencional, o mais notório dentre elas é o potencial multielementar, sendo esta a principal razão da implementação de uma fonte de radiação contínua (RESANO, *et al.*; 2011).

Figura 1. Esquema do HR-CS AAS, (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3 e 4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector de dispositivo de carga acoplada. Retirado de BORGES *et al.*, 2005.



Ainda não foi reportado o potencial uso do HR-CS AAS para determinação de REEs. Mesmo no livro “*High-Resolution Continuum Source AAS*” publicado por alguns dos autores responsáveis pelo desenvolvimento do equipamento, há sucintas informações apenas para La e Eu, sugerindo que maiores informações serão descritas no futuro.

### 2.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma poderosa ferramenta analítica para a investigação e determinação multielementar e análise isotópica (TAYLOR, 2001). A técnica baseia-se na separação dos íons pela razão massa/carga devido ao plasma indutivamente acoplado (ICP) ser capaz de gerar grandes populações de íons de carga +1, mesmo para elementos com alta energia de ionização, possibilitando a determinação de quase todos os elementos da tabela periódica (JARVIS, *et al.*, 1992; TORMEN, 2008).

A análise sucede, primeiramente, com a introdução da amostra na região central do plasma à pressão atmosférica, ocorrendo a dissociação das espécies moleculares. Os átomos gerados são excitados

e ionizados e, posteriormente, os íons são amostrados através de um *cone amostrador*, para uma região de menor pressão, ocorrendo a expansão do feixe de íons a uma velocidade supersônica. O feixe de íons é novamente amostrado por um segundo cone denominado *skimmer*. Em seguida, os íons amostrados passam por uma barreira física denominada “*photon-stop*” ou são desviados de sua trajetória original por meio de campos elétricos, utilizados para evitar que fótons atinjam o detector. O feixe segue, então, para as lentes iônicas, que direcionam os íons dispersos para o analisador de massas. No analisador de massas, os íons são separados pelas suas razões massa/carga ( $m/z$ ), *por meio das respectivas energias cinéticas dos íons, ou específico campo magnético aplicado*. Os íons separados pelo analisador de massas colidem com o detector (os mais usados são os multiplicadores de elétrons com dinodos discretos), provocando a liberação de elétrons que são convertidos em corrente elétrica proporcional à quantidade de íons incidentes (THOMAS, 2004; TAYLOR, 2001; HOFFMANN *et al.*, 2007).

A ICP-MS tornou-se a ferramenta analítica preferencial para a determinação de REEs devido à alta sensibilidade, extensa faixa de trabalho, capacidade multielementar e realização de medidas isotópicas (ZAWISZA, *et al.*, 2011). Outras técnicas como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análise por ativação de nêutrons (NAA) também são sugeridas (DUTTA, *et al.*, 2016). Contudo, a ICP-OES apresenta faixa linear de trabalho restrita e maiores limites de detecção (GANJALI, *et al.*, 2016), além de espectros mais intrincado (ZAWISZA, *et al.*, 2011). Já a NAA, além de requerer condições adequadas de segurança para uso do reator nuclear (MARQUEZ, *et al.*, 2000), possui acentuadas interferências devido ao longo tempo de irradiação (ZAWISZA, *et al.*, 2011), além de menor desempenho em relação ao ICP-MS (UCHINO, *et al.*, 1995).

Há expressiva quantidade de publicações utilizando a ICP-MS como ferramenta analítica para a determinação de REEs e algumas publicações de 1985 até 2014 são reportadas na publicação de Ganjali *et al.* (2016). O trabalho de revisão de Zawisza *et al.* (2011), descreve a determinação de REEs em amostras biológicas, água, sedimento, materiais geológicos e avançados (radioativo, lasers, luminescentes, entre outros), sendo o ICP-MS a ferramenta analítica mais citada. Uma das últimas publicações de revisão para REEs foi proposta por Gorbatenko *et al.* (2015), abordando métodos instrumentais modernos, revelando liderança do ICP-MS com 44% das publicações, seguido pelo ICP-OES com 21%.

### 2.3.1 Vaporização eletrotérmica

Embora o sistema de introdução de amostra convencional no ICP-MS seja o nebulizador pneumático (THOMAS, 2004), o qual apresenta boa precisão, facilidade de operação, rapidez e baixo custo, este está tipicamente limitado a realizar análises de soluções aquosas com baixo teor de sólidos dissolvidos (SNEDDON, *et al.*, 1986). Deste modo, com o intuito de abranger outras análises, diversificados sistemas de introdução de amostras alternativos ao nebulizador pneumático são sugeridos, como o nebulizador ultrassônico, sistemas de dessolvatação, ablação a laser, vapor frio, geração de hidretos, injeção em fluxo, vaporizador eletrotérmico, entre outros (THOMAS, 2004; DIAS, 2004).

Dentre os diversos sistemas de introdução de amostras disponíveis, uma das opções mais eficazes para eliminação prévia da matriz é o sistema de vaporização eletrotérmica (ETV). Um típico ETV é representado na Figura 2, sendo seu funcionamento similar ao do atomizador eletrotérmico utilizado em ET AAS. Uma pequena alíquota da amostra é inserida no tubo de grafite e submetida ao tratamento térmico nas etapas de secagem, pirólise e vaporização. Na etapa de vaporização, assim como na etapa de atomização em AAS, alta corrente é aplicada com o objetivo de promover rápido aquecimento. Entretanto, na vaporização, deseja-se apenas gerar vapor dos analitos, não necessariamente na forma atômica, para serem transportados a ICP-MS (ARAMENDÍA *et al.*, 2009; NG *et al.*, 1990; NELMS, 2005).

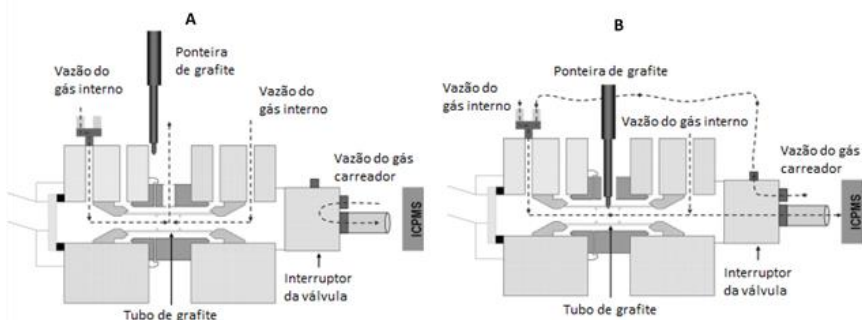
Há diversos benefícios inerentes ao emprego do ETV como sistema de introdução de amostra, tais como possibilidade de introduzir amostras sólidas ou sob a forma de suspensão (VERREPT *et al.*, 1993; MOENS *et al.*, 1995), baixo consumo de amostra (ARAMENDÍA *et al.*, 2009), possibilidade de análise de amostras com alto teor de sais, com matrizes complexas e/ou solubilizadas em meios orgânicos (MAJIDI *et al.*, 2000), alta eficiência de transporte (GOLLOCH *et al.*, 1993), baixos limites de quantificação (GOLTZ *et al.*, 1995) e interfaceamento relativamente simples com o ICP (ARAMENDÍA *et al.*, 2009).

Entretanto, algumas limitações com o uso deste sistema de introdução de amostra são reportados: devido à natureza transiente da resposta do sinal analítico, uma quantidade limitada de analitos podem ser monitorados, restringindo a capacidade multielementar (MAJIDI *et al.*, 2000) em analisadores quadrupolares; efeito de memória principalmente para elementos que possuem tendência de gerar carbetos e óxidos são reportados (KIM *et al.*, 2004); vaporização incompleta e perda de analitos por condensação nas regiões mais frias entre as



conexões do ETV ao ICP são contatadas (SNEDDON *et al.*, 1986); distinção na taxa de vaporização dos analitos em matrizes divergentes também já foram verificados (VENABLE *et al.*, 2000). Principalmente em relação à geração do vapor seco, muitos estudos têm sido propostos para compreensão e beneficiamento do transporte dos analitos do ETV ao ICP, sendo a condução igualitária, dos analitos presente no padrão e na amostra, um dos maiores desafios deste sistema de introdução de amostra.

Figura 2. Representação esquemática do ETV. Em **A** estágio de pré-vaporização e em **B** estágio de vaporização. Adaptado de ARAMENDÍA *et al.*, 2009.



Um dos primeiros trabalhos reportados para determinação de elementos terras raras empregando o ETV-ICP-MS foi descrito em 1991 por Shibata *et al.*, empregando tubo de tungstênio. Os resultados mostraram que o sinal transiente é dependente da vazão do argônio e da temperatura de aquecimento e que o efeito de memória pode ser reduzido com o aumento da temperatura. Em comparação com o nebulizador pneumático, similar precisão foi obtida, mas com melhor sensibilidade e diminuição da razão  $MO^+/M^+$  em cerca de 2 a 3 ordens de magnitude.

Gobarbatenko *et al.* (2015) abrangem razoável parcela das publicações envolvendo elementos terras raras por ETV-ICP-MS, havendo aplicações em óxidos de alta pureza, quartzo, porcelana antiga, partículas atmosféricas, cinzas volantes, soro humano e água. Recentemente, Fisher *et al.* (2016) apresentaram um trabalho de revisão descrevendo a determinação de REEs em águas naturais, indicando quando a análise foi conduzida por ICP-MS; que 5,8% dos trabalhos relataram o uso de ETV.

Outras publicações incluem a determinação no mineral zircão (GREGOIRE, *et al.*, 1995), compostos ultrapuros de REEs (WU, *et al.*, 2000), urina (BETTINELLI, *et al.*, 2002), solo e sedimento (PINTO, *et al.*, 2010). Uma das mais recentes publicações envolvendo a determinação de REEs por ETV-ICP-MS é descrita por Mello *et al.* (2015), avaliando três tipos de grafite (grau reagente, pirolítico e contato elétrico) utilizando análise direta de sólidos. Os autores empregaram Freon como gás modificador, reportando aumento da sensibilidade e diminuição da temperatura de vaporização, obtendo desvios padrão relativos menores que 24% e limites de detecção comparáveis aos obtidos com nebulizador ultrassônico.

## 2.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Um método analítico é composto por várias etapas que, sucintamente, envolvem a coleta da amostra, pré-tratamento, medição apropriada e avaliação dos dados, sendo que cada estágio pode influenciar diretamente os resultados (FLORES, 2014; ANDRUCH *et al.*, 2013). Idealmente, as metodologias de preparo de amostras devem ser rápidas, simples, de custo modesto, adequadas para o instrumento analítico selecionado e inofensivas ao ecossistema. Em 2012, Pinto *et al.* apresentaram uma revisão crítica abordando os métodos de preparo de amostra geológicas para determinação de REEs por ICP-MS, revelando que os procedimentos de decomposição (digestão ácida ou fusão alcalina) são os mais utilizados, devido à maior facilidade de introdução ao plasma destas soluções *via* nebulizador.

Os métodos de extração/pré-concentração possuem destaque nos métodos de preparo de amostra, devido à redução das interferências, diminuição nos limites de detecção e aumento da sensibilidade (SKOOG *et al.*, 2009). A extração líquido-líquido (LLE) é uma das metodologias pioneiras; contudo, a partir do final da década de 1990, novas metodologias de extração foram propostas com o objetivo de minimizar as inconveniências da LLE (KHANI *et al.*, 2011), tais como formação de emulsões, consumo elevado de amostra e uso de quantidades consideráveis de solventes orgânicos. Essencialmente duas tendências foram observadas para melhoria da LLE, que consistem na miniaturização e automação (PENA-PEREIRA *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, diversos autores têm se dedicado à elaboração de revisões abordando metodologias para extração e separação dos REEs. Baba *et al.* em 2011 e Villemin *et al.* em 2013, relataram os métodos de extração empregando líquidos iônicos, mencionando

inúmeros agentes extratores. Zubiani *et al.* em 2015 e Pyezynska *et al.* em 2016 descrevem as extrações em fase sólida. O primeiro, com ênfase em soluções aquosas e o segundo, em amostras ambientais. Xie *et al.* em 2014 e Zimina *et al.* em 2015 narram os métodos de separação por extração em fase líquida, indicando que as extrações e separações ocorrem na presença de complexantes ou por solvatação. Das *et al.* em 2013 e Anastopolos em 2016 retratam os métodos de extração e recuperação por adsorção, salientando vários adsorventes empregados, os fatores que influenciam, além de discussões cinéticas e termodinâmicas.

Dois outros interessantes trabalhos de revisão foram reportados recentemente. Fisher *et al.* (2016) descreveram os métodos utilizados para separação e extração de REEs em águas naturais, indicando que entre os métodos de pré-concentração, a extração em fase sólida é a mais utilizada, seguida da extração em fase líquida. Hu *et al.* (2016) descreveram os principais métodos de separação e pré-concentração para quantificação de REEs, relatando que as extrações em duas fases (líquido-líquido ou líquido-sólido) são as mais utilizadas e, dentre os métodos de extração líquido-líquido, as microextrações possuem destaque.

### **2.4.1 Microextração líquido-líquido dispersiva**

Em 1959, o físico norte-americano Richard Philips Feynman introduziu o tema “manipulação e controle em pequena escala”, sugerindo que o avanço nessa área melhoraria diversos campos científicos por meio da miniaturização, permitindo que os pesquisadores entendessem melhor os problemas fundamentais e superassem as limitações em dispositivos em escala padrão (FEYNMAN, 1959; 1992). Além da redução do tamanho, a miniaturização promove diversos benefícios em diferentes etapas de um processo analítico, tais como a diminuição da quantidade de amostra, reagentes e solventes; redução de resíduos; melhoria na sensibilidade; rapidez; portabilidade e menor consumo de energia (PENA-PEREIRA, 2014).

Ao longo do tempo, as ideias de Feynman foram ganhando destaque na ciência. Em 1970 o periódico “*Journal of Analytical Chemistry*” identificou como tendência significativa a miniaturização instrumental na química analítica e, em 1990, surgiu o primeiro método de preparo de amostra miniaturizada denominada microextração em fase sólida (SPME) (PENA-PEREIRA, 2014). A SPME foi criada por Pawliszyn *et al.*, integrando amostragem, extração, pré-concentração e

introdução de amostra em uma única etapa, sem a utilização de solventes (VAS, *et al.*, 2004).

Sucintamente, a SPME consiste em uma barra curta, fina e sólida de sílica fundida (fibra), revestida com um polímero adsorvente (WERCINSKI, 1999), a qual fica em contato com a amostra durante um período de tempo definido (PAWLISZYN, 2012). A SPME possibilitou diversas outras vantagens em comparação as técnicas de preparo de amostra tradicionais como rapidez, simplicidade, efetividade na adsorção e alta sensibilidade (SARAFRAZ-YAZDI, *et al.*, 2010). Embora o uso das fibras na SPME seja popular, ela possui algumas limitações como temperatura baixa para dessorção (entre 240 a 280 °C), instabilidade e inchaço na presença de solventes orgânicos, custo moderado, tempo de vida curto e fragilidade (SARAJI, *et al.*, 2014).

Visando contornar tais inconveniências, na metade da década de 1990, surgiu a microextração em fase líquida (LPME) e, como o nome sugere, apenas microlitros de solvente seriam requeridos para a extração dos analitos provenientes de amostras aquosas (REZAEI *et al.*, 2010). Em comparação com a SPME, a LPME possui fase extratora mais simples, os solventes são de menor custo do que as fibras, há versatilidade no uso de diferentes solventes (não havendo preocupações com a degradação das fibras), o tempo de evaporação do solvente é menor do que a dessorção e, durante as análises, o efeito de memória da fase estacionária é de menor notoriedade (NOLLET, 2004).

Na LPME, a extração ocorre em uma pequena quantidade de um solvente imiscível em água (fase aceptora) a partir de uma amostra aquosa contendo os analitos (fase doadora) (OLIVEIRA, *et al.*, 2008). Desde a primeira publicação em 1996, diferentes abordagens têm sido apresentadas (SARAJI, *et al.*, 2014), sendo as principais a microextração de gota única (SDME), a microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LPME) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (SARAFRAZ-YAZDI, *et al.*, 2010), sendo esta última, dominante nas publicações, devido à compatibilidade com diferentes solventes e líquidos iônicos, além de possuir vantagens singulares, como a extração quase instantânea e elevada eficiência de extração (KOKOSA, 2013).

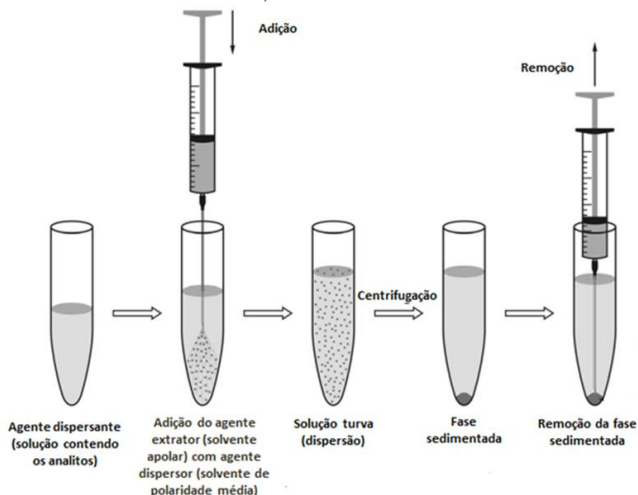
A DLLME surgiu em 2006, criada por Assadi e coautores (REZAEI *et al.*, 2006) com o intuito de extrair e pré-concentrar compostos orgânicos a partir de matrizes aquosas. A metodologia foi rapidamente expandida para aplicação a analitos inorgânicos (JAHROMI *et al.*, 2007; BIDARI *et al.*, 2007) e para matrizes não aquosas (FARINA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2007), demonstrando ser

versátil, simples, rápida, pouco dispendiosa, com baixo consumo de solventes orgânicos e apreciável fator de enriquecimento.

A DLLME baseia-se na geração de um sistema ternário de solventes, composto por um agente extrator (solvente de polaridade baixa), agente dispersor (solvente de polaridade média) e agente dispersante (solvente de polaridade alta, geralmente a amostra em meio aquoso). O procedimento consiste na adição breve e diminuta do agente extrator, geralmente em conjunto com o agente dispersor, ao agente dispersante, sob pressão com o uso de uma seringa, ocasionando intensa turbulência na mistura, tornando-a turva. Neste instante, as gotículas do agente extrator se dispersam por toda amostra, proporcionando grande área de extração em curto período de tempo (REZAEI *et al.*, 2010).

Assim, a DLLME visa à dispersão do solvente extrator por toda amostra aquosa, assistida por um solvente dispersor (PAWLISZYN, 2012). No momento da injeção, gera-se uma solução nebulosa (ANDRUCH, *et al.*, 2013), devido à co-solvência do agente dispersor nas fases polar e apolar (PENA-PEREIRA, 2014). A área interfacial entre o solvente extrator e a fase aquosa é ampla, tornando a transferência dos analitos da fase doadora (aquosa) para a fase receptora (orgânica) muito rápida, e o equilíbrio entre as fases é atingido brevemente (ANDRUCH, *et al.*, 2013; REZAEI, *et al.*, 2010). A Figura 3 representa esquematicamente o procedimento da DLLME.

Figura 3. Representação do procedimento da DLLME. Baseado do trabalho de ZGOLA-GRZÉSKOWIAK *et al.*, 2011.



O processo de extração é compreendido por meio do coeficiente de equilíbrio de distribuição ( $K$ ), definido como a razão entre as concentrações do analito na fase orgânica e aquosa, respectivamente, no qual  $K$  é constante para concentrações baixas dos analitos, não sendo adequada para concentrações elevadas devido à obtenção de isothermas de equilíbrio de distribuição não lineares (KOKOSA, *et al.*, 2009). Para a DLLME convencional, o valor de  $K$  deve ser maior do que 500, sendo apenas aplicável para analitos altamente ou moderadamente hidrofóbicos. O ajuste do pH ou o emprego de agentes complexantes pode aumentar a característica lipofílica de analitos hidrofílicos, permitindo a extração por essa metodologia (ZANG *et al.*, 2009).

Na DLLME, vários fatores podem afetar a eficiência de extração, sendo os principais o tipo de agente extrator e dispersor adotados, assim como seus respectivos volumes (MA, *et al.*, 2012). Em geral, o solvente extrator deve ser capaz de extrair os analitos, ser de baixa solubilidade e de maior densidade que a água, embora existam aplicações com solventes menos densos que a água (KOCÚROVÁ, *et al.*, 2012). Além disso, o volume empregado deve assegurar a alta eficiência de extração e ser suficiente para ser analisado, após centrifugação. Já o agente dispersor, além de possuir polaridade intermediária, deve diminuir a tensão interfacial entre os agentes extrator e dispersivo, propiciando a geração de gotículas diminutas, sendo que o seu volume afeta diretamente a turbidez da solução e o grau de dispersão do solvente apolar e, conseqüentemente, a eficiência de extração (AL-SAIDI, *et al.*, 2014).

A força iônica, pH e o tempo de extração são outros parâmetros que devem ser considerados. O ajuste da força iônica geralmente é realizado pela adição de um sal, tendo efeitos antagônicos como aumento do volume da fase sedimentada devido à redução da solubilidade do solvente extrator, com conseqüente redução do fator de enriquecimento. Contudo, há melhora na eficiência de extração, devido ao aumento da força iônica na fase polar, expulsando os analitos hidrofóbicos para a fase apolar. Para analitos ionizáveis, o ajuste do pH pode forçá-los a estarem na forma não ionizada, que é a forma mais eficientemente extraível. Reações de derivatização ou complexação são extensamente empregados para extração de íons metálicos, tendo o pH um papel crucial. O tempo de extração na DLLME é definido como o período entre a injeção da mistura do agente extrator e dispersor até antes de iniciar a centrifugação. Embora a transferência de massa dos analitos da solução da amostra para a fase extratora seja um processo dependente do tempo, na DLLME a eficiência de extração geralmente é

independente do tempo, sendo esta uma vantagem *sui generis* (PAWLISZYN, 2012).

Em pouco tempo, a DLLME ganhou significativo prestígio entre as técnicas de extração, constatado pelo número crescente de publicações. Andruch *et al.*, redigiram dois artigos de revisão abordando as publicações após 5 e 10 anos ao surgimento da DLLME. Os autores relatam que em 2011 havia mais de 180 publicações (ANDRUCH, *et al.*, 2013) e, em 2016, o número é quase 10 vezes superior (CAMPILLO, *et al.*, 2016). Outras revisões com diferentes ênfases também foram publicadas neste período.

A maior parcela dos trabalhos de revisão relacionados a DLLME, são direcionados aos fundamentos, novas metodologias e união com instrumentações analíticas. Com essas temáticas, os autores Zang *et al.* e Ojeda *et al.* em 2009, Rezaee *et al.* em 2010, Zgola-Grzeskowiak *et al.* e Ojeda *et al.* em 2011, Yan *et al.* em 2013, Leong *et al.* e Saraji *et al.* em 2014, apresentam revisões sobre o assunto, enfatizando as principais inovações e propostas da DLLME.

Revisões da DLLME em aplicações específicas também foram reportadas. Ahamad *et al.* (2015), apresentaram os recentes avanços da DLLME para determinações de pesticidas, Quigley *et al.* (2016) descreveram o uso da DLLME para análises de leite e produtos lácteos, Viñas *et al.* (2014) reportaram as análises em alimentos, Nuhu *et al.* (2011) retrataram as bioanálises (urina, sangue, plasma, soro, cabelo, entre outras), Jain *et al.* (2016) mencionaram as aplicações em toxicologia forense (sedativos, drogas hipnóticas, antidepressivos, alucinógenos, etc), Herrera-Herrera *et al.* (2010) narraram as determinações para analitos orgânicos e Ma *et al.* (2012) também expuseram determinações de compostos orgânicos, mas, neste caso, apenas em águas.

Coletâneas de trabalhos científicos com ênfase em instrumentações analíticas foram publicadas por Andruch *et al.*. Os autores descreveram os recentes avanços do acoplamento da DLLME com a espectrometria UV-Vis (ANDRUCH, *et al.*, 2012), declarando que as técnicas espectrométricas não atômicas são de custos menores e mais acessíveis aos laboratórios, expandindo a aplicabilidade da DLLME. Contudo, a maior limitação é o pequeno volume da fase extratora, requerendo etapas adicionais (evaporação e posterior dissolução), aumentando o tempo da análise e tornando-a tediosa. Os mesmos escritores também narraram o uso conjunto da DLLME com técnicas espectrométricas (ANDRUCH, *et al.*, 2013), evidenciando que 50% das publicações utilizaram F AAS como ferramenta analítica.

Entretanto, dificuldades similares com o volume e polaridade da fase sedimentada foram reportadas.

Alguns pesquisadores têm se centrado nas microextrações para analitos inorgânicos e revisões neste âmbito também foram contempladas (PENA-PEREIRA, *et al.*, 2009; DADFARNIA, *et al.*, 2010; KOCOT *et al.*, 2016). Devido à crescente popularidade da DLLME, alguns autores propuseram a compilação de trabalhos de especiação e ultra-traço de íons metálicos (AL-SAIDI, *et al.*, 2014; EL-SHAHAWI, *et al.*, 2013; ANTHEMIDIS, *et al.*, 2009), concluindo que é necessária uma etapa para a formação de um quelante hidrofóbico para extração do íon metálico, e que muitos ligantes são poucos seletivos, havendo competição entre os analitos.

Outras abordagens, como tratamento de amostra (CRUZ-VERA *et al.*, 2011), automação (ALEXOVIC, *et al.*, 2017), solventes extratores (LI *et al.*, 2015), solventes extratores menos densos que a água (KOCÚROVÁ, *et al.*, 2012) e líquidos iônicos (TRUJILLO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013), tendo a DLLME como foco, foram elucidadas em revisões. Embora haja ampla aplicabilidade da DLLME, algumas ressalvas como o uso em mililitros do solvente dispersor (EL-SHAHAWI, *et al.*, 2013) e inadequação como método de rotina (ao menos para a DLLME convencional) (AL-SAIDI, *et al.*, 2014) são mencionadas por alguns autores.

Ainda que se disponha de numerosas citações relacionadas a DLLME, poucos autores se propuseram a emprega-la para determinação de REEs por técnicas espectrométricas. Mallah *et al.* (2008) foram pioneiros na utilização da DLLME para potencial quantificação simultânea de 4 REEs por ICP-OES, empregando 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como agente quelante e nos anos posteriores, os autores realizaram outros estudos com os mesmos analitos (MALLAH, *et al.*, 2009; MALLAH, *et al.*, 2010). Chandrasekaran *et al.* (2012) e Celik *et al.* (2015) aliaram a DLLME com o ICP-MS para a determinação simultânea de 14 REEs em amostras de água. Contudo, o primeiro grupo de autores utilizou o ácido piridino-2,6-dicarboxílico (2,6-PDCA) como complexante, e o segundo sem qualquer ligante resultando em baixos fatores de pré-concentração. Nestes trabalhos, foram requeridos tratamentos prévios da fase orgânica (diluição com ácido) para posterior quantificação.

A análise direta da fase apolar da DLLME para determinação de REEs foi proposta apenas por Guo *et al.* (2014). Os autores propuseram a determinação de 15 REEs em amostras de água e sedimento por ETV-ICP-MS, requerendo dois procedimentos de extração. Primeiramente,



foi utilizada a SPE empregando a resina Chelex® 100 eluída com HNO<sub>3</sub>, seguida da DLLME empregando 1-fenil-3-metil-4-benzoil pirazolona (PMBP) como complexante, etanol como agente dispersor e CCl<sub>4</sub> como agente extrator. O mesmo complexante foi utilizado como modificador, permitindo o uso de temperaturas de vaporização de 1700 °C, ainda que a etapa de limpeza tenha requerido temperatura de 2700 °C.

Os autores compararam seus parâmetros de mérito à outros procedimentos de extração, o qual fizeram uso da ICP-MS como técnica de quantificação, revelando os menores limites de detecção e maiores fatores de pré-concentração já reportados para os REEs. Embora a adição de uma etapa extra na extração tenha beneficiado os parâmetros de mérito, o procedimento reportado é moroso e dispendioso. Além disso, sinais transientes apenas para 4 analitos são apresentados e não há etapa de pirólise no programa térmico, sendo que o carbono proveniente da matéria orgânica pode vir a ser depositado nos cones *amostrador* e *skimmer*, e até mesmo nas lentes iônicas, comprometendo a sensibilidade instrumental. Os autores não exibiram as curvas de vaporização, tampouco explicitaram a otimização das condições operacionais do ICP. Breves menções acerca do processo de extração foram feitas, enfatizando apenas as condições ótimas obtidas.

## 2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

*Otimização* é um termo que pode ser definido como melhoria na performance do sistema para aumento do rendimento no processo sem depender maiores custos (BAS, *et al.*, 2007). É provável que a otimização de parâmetros experimentais seja uma das etapas mais críticas dos trabalhos científicos, principalmente daqueles que objetivam o desenvolvimento de processos tecnológicos aplicáveis em grande escala (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005).

Em química analítica, o termo otimização é frequentemente utilizado para descrever o processo de obter as condições em que o procedimento aplicado produza a melhor resposta. Tradicionalmente, monitora-se a influência de um fator por vez sobre a resposta experimental, ou seja, enquanto um fator é alterado, os demais são mantidos constantes. Essa otimização é chamada de uma variável por tempo (BEZERRA, *et al.*, 2008) ou univariada (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005) e pode ser adotada sem maiores ressalvas quando apenas um fator ou variável independente está sendo estudada - variáveis experimentais são condições que podem ser alteradas

independentemente uma da outra, por exemplo, pH, temperatura, concentração dos reagentes, entre outros (BEZERRA, *et al.*, 2008).

Contudo, é usual que dois ou mais fatores se correlacionem e a otimização univariada pode não revelar a condição “ótima verdadeira”, por negligenciar as interações entre as variáveis, visto que nos sistemas químicos os fatores costumam se correlacionar fortemente, interagindo através de mecanismos que proporcionam efeitos sinérgicos e antagônicos. Se esse fato é ignorado, o processo de otimização apresenta pouca significância (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005). Além disso, a otimização univariada pode requerer grande quantidade de experimentos, o que a torna morosa e dispendiosa (BEZERRA, *et al.*, 2008).

Por outro lado, em uma estratégia multivariada, diversos fatores são estudados simultaneamente em um número de experimentos pré-definido, variando o conjunto de níveis – definidos como os diferentes valores que a variável adota (BEZERRA, *et al.*, 2008) - de todos os fatores envolvidos no processo (CANDIOTI, *et al.*, 2014). Esses modelos matemáticos permitem assegurar a relevância e significância estatística sobre os efeitos dos fatores estudados, assim como suas interações. Caso haja efeitos significativos nas interações entre os fatores, as condições ideais podem ser distintas daquelas apontadas pelos estudos univariados e quanto maiores forem os efeitos da interação, maior será a diferença nas respostas também chamada de variável dependente (FERREIRA, *et al.*, 2007).

Desta forma, o procedimento univariado pode falhar, pois o efeito de uma variável pode depender de outros níveis envolvidos na otimização. Por esse motivo, a otimização multivariada envolve vários arranjos para que os níveis de todas as variáveis sejam alterados simultaneamente (FERREIRA, *et al.*, 2007). Nos últimos anos, os sistemas multivariados de otimização têm se demonstrado úteis em várias áreas do conhecimento (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005), permitindo maior domínio das condições experimentais, previsão de modelos matemáticos, redução de experimentos, reagentes, tempo, custos, compreensão das interações entre os fatores e identificação do “ótimo absoluto”, ao passo que na otimização univariada, o que se obtém é o máximo que depende das condições iniciais da análise (CANDIOTI, *et al.*, 2014).

Embora haja vários trabalhos abordando a ciência quimiométrica, compreendida como interações matemáticas e estatísticas em processos de medição química (KUMAR, *et al.*, 2014) em revisões na química analítica (EBRAHIMI-NAJAFABADI, *et al.*,

2014) e áreas inseridas como cromatografia (HIBBERT, 2012), eletroanalítica (TARLEY, *et al.*, 2009), ICP-OES (NOVAES, *et al.*, 2016) e outras técnicas espectroscópicas atômicas (ANDRADE-GARDA, 2013), poucos trabalhos fizeram uso da otimização multivariada para extração e quantificação de REEs (WANG, *et al.*, 1996; DEPOI, *et al.*, 2012; JASIM, *et al.*, 2014; ZARE-DORABEI, *et al.*, 2016).

Stalikas *et al.* elaboraram um trabalho de revisão contemplando as microextrações associada a quimiometria. A união da ET AAS com DLLME empregando otimização multivariada foi apenas proposta para quantificação de As (ASADOLLAHZADEH, *et al.*, 2014), As e Sb (GHOLAMI, *et al.*, 2016), Cu (HASHEMI, *et al.*, 2010), Hg (SADEGHI, *et al.*, 2015), Pd (RAGHEB, *et al.*, 2015) e Zn (KHAZAELI, *et al.*, 2016).

Ainda não foi reportado aplicação da DLLME com otimização multivariada envolvendo ICP-MS, sendo esta uma área promissora a ser investigada.

### **2.5.1 Metodologia de superfície de resposta – Design Box-Behnken**

A abordagem multivariada pode ser dividida em sequencial e simultânea. O procedimento sequencial consiste em realizar alguns experimentos iniciais e empregar esses resultados para definir os próximos experimentos, devendo ser aplicado quando o domínio experimental (campo empírico investigado, definido pelos limites máximos e mínimos das variáveis experimentais) e a condição ótima são desconhecidas, mas essa otimização é limitada a uma única resposta. Já os procedimentos simultâneos, consistem em realizar quantidades pré-definidas de experimentos de acordo com o *desenho* experimental (conjunto específico de experimentos definido pela matriz composta por diferentes níveis de combinações das variáveis estudadas, que devem ser aplicadas empiricamente para obter as respostas) selecionado (DEJAEGHER, *et al.*, 2011; BEZERRA, *et al.*, 2008).

O *desenho* experimental pode, em uma abordagem simplificada, ser dividido em rastreamento, superfície de resposta e mistura. O *desenho* de rastreamento ou triagem permite a investigação de vários fatores com reduzido número de experimentos e é usado para identificação dos fatores significativos, tipicamente avaliados em dois níveis. O *desenho* de superfície de resposta é usado para encontrar os níveis ótimos de muitos fatores importantes, tendo no mínimo três níveis. Opcionalmente, os fatores podem ser pré-selecionados por meio

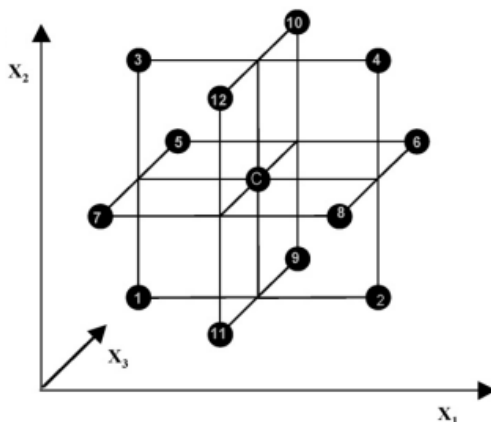
do *desenho* de rastreamento. Por fim, o *desenho* de mistura é aplicado quando todos os fatores examinados se relacionam, similarmente a uma mistura, como por exemplo, os modificadores orgânicos em uma fase móvel na cromatografia (DEJAEGHER, *et al.*, 2011).

A seleção do *desenho* a ser aplicado depende do número e tipo de fatores a serem examinados, o propósito do seu uso e a preferência do analista (DEJAEGHER, *et al.*, 2011). A metodologia de superfície de resposta (RSM) é um dos métodos mais populares na simulação de otimizações para sistemas reais (KLEIJNEN, 2014), realizada através de conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas. Sendo baseada no ajuste de uma equação polinomial dos dados experimentais que devem descrever o comportamento dos resultados obtidos, com o objetivo de fazer previsões estatísticas (BEZERRA, *et al.*, 2008), definindo os efeitos das variáveis independentes isoladamente ou combinadas, além de gerar modelos matemáticos (BAS, *et al.*, 2007). Mais especificamente, a RSM usa uma sequência de aproximações (metamodelos) que são polinômios de primeira-ordem e quando o ponto ótimo está próximo, o último polinômio de primeira-ordem muda para segunda-ordem (KLEIJNEN, 2014).

O *desenho* de superfície de resposta pode ainda ser dividido em simétrico (domínio experimental simétrico) ou assimétrico (domínio experimental assimétrico). No *desenho* simétrico, por exemplo, todos os fatores possuem pelo menos três níveis, e o ponto central é replicado de 3 a 5 vezes para estimar o erro experimental (DEJAEGHER, *et al.*, 2011). Os mais usados são Composto Central, Doehlert e Box-Behnken, tendo este último menor número de experimentos e maior eficiência em comparação com Composto Central (EBRAHIMI-NAJAFABADI, *et al.*, 2014), mas similar desempenho em relação ao Doehlert. Entretanto, o Box-Behnken é sugerido para evitar condições extremas (fatores em níveis muito alto ou muito baixo) os quais podem gerar resultados insatisfatórios (FERREIRA, *et al.*, 2007).

O Box-Behnken é uma classe de *desenhos* de segunda-ordem rotativo ou quase rotativo, baseado em *designs* fatoriais incompletos de três níveis. Os pontos experimentais são localizados em uma hipersfera equidistante do ponto central, representado pela Figura 4, tendo como principais características a quantidade fixa de experimentos dado por  $N = 2k(k-1) + C_p$  (onde  $k$  é o número de fatores e  $C_p$  é o número de pontos centrais) e todos os níveis dos fatores têm de ser ajustados apenas para três níveis (-1, 0, +1) com intervalos igualmente espaçados entre os níveis (FERREIRA, *et al.*, 2007; BEZERRA, *et al.*, 2008).

Figura 4. Representação do *design* Box-Behnken com três fatores. Retirado do trabalho de FERREIRA, *et al.*, 2007.



Há escassas aplicações da DLLME utilizando otimização multivariada com *design Box-Behnken* para quantificação de metais por AAS, havendo algumas publicações com F AAS para a determinação de Cd em amostras de água (RAJABI, *et al.*, 2013; RAMEZANI, *et al.*, 2015), águas residuais, frutas e vegetais (MOHAMMADZADEH, *et al.*, 2015) e Cr em urina e diversas águas (SADEGHI, *et al.*, 2015). Utilizando ET AAS, há apenas o trabalho de Gholami *et al.* (2016) para determinação e especiação de As e Sb, revelando que o uso da otimização multivariada beneficiou o fator de enriquecimento e permitiu obter menores LODs, sendo um dos métodos mais sensíveis para a análise de especiação destes analitos.



## 3 PROPOSTA DO TRABALHO

### 3.1 OBJETIVO GERAL

Esta tese teve como objetivo geral o desenvolvimento de métodos visando à determinação de elementos terras raras em amostras de constituição majoritariamente inorgânica, empregando a DLLME com otimização multivariada dos parâmetros experimentais, aliada ao ETV-ICP-MS ou HR-CS ET AAS como ferramentas de quantificação.

#### 3.1.1 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, diversos objetivos pontuais foram delineados.

Em relação à DLLME

- investigar as concentrações ideais do ligante e sua efetividade na pré-concentração;
- avaliar o volume do agente extrator e dispersor;
- verificar o tempo de extração e centrifugação;
- investigar a influência do pH nas reações de complexação e na extração;
- conduzir estudos quimiométricos com as variáveis descritas acima, obtendo informações adicionais sobre o sistema químico proposto.

Em relação ao HR-CS ET AAS

- construir curvas de pirólise e atomização observando o comportamento térmico dos REEs;
- estabelecer temperaturas de compromisso de pirólise e atomização, considerando o comportamento para amostras e padrões;
- avaliar o desempenho de compostos potencialmente capazes de aumentar a eficiência e/ou reduzir o tempo de atomização dos elementos terras raras;
- propor determinações monoelementares e simultâneas;
- verificar a exatidão por meio da análise de amostras de referência certificadas, método alternativo ou por testes de adição e recuperação;

- avaliar os parâmetros de mérito e fatores de melhoramento para a método proposto.

Em relação ao ETV-ICP-MS

- construir curvas de pirólise e vaporização em tubos de grafite sem plataforma, avaliando o comportamento térmico dos REEs;
- estabelecer temperaturas de compromisso de pirólise e vaporização, considerando o comportamento para amostras e padrões;
- examinar o desempenho de diferentes carreadores/modificadores, avaliando a eficácia do processo de transporte dos analitos do ETV ao ICP;
- otimizar os parâmetros instrumentais, como a vazão do gás interno no ETV, a potencia de radiofrequência e a vazão do gás nebulizador no ICP-MS;
- analisar métodos de digestão empregando diferentes combinações de reagentes;
- aferir a exatidão com o uso de materiais de referência certificada, comparação com instrumentações alternativas e por testes de recuperação;
- verificar os parâmetros de mérito e fatores de melhoramento para a método proposto.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado modelo Elan 6000, equipado com vaporizador eletrotérmico modelo HGA 600 MS com amostrador automático para líquidos, modelo AS-60 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) foi utilizado. O interfaceamento entre o ETV e ICP-MS foi realizado com tubo de politetrafluoretileno (PTFE) com comprimento de 125 cm e diâmetro interno de 0,5 cm. Tubos de grafite recobertos superficialmente com grafite pirolítico sem plataforma de L'vov (Perkin Elmer) foram utilizados para amostras e padrões. Gás argônio fornecido pela White Martins (Joinville, Brasil) com pureza de 99,996%, foi utilizado para geração do plasma, além de atuar como gás de purga e proteção, assim



como gás carreador no ETV. Os parâmetros instrumentais do ETV-ICP-MS estão expostos na Tabela 1.

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizadores de forno de grafite e chama, com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos foi utilizado. Tubo de grafite sem e com plataforma recoberto com grafite pirolítico (Analytik Jena), com aquecimento transversal foi utilizado como recipiente para as amostras e padrões.

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizadores de forno de grafite e chama, com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos foi utilizado. Tubo de grafite sem e com plataforma recoberto com grafite pirolítico (Analytik Jena), com aquecimento transversal foi utilizado como recipiente para as amostras e padrões.

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizadores de forno de grafite e chama, com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos foi utilizado. Tubo de grafite sem e com plataforma recoberto com grafite pirolítico (Analytik Jena), com aquecimento transversal foi utilizado como recipiente para as amostras e padrões.

Para eliminar possíveis impurezas contidas na água, esta foi destilada, em seguida desionizada em sistema Milli-Q até atingir resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm (Milipore, Massachusetts, Estados Unidos). A fim de garantir alto índice de pureza do ácido nítrico e clorídrico, estes foram bidestilados, em temperatura inferior ao ponto de ebulição, em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha).

Para pesagem das amostras e reagentes, foi utilizado balança analítica, modelo AG 204 (Mettler Toledo, Massachusetts, Estados Unidos). A decomposição das amostras foi procedida em forno digestor assistida por micro-ondas, modelo MLS 1200 MEGA (Milestone, Sorisole, Itália) em frascos de perfluoroalcoxi (PFA). Para verificação dos valores de pH das misturas, foi utilizado medidor de pH modelo Q-400A (Quimis, São Paulo, Brasil) com eletrodo combinado de vidro. Após a realização do procedimento da DLLME, foi utilizada centrífuga (Quimis) para acelerar a separação das fases.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do ETV-ICP-MS.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
<i>Potencia de rádio frequência</i>	1350 W
<i>Cone amostrador e skimmer</i>	Platina
<i>Medida de sinal</i>	Área do pico
<i>Resolução</i>	0,7 u.m.a (10% da altura do pico)
<i>Varreduras por leitura</i>	1
<i>Leituras por replicata</i>	109
<i>Replicatas</i>	5
<i>Dwell time</i>	30 ms
<i>Modo auto lens</i>	On
<i>Voltagem do detector - Pulso</i>	1250
<i>Voltagem do detector - Analógico</i>	-2290
<i>Vazão do gás – Principal</i>	15 L min <sup>-1</sup>
<i>Vazão do gás – nebulizador</i>	1,05 L min <sup>-1</sup>
<i>Vazão do gás – interno</i>	0,0 L min <sup>-1</sup>

## 4.2 MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Soluções de elementos terras raras na concentração de 1,00 g L<sup>-1</sup> SpecSol (Quimlab, São Paulo, Brasil), preparadas a partir do respectivo metal de alta pureza (99,99%), foram utilizadas como soluções estoque em todos os ensaios. Solução padrão multielementar de REEs (Perkin Elmer) na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> também foram utilizadas. Hidróxido de sódio (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido nítrico (Labsynth, São Paulo, Brasil) foram os reagentes selecionados para ajuste do pH das misturas ternárias. Ácido clorídrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido nítrico, peróxido de hidrogênio “Suprapur” (Vetec) e HF (Química Moderna, Barueri, Brasil) foram utilizados para digestão das amostras.

Cloreto de potássio (Nuclear, São Paulo, Brasil), hidrogenofosfato dissódico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido

cítrico (Merck) foram utilizados para preparação de soluções tampão. Ácido bórico (Vetec) também foi utilizado para tamponamento e tratamento das amostras digeridas. Água desionizada com resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm foi empregada para as devidas diluições dos padrões e amostras.

Visando diminuir a interação do carbono com os REEs, ZrOCl<sub>2</sub> e Ta (Spex Industries, Nova Jersey, EUA) foram avaliados como modificadores químicos sob a forma permanente. Como possíveis agentes carreadores e modificadores, sob forma de solução, foram avaliados o politetrafluoretileno (PTFE) (Sigma-Aldrich, USA) e Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka, Buchs, Suíça).

Para a microextração líquido-líquido dispersiva, clorofórmio P.A. (Vetec) foi o solvente extrator e álcool etílico absoluto P.A. (Labsynth, São Paulo, Brasil) o solvente dispersor. A 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (ambos da Merck) foram utilizados como agentes complexantes.

Na preparação das soluções e das misturas ternárias, foram utilizados tubos de fundo cônico de polipropileno (PP) graduados de 15,0 ou 50,0 mL (Techno Plastic Products Ag., Zollstr, Suíça ou Ionlab, Araucária, Brasil). Para a extração, foi utilizada uma seringa modelo “*gastight*” de 1,0 mL (Hamilton, Nevada, Estados Unidos). Para coletar o pequeno volume de fase orgânica e introduzir no tubo de grafite, uma microseringa de 50  $\mu$ L foi utilizada (Hamilton). As descontaminações de ambas as seringas foram procedidas com acetona (Nuclear, São Paulo, Brasil). Pipeta de Pasteur de 3,0 mL (J Prolab, São José dos Pinhais, Brasil) foi utilizada para descarte da fase aquosa.

Soluções tamponadas nos valores de pH 4,00  $\pm$  0,05 (Labsynth), 6,86  $\pm$  0,05 (Vetec) e 9,00  $\pm$  0,05 (Labsynth) foram utilizadas para calibração do medidor de pH. Os materiais de referência certificados de origem geológica foram rocha diabásio TDB-1, rocha gabro WGB-1 (ambas da CCRMP, Ottawa, Canada) e granito JG-2 (Geological Survey of Japan, Gifu, Japão). Amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica (Petrobrás, Rio de Janeiro, Brasil) foram cedidas para investigação dos REEs. Amostras geológicas de granito e rocha diabásio, coletadas na praia da Armação (Florianópolis, Santa Catarina, Brasil), foram também analisadas.

### 4.3 PROGRAMAS DE TEMPERATURA

A Tabela 2 exibe o programa térmico adotado para a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por DLLME aliada ao ETV-ICP-MS. A etapa de secagem I foi adotada para inserção manual do extrato orgânico, provindo da DLLME, ao tubo de grafite do ETV.

A Tabela 3 expõe o programa de aquecimento otimizado para a determinação de Gd, Sm, Tb e Tm por DLLME usando HR-CS ET AAS para detecção. A primeira etapa de secagem foi inserida para eliminação do clorofórmio, e a segunda para remoção de possíveis vestígios de água. Injeção manual também foi aplicada para adição, ao tubo de grafite, do extrato orgânico proveniente da DLLME, antes do início do programa.

A Tabela 3 expõe o programa de aquecimento otimizado para a determinação de Gd, Sm, Tb e Tm por DLLME usando HR-CS ET AAS para detecção. A primeira etapa de secagem foi inserida para eliminação do clorofórmio, e a segunda para remoção de possíveis vestígios de água. Injeção manual também foi aplicada para adição, ao tubo de grafite, do extrato orgânico proveniente da DLLME, antes do início do programa.

A Tabela 4 apresenta as condições térmicas ótimas adotadas para determinação de Yb e Eu, ambos usando DLLME para extração e HR-CS ET AAS para detecção. A introdução da fase apolar da DLLME, foi realizada de maneira análoga descrita no parágrafo anterior.

Tabela 2. Programa de temperatura adotado para determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por DLLME empregando ETV-ICP-MS como técnica de detecção. Tubo de grafite sem plataforma e inserção de 1 µg de Pd em cada medida.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo da rampa (s)</b>	<b>Permanência (s)</b>	<b>Vazão do gás interno (mL min<sup>-1</sup>)</b>
<i>Secagem I</i>	20	1	60	300
<i>Secagem II</i>	60	5	10	300
<i>Secagem III</i>	90	5	10	300
<i>Pirólise</i>	1000	20	10	300
<i>Vaporização</i>	2700	1	25	0
<i>Limpeza</i>	2800	1	5	300
<i>Resfriamento</i>	20	5	5	300

Tabela 3. Programa de temperatura otimizado para determinação de Gd, Sm, Tb e Tm por DLLME empregando HR-CS ET AAS como ferramenta analítica para detecção. Tubo com plataforma com adição de 10 µg de Pd entre as medidas.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Permanência (s)</b>
<i>Secagem I</i>	80	6	5
<i>Secagem II</i>	120	3	15
<i>Pirólise</i>	1000	300	10
<i>Atomização</i>	2700	1350	10
<i>Limpeza</i>	2800	500	5

Tabela 4. Programa de temperatura otimizado para determinação de Eu e Yb por DLLME empregando HR-CS ET AAS como ferramenta analítica para detecção. Tubos sem plataforma foram usados para ambos os analitos, entretanto para Yb, foi requerido 500 µg de Zr depositado (modificador permanente) no tubo de grafite.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Permanência (s)</b>
<i>Secagem I</i>	80	6	5 <sup>a</sup> , 10 <sup>b</sup>
<i>Secagem II</i>	120	5	10
<i>Pirólise</i>	800 <sup>a</sup> , 1000 <sup>b</sup>	300	10
<i>Atomização</i>	2600 <sup>a</sup> , 2700 <sup>b</sup>	1000 <sup>a</sup> , 1350 <sup>b</sup>	10
<i>Resfriamento</i>	2650 <sup>a</sup> , 2800 <sup>b</sup>	500	5

<sup>a</sup> Temperaturas, tempo e rampa utilizadas para a determinação de Yb.

<sup>b</sup> Temperaturas, tempo e rampa utilizadas para a determinação de Eu.

#### 4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.4.1 Digestão das amostras

Para o procedimento de digestão/extração, uma massa de cerca de 100 mg de cada amostra foi pesada em frasco de PFA. Em seguida, foram adicionados 4,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 1,0 mL de HCl e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após as adições dos reagentes citados, a mistura foi mantida sob repouso durante uma hora e, na sequência, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento descrito na Tabela 5. As amostras de diabásio e granito coletadas na praia ao sul de Florianópolis, foram previamente trituradas com almofariz e pistilo e submetida ao mesmo procedimento descrito acima. Para os catalisadores gastos, uma massa de cerca de 300 mg foi pesada para e adicionado as mesmas quantidades dos reagentes mencionados previamente.

Tabela 5. Programa de aquecimento do micro-ondas MLS 1200 MEGA usando potência (Watts) para decomposição das amostras de composição majoritariamente inorgânica.

<b>Tempo de permanência (min)</b>	<b>Potência (W)</b>
<b>6</b>	250
<b>6</b>	450
<b>6</b>	650
<b>6</b>	250

Neste trabalho, três procedimentos de digestão/extração foram propostos. Além da primeira condição já descrita, os materiais de referência certificados (TDB-1, JG-2 e WGB-1) foram submetidas a outros dois tratamentos. Ao término do programa de aquecimento da primeira condição (com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a mistura foi resfriada e submetida a um segundo procedimento que consistiu na adição de 0,5 mL de HF afim de promover a dissolução de silicatos presente na amostra. Esta segunda condição foi novamente submetida ao mesmo programa de aquecimento descrito na Tabela 5. Ao final do segundo programa de aquecimento da condição 2 (com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  acrescidos de HF na segunda etapa), a mistura foi novamente resfriada até atingir a temperatura ambiente. O terceiro tratamento consistiu no acréscimo de 4,0 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (5% m/v) para eliminar o excesso de HF adicionado na condição 2, e mais uma vez, a mistura foi submetida ao aquecido por radiação micro-ondas descrita na Tabela 5. A Figura 5 sumariza os meios propostos para digestão/extração de cada amostra estudada. É importante ressaltar que os meios condicionais propostos ocorreram de modo sequencial, portanto, a condição 2 foi realizada somente após o término da condição 1, assim como a condição 3, ocorreu apenas ao término da condição 2.

Ao final das digestões, as amostras e materiais de referência certificado foram resfriadas naturalmente até atingirem a temperatura ambiente e diluídas com água desionizada até o volume final de 50,0 mL. Essas digestões foram baseadas no procedimento proposto por Silva *et al.* (2014).

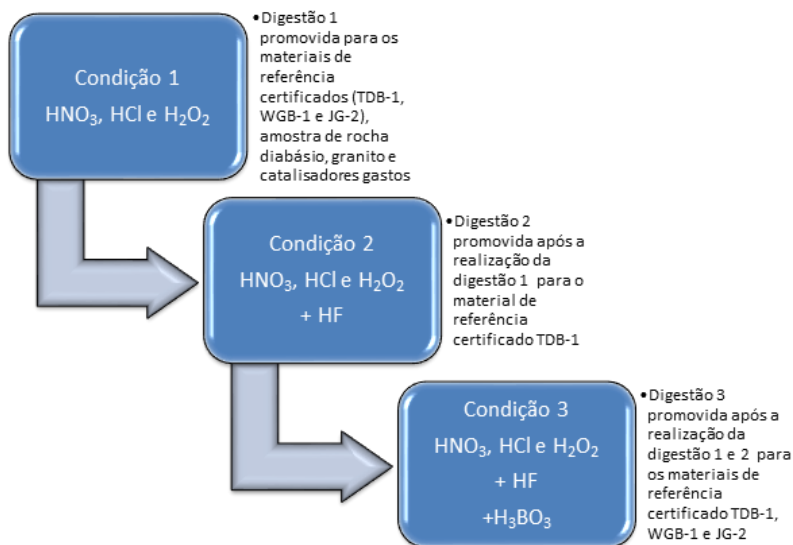


Figura 5. Fluxograma dos meios reacionais propostos para dissolução/extração de REEs em amostras inorgânicas.

#### 4.4.2 Preparo da DLLME

Para os padrões, em um frasco de PP de 15,0 mL, soluções estoque dos elementos terras raras foram adicionadas, a fim de obter a concentração desejada (geralmente, nas otimizações, a concentração era de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no volume final de 5,0 mL. Antes de atingir o volume de 5,0 mL, foi previamente medido o pH das soluções, e se necessário, devidamente ajustado até o valor almejado com NaOH ou HNO<sub>3</sub>. Somente após este ajuste, o volume da solução foi completado com água desionizada para 5 mL ou com a adição do tampão H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-KCl-NaOH. Com o uso da seringa “*gastight*”, a mistura de clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina foi introduzida na solução e, em seguida, a mistura foi centrifugada à 2500 rpm durante um intervalo de tempo otimizado. Posteriormente, a fase aquosa foi descartada com auxílio de uma pipeta de Pasteur e a fase apolar foi recolhida com uma microseringa, introduzindo-se 20  $\mu\text{L}$  do extrato orgânico ao tubo de grafite para análise. Para os materiais de referência certificados e amostras, procedimentos similares aos dos padrões foram adotados, adicionando-



se volumes que proporcionassem as concentrações desejadas e realizando os devidos ajustes do pH.

Para otimizações das condições inerentes ao ETV-ICP-MS e ao HR-CS ET AAS, devido a estas requererem apenas os constituintes majoritários da mistura, extrações líquido-líquido foram realizadas. Para os padrões, em um frasco de PP de 50,0 mL, soluções estoque contendo os elementos terras raras foram adicionados, a fim de obter a concentração final de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (na maioria dos casos) no volume final de 15,0 mL. Cerca de 1,0 g de 8-hidroxiquinolina foi adicionado e acrescido de água desionizada até o volume de 15,0 mL. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de  $\text{CHCl}_3$  e 2,5 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e a mistura foi agitada manualmente durante 5 minutos. Posteriormente, a fase aquosa foi descartada com auxílio de uma pipeta de Pasteur e a fase orgânica foi recolhida com uma microseringa, sendo introduzida no tubo de grafite para análise.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho foram segmentados, essencialmente, em quatro partes. A primeira abrangendo os resultados obtidos no ETV-ICP-MS para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb e as demais seções refere-se aos estudos propostos por HR-CS-ET AAS.

Os resultados obtidos no HR-CS ET AAS foram divididos em três seções em razão das distintas propostas para cada analito/amostra avaliada. Primeiramente, são apresentados os estudos para a determinação simultânea de Gd, Sm, Tb e Tm, seguida da determinação monoelementar do Yb, finalizando com os estudos preliminares para Eu.

### 5.1 SELEÇÃO DO AGENTE XOMPLEXANTE, DISPERSOR E EXTRATOR

Alguns estudos prévios foram requeridos a fim de compreender melhor o comportamento dos REEs em relação à DLLME. Primeiramente, foram investigados possíveis agentes complexantes para esses analitos, visto que eles são altamente hidrofílicos. De acordo com os conceitos de Pearson, os REEs são classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio como átomo doador (MARTINS, *et al.*, 2005). Neste sentido, um promissor ligante seria a 8-hidroxiquinolina, visto que este complexante permite extrações eficientes para REEs (FAVRE-RÉGUILLON, *et al.*, 2004; PAN, *et al.*, 2013; LI, *et al.*, 2010; KAJIYA, *et al.*; 2004).

A seleção dos agentes extrator e dispersor na DLLME também requer atenção. O clorofórmio foi selecionado como agente extrator devido à sua baixa solubilidade e maior densidade que a água, além de oferecer menor toxicidade em relação a outros solventes clorados. Como agente dispersor, o etanol foi selecionado devido a seu custo modesto, facilidade de aquisição e menor toxicidade frente a outros solventes de polaridade intermediária (LIDE, 2009). Alguns autores realizaram estudos quimiométricos envolvendo diferentes agentes extratores e dispersores na DLLME, revelando que a combinação entre clorofórmio e etanol apresenta a melhor eficiência de extração dentre doze combinações de solventes avaliadas (KOKYA, *et al.*, 2009). Ambos os solventes empregados também já demonstraram bom desempenho em trabalho anterior (RAMOS, 2013).

Após a seleção do complexante e dos solventes, a etapa seguinte consiste em definir as condições térmicas nos instrumentos de

detecção selecionados. É válido ressaltar que todas as otimizações foram realizadas inserindo manualmente no tubo de grafite, usando uma microseringa, 20  $\mu\text{L}$  do extrato orgânico ( $\text{CHCl}_3$ ) pré-concentrado contendo os analitos extraídos de soluções aquosas.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DE Gd, La, Tb, Tm Y e Yb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

### 5.2.1 Justificativa

Embora o ICP-MS seja uma das ferramentas analíticas mais adequadas para a quantificação dos elementos terras raras (ZAWISZA, *et al.*, 2011), o emprego do vaporizador eletrotérmico como sistema de introdução de amostra não é sugerido, devido aos semelhantes inconvenientes apontados para ET AAS (formação de carbetos, óxidos e efeito de memória) (SILVA, *et al.*, 2001). Com o intuito de superar essas dificuldades, muitos reagentes halogenados, como  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , têm sido empregados para promover a vaporização e o transporte dos lantanídeos termicamente estáveis (HE, *et al.*, 2005).

Hu *et al.*, realizaram estudos com politetrafluoretileno como modificador químico/carreador de elementos refratários (HU, *et al.*, 1999), incluindo 8 REEs por ETV-ICP-OES (HU, *et al.*, 1996) e 15 por ETV-ICP-MS (XIANG, *et al.*, 2005). Comparando com outros reagentes halogenados, o PTFE apresenta algumas vantagens como alto teor de flúor, presença de F quimicamente ativo durante a pirólise, baixa quantidade de impurezas inorgânicas, adequada temperatura de decomposição (a partir de aproximadamente 400  $^{\circ}\text{C}$ ) e fácil preparo e uso (HU, *et al.*, 1996; HE, *et al.*, 2005). Assim o PTFE foi avaliado como modificador/carreador.

Outro carreador avaliado com o objetivo de diminuir perdas por condensação na interface entre o ETV e ICP foi o Pd (GRÉGOIRE, *et al.*, 1999; FONSECA, *et al.*, 1995), em atenção ao bom desempenho apresentado em trabalhos utilizando o ETV-ICP-MS (TORMEN, *et al.*, 2012; RAMOS, *et al.*, 2014). Zircônio foi também avaliado como modificador no ETV, em virtude da adequada performance no ET AAS para elementos dificilmente atomizados na superfície do carbono como Cr (PEREIRA, *et al.*, 2006), Al (PEREIRA, *et al.*, 2004; CASTILHO, *et al.*, 2015) e B (NOWKA, *et al.*, 2000; BURGUERA, *et al.*, 2001).

Embora a ICP-MS possibilite análises multielementar, devido à natureza transiente do sinal na ETV, há restrição na quantidade de elementos que possam ser monitorados simultaneamente, limitando, assim, a capacidade multielementar da técnica (MAJIDI *et al.*, 2000). Desta forma, este estudo foi dedicado ao desenvolvimento de método para determinação de apenas  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{89}\text{Y}$  e  $^{174}\text{Yb}$ .

Esta seção descreve a aplicação, até então inédita na literatura, do ETV-ICP-MS para a determinação simultânea de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb em amostras geológicas e resíduos de catalisadores industriais usando a DLLME com otimização multivariada.

### 5.2.2 Curvas de pirólise e vaporização

Foram propostos estudos do comportamento térmico dos analitos extraídos a partir de soluções de padrões aquosos e amostras digeridas, a fim de estabelecer condições de compromisso que beneficiem a quantificação. É necessário mencionar que devido as curvas não serem produzidas todas em um único dia e o ambiente químico do plasma ser sensível a pequenas perturbações, o sinal foi normalizado em relação ao maior valor obtido no dia da análise, para cada condicionamento proposto.

Nos estudos térmicos envolvendo curvas de pirólise e vaporização, recomenda-se encontrar as melhores temperaturas de pirólise para eliminação efetiva da matriz, e de vaporização para transporte dos analitos até o plasma. Compreende-se como temperatura de pirólise ideal, a maior temperatura sem que resulte diminuição significativa do sinal analítico. Para a etapa de vaporização, considera-se ideal a menor temperatura na qual se observe o maior sinal analítico, sendo esta análoga à definição da temperatura de atomização ideal (SEILER, *et al.*, 1994).

Diversos condicionamentos foram avaliados, verificando as condições que proporcionassem adequada sensibilidade e estabilidade térmica com o mínimo efeito de memória. Os modificadores/carreadores avaliados foram Zr, Pd e PTFE de modo individual e combinados. As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas de pirólise e vaporização empregando os condicionamentos descritos para os seis REEs selecionados

Figura 6. Curvas de pirólise e vaporização para Gd, La e Tb extraídos com 8-hidroxiquinolina como ligante e  $\text{CHCl}_3$  como solvente extrator usando ETV-ICP-MS para detecção. Coluna A representa os analitos extraídos do padrão aquoso (1  $\mu\text{g/L}$ ) e a coluna B representa os analitos extraídos da rocha diabásio digerida (amostra certificada TDB-1). Condições: ■ - sem modificador/carreador; ● - 500  $\mu\text{g}$  de Zr termicamente depositado; ▲ - adição de 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida; ◆ - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado e adição de 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida; ★ - adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE a cada medida; ◇ - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado e adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE a cada medida; ● - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado com a adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE e 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida.

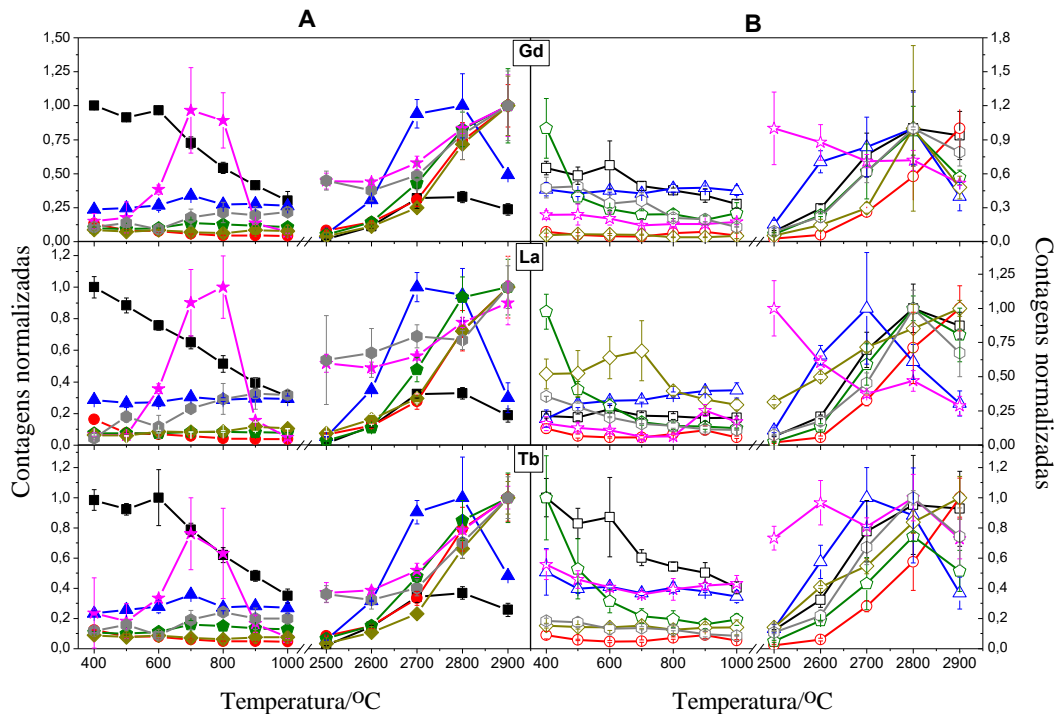
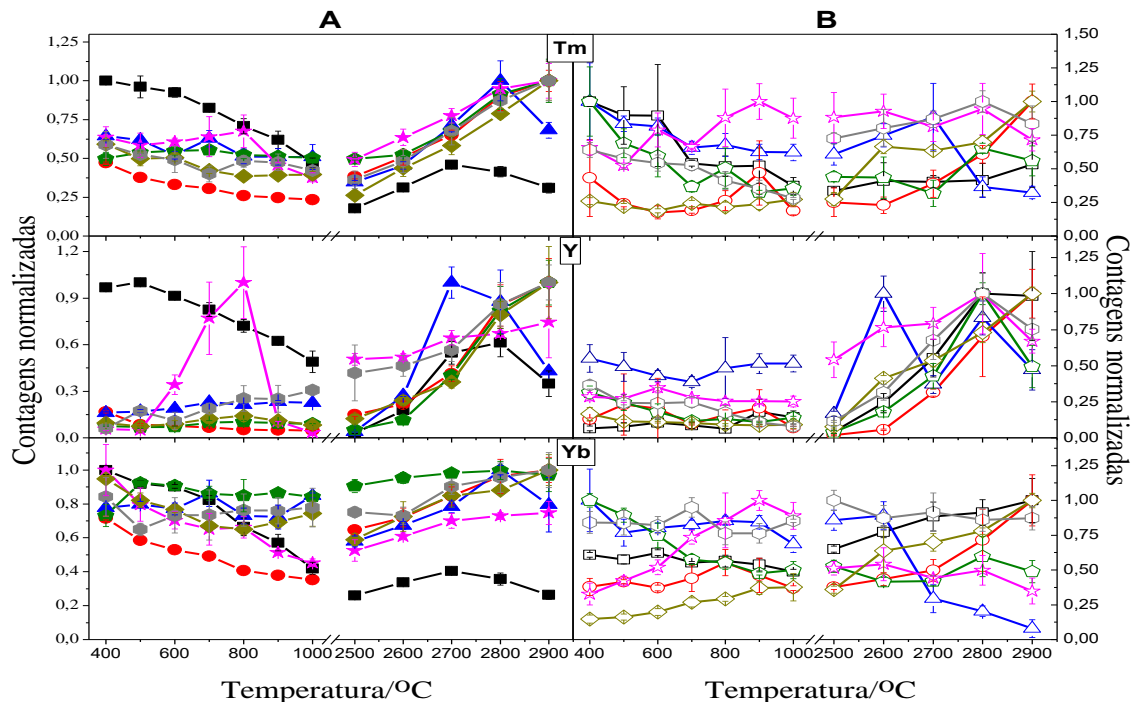


Figura 7. Curvas de pirólise e vaporização para Tm, Y e Yb extraídos com 8-hidroxiquinolina como ligante e  $\text{CHCl}_3$  como solvente extrator usando ETV-ICP-MS para detecção. Coluna A representa os analitos extraídos do padrão aquoso e a coluna B representa os analitos extraídos da rocha diabásio digerida (amostra certificada TDB-1). Condições: ■ - sem modificador/carreador; ● - 500  $\mu\text{g}$  de Zr termicamente depositado; ▲ - adição de 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida; ◆ - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado e adição 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida; ★ - adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE a cada medida; ◇ - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado e adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE a cada medida; ● - 500  $\mu\text{g}$  de Zr depositado com a adição de 0,6  $\mu\text{g}$  de PTFE e 1,0  $\mu\text{g}$  de Pd a cada medida.



Nota-se que a condição na ausência de modificador, não proporciona significativa estabilidade térmica, revelando declínio constante do sinal com o aumento da temperatura, principalmente para os padrões. Verifica-se também que os perfis térmicos para a amostra apresentam maior estabilidade, em comparação com os padrões, possivelmente devido a presença de concomitantes co-extraídos, os quais podem inclusive beneficiar o transporte dos analitos ao ICP-MS.

Observa-se que a presença de modificadores/carreadores aumenta a estabilidade dos analitos, sugerindo interação destes com os REEs para benefício térmico. O modificador químico Zr foi selecionado para diminuir a interação dos analitos com o carbono do tubo, formando uma proteção na superfície interna do tubo de grafite, aumentando o tempo de vida útil do tubo e diminuindo possíveis efeitos de memória. Infelizmente, o emprego deste modificador isolado ou combinado com Pd ou PTFE não resultou em melhorias significativas na performance térmica, requerendo também elevadas temperaturas de vaporização para efetivo transporte dos analitos, indicando que a camada de recobrimento com Zr não é suficiente para diminuir significativamente a interação dos analitos com o carbono, sugerindo a adoção de outros condicionamentos mais eficazes.

Um interessante efeito avaliado foi o uso isolado do PTFE como carreador, revelando significativa melhoria na intensidade das contagens, principalmente para os padrões, apresentando valores crescentes até 800 °C. É conhecido que o PTFE se decompõe lentamente em temperaturas maiores que 300 °C, gerando o monômero tetrafluoretileno e outros subprodutos como hexafluorpropileno e perfluorisobuteno (BHADURY, *et al.*, 2007; GARCIA, *et al.*, 2007; HUBER, *et al.*, 2009). Estes compostos, por sua vez, são degradados à produtos gasosos como CF<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> que teriam efeito similar ao gás Freon, o qual foi utilizado com sucesso na vaporização de REEs no ETV (MELLO, *et al.*, 2015). Embora haja benefício na sensibilidade com o uso do PTFE, este condicionamento resultou em elevada imprecisão no sinal analítico, para o padrão e para a amostra, podendo prejudicar a precisão em futuras análises.

A presença do Pd, isolado ou combinado, apresentou adequada estabilidade térmica, sugerindo eficiente interação deste modificador/carreador com os REEs. É observado também aumento na intensidade das contagens na presença deste modificador/carreador, podendo estar relacionado a formação de clusters que promove



benefício no transporte dos analitos ao ICP. Todavia, a combinação entre Zr, PTFE e Pd não resultou em nenhuma vantagem significativa quando comparado com o emprego dos modificadores/carreadores isolados.

Outra observação importante é a dependência térmica dos REEs com a temperatura de vaporização, ou seja, quanto maior a temperatura maior o sinal analítico, requerendo aplicação de elevadas temperaturas para efetivo carreamento ao ICP. Mesmo aplicando PTFE, as temperaturas não diminuíram, contradizendo os estudos de vaporização propostos por Shizhong *et al.* (1999) e He *et al.* (2005) na determinação de REEs, na qual descrevem que as temperaturas ideais são de 2400 °C ou 2500 °C com o uso deste modificador/carreador. Estas diferenças podem estar relacionadas com extração dos REEs pela 8-hidroxiquinolina, requerendo temperaturas maiores para efetiva vaporização.

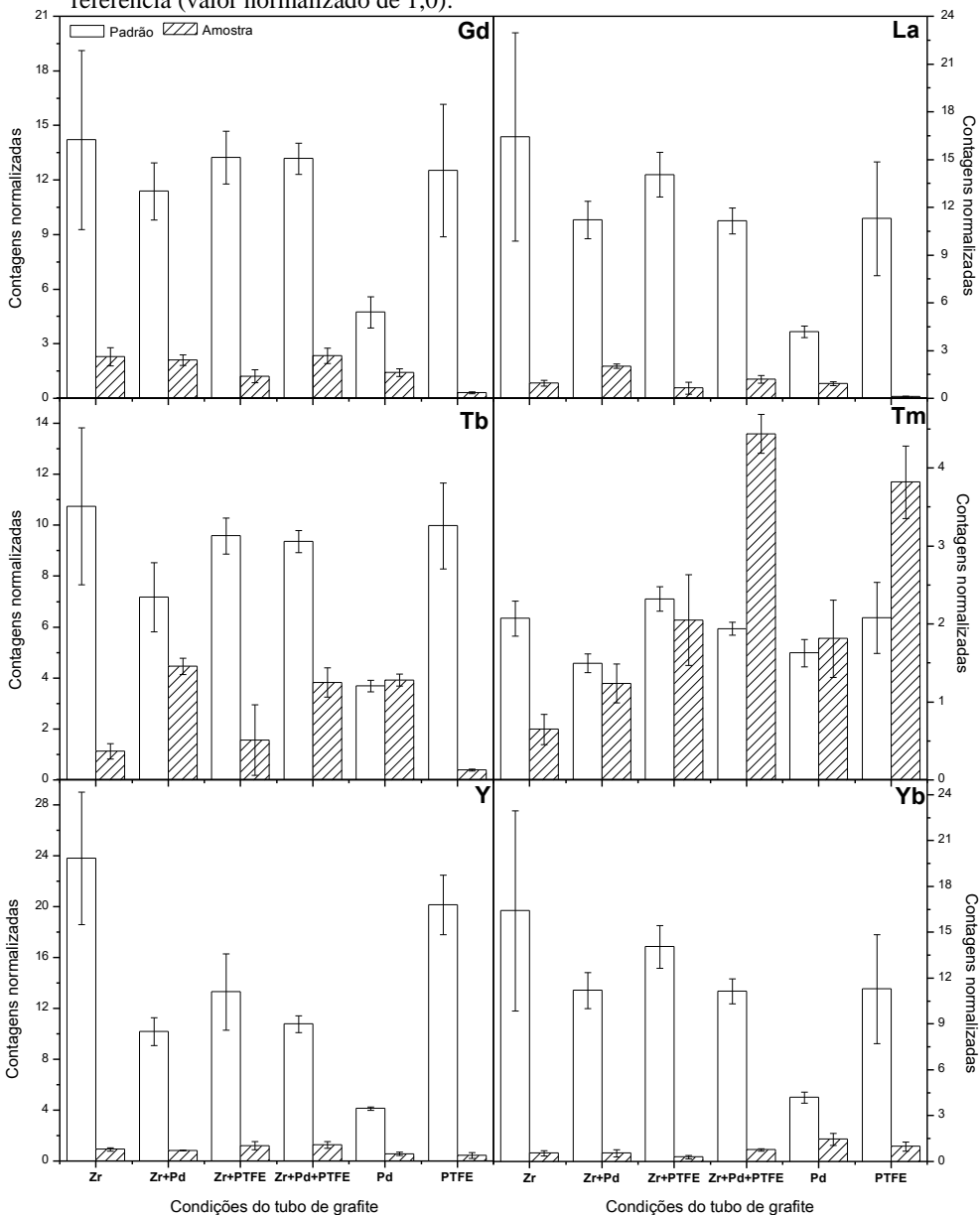
Embora os analitos possam apresentar performances distintas e a adoção de um condicionamento que beneficie todos os analitos em análises multielementar seja uma tarefa difícil, a condição que mais se aproxime da idealidade deve ser selecionada. Deste modo, os melhores condicionamentos sugeridos são com Zr e PTFE, aplicando temperatura de pirólise em 700 °C e de vaporização em 2900 °C; ou com a inserção de Pd, tendo temperatura de pirólise em 1000 °C e de vaporização em 2700 °C.

### 5.2.3 Avaliação da eficiência de transporte no ETV

Com o intuito de comparar a intensidade do sinal para cada analito nas diferentes condições estudadas, foi proposta a avaliação das contagens sob diferentes condicionamentos no tubo de grafite. Este estudo complementa as otimizações térmicas pois, verifica quais condições favorecem a obtenção das contagens, e por consequência, beneficiam a sensibilidade. Assim, todas as contagens apresentadas nesta avaliação foram realizadas sob as mesmas condições experimentais, alterando apenas o tubo de grafite utilizado e as temperaturas ótimas obtidas para cada condição avaliada.

A fim de comparar quantitativamente as contagens nos diferentes condicionamentos propostos, as mesmas foram normalizadas. Neste caso, a normalização foi realizada em relação à condição na ausência de modificador/carreador (tendo valor de 1,0), assim, as contagens normalizadas apresentadas na Figura 8 representam a razão das contagens em relação à condição sem modificador.

Figura 8. Avaliação quantitativa do sinal analítico sob diferentes modificadores/carreadores para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos de um padrão aquoso ou amostra digerida (TDB-1) com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina usando o ETV-ICP-MS para detecção. Os sinais foram normalizados em relação a condição sem modificador/carreador tido como referência (valor normalizado de 1,0).



Verifica-se, pelas razões obtidas apresentadas na Figura 8, que tubos sem modificador e carreador, em geral, é o condicionamento que apresenta as menores contagens, presumivelmente devido a interação do carbono do tubo de grafite com os REEs, gerando carbetos que são dificilmente vaporizados. Por outro lado, a presença de modificador/carreador melhora a sensibilidade de 4 vezes para Tm até 25 vezes para Y. Além disso, é notório que os modificadores/carreadores beneficiam as contagens mais significativamente para os analitos extraídos do padrão, em comparação com a amostra na qual os concomitantes são co-extraídos beneficiando o transporte dos analitos, conseqüentemente as contagens, corroborando com as observações apresentadas.

Embora o modificador Zr não tenha diminuído a temperatura de vaporização dos REEs, este beneficiou as intensidades de sinal para os analitos, sugerindo também estar agindo como um carreador. Esperava-se que a presença de PTFE beneficiasse a eficiência de transporte devido a geração de espécies voláteis fluoradas dos REEs, promovendo aumento nas contagens, e que o Pd agisse como carreador destes elementos até o plasma. Ambas as condições corresponderam as expectativas, aumentando as contagens dos analitos, principalmente para os padrões, e em geral, a presença apenas do PTFE resultou em maiores contagens em comparação com a condição contendo apenas Pd ou Zr. Nota-se também que o Tm na presença de PTFE para a amostra, apresentou aumento mais significativo nas contagens em comparação ao padrão, sugerindo que este carreador pode ser mais efetivo quanto menor for a concentração do analito (na amostra certificada TDB-1, Tm possui concentração significativamente baixa, seguida do Tb, que também revelou comportamento similar).

A combinação de Zr e Pd ou Zr e PTFE deveria permitir maiores intensidades nas contagens em relação a aplicação dos condicionamentos isolados, entretanto, verificou-se desempenho similar entre as duas combinações propostas, não havendo significativa melhoria em relação aos condicionamentos isolados, contudo, menores desvios são observados quando Zr está associado com o PTFE ou Pd, favorecendo a precisão nas medidas.

A combinação de Zr, Pd e PTFE deveria promover a obtenção das melhores intensidades nas contagens, em razão da diminuição da interação com o carbono promovida pelo Zr, geração de espécies voláteis dos REEs por meio do PTFE, e auxílio no carregamento dos analitos até o plasma com a presença do Pd. Todavia, não foi verificada significativa melhoria nas contagens em relação aos outros

condicionamentos propostos, revelando desempenho similar aos outros condicionamentos combinados, mas esta combinação apresentou menores incertezas.

O estudo da eficiência de transporte também revelou que, em geral, o condicionamento que promoveu as melhores contagens para o padrão não é a mesma que beneficiou a amostra. Este comportamento pode levar a discrepância na taxa de transporte do analito presente na amostra e no padrão, resultando em quantificações insatisfatórias, em razão da transferência de massa incompleta (GRÉGOIRE, *et al.*, 1999). Deste modo, condições que beneficiem o transporte mais igualitário devem ser asseguradas para melhor performance analítica.

Em conciliação com os estudos térmicos, Zr e PTFE além de promover adequada estabilidade térmica, é um dos condicionamentos mais adequados para aumento da sensibilidade além de ofertar melhores precisões, sendo a condição preferencialmente recomendada. Caso haja dificuldades na quantificação, a condição utilizando Pd, a qual também foi sugerida nos estudos térmicos, e embora não tenha apresentado as maiores intensidades de sinal na eficiência de transporte, foi um dos condicionamentos que proporcionou intensidades próximas entre o padrão e a amostra, e também poderá ser avaliada.

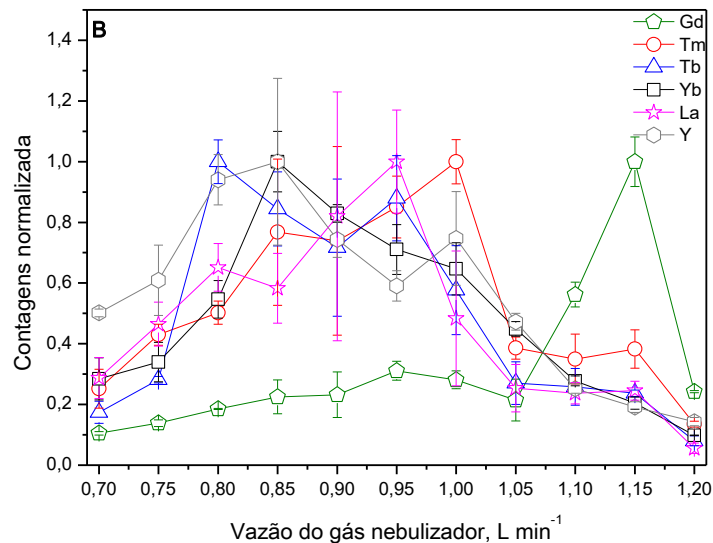
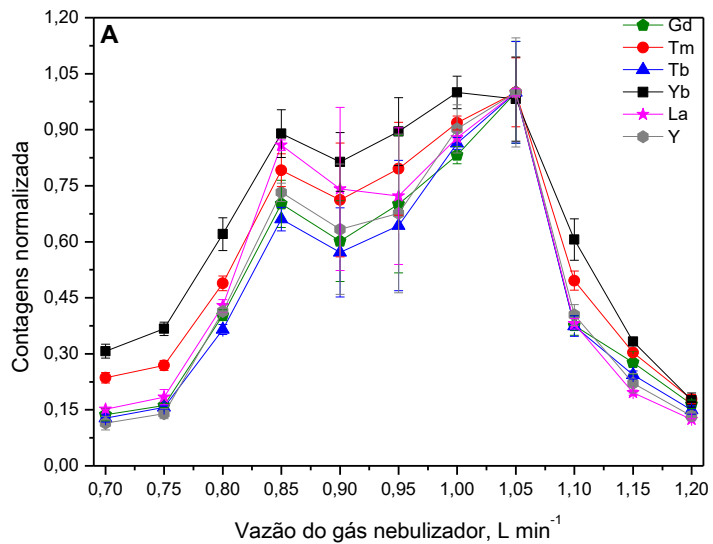
#### **5.2.4 Otimizações das condições instrumentais**

Para a obtenção de sinais estáveis e de maiores intensidades, comumente é requerida a otimização dos parâmetros operacionais no ETV-ICP-MS (ALFASSI, 1998), sendo os principais o potencial de radiofrequência, vazão do gás carreador (nebulizador) e do gás interno (TORMEN, *et al.*, 2012).

É reconhecida que a razão entre o volume do gás argônio por tempo possui um papel importante na eficiência de transporte dos analitos do tubo de grafite do ETV para a tocha do ICP (KÁNTOR, *et al.*, 2003), sendo o gás carreador a principal vazão responsável por essa condução. Essa taxa também influencia diretamente na intensidade de sinal dos íons. Desta forma, este estudo foi proposto e os resultados são apresentados na Figura 9.

Os analitos extraídos a partir de padrões aquosos apresentaram comportamento mais sistemático do que aqueles extraídos a partir da amostra digerida, revelando intensidades máxima na vazão de 1,05 L min<sup>-1</sup> para o padrão e 0,95 L min<sup>-1</sup> para a amostra. Longerich *et al.*

Figura 9. Otimização da vazão do gás nebulizador no ETV-ICP-MS. Em **A** resultados obtidos para o padrão ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e em **B** para a amostra (TDB-1). Ambas submetidas ao processo de extração (líquido-líquido convencional) com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina.



(1987) monitorou o comportamento de íons e respectivos óxidos para 15 REEs em função da vazão do gás nebulizador, usando nebulizador pneumático. Selecionando os analitos do atual trabalho, os resultados apresentados pelos autores mostram que a intensidade de óxidos para Yb e Tm são desprezíveis, para Gd e Tb são baixas e apenas La apresenta expressiva porcentagem na formação de LaO, devido a maior afinidade na geração de óxido desse elemento, e também em razão da sua alta energia de ligação com o oxigênio ( $205 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Neste estudo, os autores não monitoraram Y.

Os gráficos apresentados por Longerich *et al.* são similares aos obtidos neste trabalho, revelando perfis crescentes do sinal até próximo a  $1,00 \text{ L min}^{-1}$  com posterior decréscimo. Além disso, idênticas condições ótimas para os padrões foram obtidas em ambos os trabalhos ( $1,05 \text{ L min}^{-1}$ ). Estes estudos também revelaram que quando se atinge o máximo na intensidade para o íon, o mínimo para o óxido é verificado, indicando o início da formação da espécie refratária. Apenas em vazões elevadas os óxidos representam maior significância, em razão do menor tempo de residência do aerossol no plasma. Assume-se que ocorram dissociações incompletas, uma vez que a combinação dos íons com oxigênio surge preferencialmente no ambiente químico do plasma e na interface entre o cone *amostrador* e *skimmer* (SHIBATA *et al.*, 1991).

Devido ao fato do solvente utilizado ser o clorofórmio e a principal fonte significativa de oxigênio ser o ar atmosférico, e no momento da vaporização a cela ser preenchida por argônio, especula-se que contribuições na formação de óxido dos REEs sejam ínfimas. No ETV, obtém-se um aerossol muito mais seco do que no nebulizador pneumático (KÁNTOR, 1988) e a contribuição do oxigênio proveniente do solvente (geralmente água) é muito menor.

Shibata *et al.*, (1991) também realizaram estudos da vazão do gás nebulizador sobre a formação de óxidos dos REEs, mas neste caso, usando ETV-ICP-MS. Os autores mencionaram que a vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi a qual permitiu obter o máximo de contagem para os analitos na forma de íon  $M^+$ , e os analitos na forma do íon  $MO^+$  é cerca de 3 ordens de magnitude inferior. Estes pesquisadores também descreveram que a sobreposição de massa entre um íon monovalente e o óxido de outro REEs (por exemplo  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$  sobre o  $^{155}\text{Gd}$ ) é significativamente menor no ETV-ICP-MS, além disso, esses íons possuem tempos distintos nas medidas dos picos (não são analisados em tempos iguais) não comprometendo a análise. He *et al.*, (2005) também relatam que a produção de óxidos e hidróxidos dos REEs como interferentes é desprezível na análise por ETV-ICP-MS.

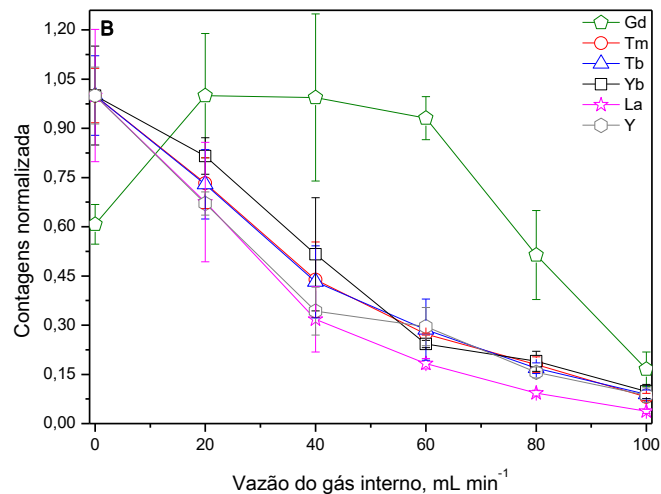
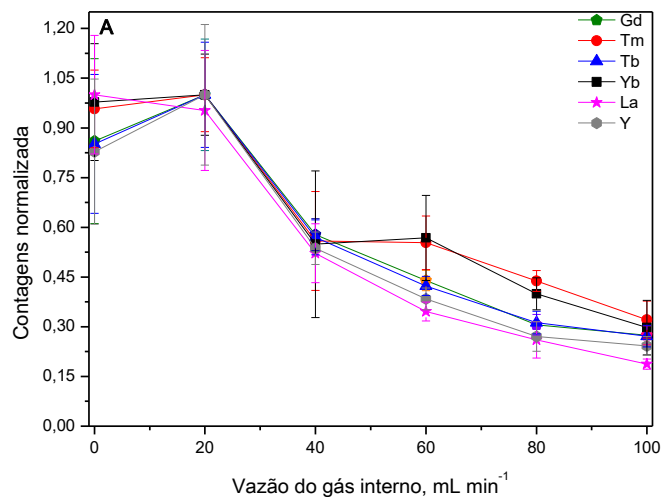
Outra vazão estudada foi a do gás interno. O gás interno auxilia na remoção da matriz nos estágios de pré-vaporização (secagem e pirólise) e no transporte dos analitos para o plasma durante a vaporização, somando-se ao gás carreador na saída lateral do bloco do sistema de ETV. Desta forma, a vazão do gás interno, juntamente com a do gás nebulizador, são responsáveis pelo carregamento de todo o vapor contendo os analitos do ETV ao ICP. A Figura 10 apresenta os resultados da otimização da vazão do gás interno, para padrão e amostra.

Com exceção do Gd na amostra, o comportamento para os analitos é similar, revelando queda do sinal com o aumento da vazão do gás interno, tanto para o padrão como para a amostra. Zhang *et al.* (2011) também realizaram estudos da vazão do gás interno no ETV-ICP-MS, para alguns elementos refratários (incluindo La), empregando PTFE como reagente de fluoração, revelando que as contagens também decaem com o aumento da vazão do gás. Os autores sugerem que esse comportamento seja devido à diluição das partículas do aerossol e ao resfriamento da atmosfera interna do tubo, que são pronunciados em elevadas vazões.

Embora no atual trabalho a aplicação da vazão nula do gás interno seja inesperada, assume-se que a diferença de pressão gerada pela passagem rápida do gás carreador, seria suficiente para mover os analitos da fase gasosa para fora do tubo, não havendo a necessidade de aplicar vazões adicionais do gás interno. Assim, a vazão nula para o gás interno foi adotada em virtude dos melhores resultados apresentados sob esta condição.

O último estudo proposto das otimizações instrumentais foi a potência de radiofrequência, sendo esta de vital importância em análises contendo alto teor de matéria orgânica por ICP-MS (BLADES *et al.*, 1985). Embora o ETV elimine grande parte da matéria orgânica durante o tratamento térmico, ele não é plenamente efetivo e vestígios de compostos orgânicos podem chegar ao plasma. Os problemas inerentes à introdução de compostos orgânicos no ICP são consequência da diminuição da temperatura do plasma em relação aos meios aquosos, devido à energia de dissociação da ligação C-C (6,4 eV) ser maior em relação ao H-O (4,5 eV) (GRINDLAY, *et al.* 2006). Estes efeitos requerem aplicação de maiores potências de radiofrequência para simular condições similares à inserção de soluções aquosas (HUTTON, *et al.*, 1986); além disso, plasmas mais energéticos favorecem a decomposição da matéria orgânica e depósitos de carbono nos cones *amostrador* e *skimmer*, que podem inviabilizar as análises, são

Figura 10. Otimização da vazão do gás interno no ETV-ICP-MS. Em **A** resultados obtidos para o padrão ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e em **B** para a amostra (TDB-1). Ambas submetidas ao processo de extração (líquido-líquido convencional) com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina.





atenuados. Os resultados para a otimização da potência de radiofrequência são apresentados na Figura 11.

Nota-se que potências de radiofrequência maiores favorecem a intensidade do sinal para os REEs, supostamente devido ao aumento na eficiência de formação de íons e diminuição na população de espécies poliatômicas (PINTO, *et al.*, 2010), principalmente seus óxidos (LONGERICH, *et al.*, 1987). Shibata *et al.* (1993) monitoraram a formação de óxidos dos REEs em diferentes potenciais de radiofrequência usando o ETV-ICP-MS, constatando que a relação  $\text{Ln}^+/\text{LnO}^+$  diminui com o aumento do potencial de radiofrequência, devido a zona analítica do plasma aumentar, favorecendo a ionização e diminuindo a presença dos óxidos.

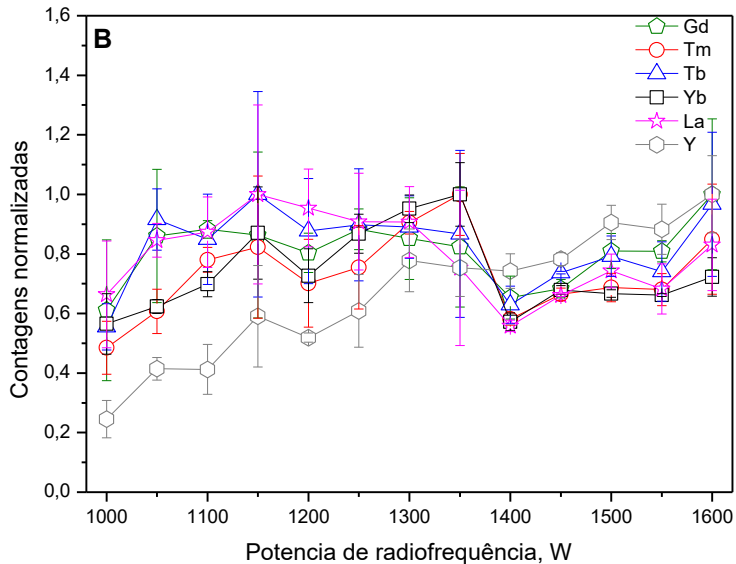
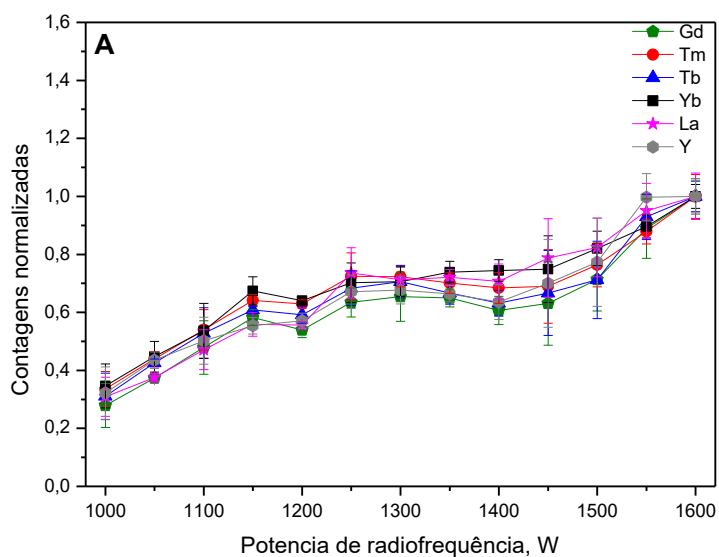
Observa-se que os melhores resultados para a potência de radiofrequência estão em 1600 W; contudo, potenciais maiores propiciam a geração de íons bivalentes (OLIVARES, *et al.*, 1985). Além disso, aplicações de plasmas com alto potencial causam custos extras e eventuais danos no ICP (LONGERICH, *et al.*, 1987). A frequência analítica também é comprometida quando se aplica altos potenciais de radiofrequência, ocorrendo instabilidades e eventualmente extinção do plasma pelo aumento na temperatura da interface. Assim, a potência mais adequada a ser aplicada foi de 1350 W.

### **5.2.5 Estudos dos parâmetros da DLLME usando análise multivariada**

Os principais fatores envolvidos na DLLME foram preliminarmente estudados utilizando a análise multivariada de rastreamento/triagem, que tem por objetivo indicar as variáveis mais significativas no processo e direcioná-las às possíveis regiões ótimas (WASS, 2013). Neste primeiro estudo, os fatores estudados foram pH, concentração de 8-hidroxiquinolina, razão entre o volume do agente extrator e dispersor e tempo de centrifugação. Os fatores foram estudados em três níveis (pH = 5,0, 7,0 e 9,0; concentração da 8-hidroxiquinolina = 0,0 1,0 e 2,0% (m/v); proporção entre agente extrator/dispersor = 100/900, 150/850, 200/800  $\mu\text{L}$ ; tempo de centrifugação = 0, 5 e 10 minutos) contendo um único ponto central, o qual foi realizado em triplicata, totalizando 19 experimentos.

Neste estudo, os pHs desejados foram obtidos de duas maneiras. Primeiramente, ajustando-se o meio com adição de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  e,

Figura 11. Otimização do potencia de radiofrequência no ETV-ICP-MS. Em **A** resultados obtidos para o padrão ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e em **B** para a amostra digerida (TDB-1). Ambas submetidas ao processo de extração (líquido-líquido convencional) com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina.



alternativamente, utilizando soluções tamponadas com  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KCl-NaOH}$ . Embora a conferência do pH tenha sido realizada para as duas soluções com o uso do pHmetro, o meio tamponado resultou em menores desvios padrão e maiores contagens quando comparado com a solução ajustada. Atribui-se essa melhoria à maior estabilidade proporcionada pela solução tampão  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KCl-NaOH}$  frente à adição de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ , conferindo pHs mais estáveis. Além disso, a solução tampão possui maior força iônica, podendo este efeito atuar para melhoria da eficiência de extração, consequentemente, na intensidade do sinal.

Assim, todos os experimentos foram conduzidos apenas com soluções tamponadas. As combinações entre as variáveis (pH, concentração de 8-hidroxiquinolina, tempo de centrifugação e proporção entre agente extrator/dispersor) geraram seis respostas gráficas para cada analito, totalizando 36 superfícies de resposta. Para redução dos dados, os resultados foram agrupados aplicando o modelo matemático de resposta global, no qual os valores foram normalizados em função do maior valor da série para cada analito e posteriormente somados, gerando apenas uma resposta, em cada experimento (FERREIRA, *et al.*, 2008; CANDIOTTI, *et al.* 2014). Este método resultou na produção de apenas seis superfícies de resposta (Anexo 1).

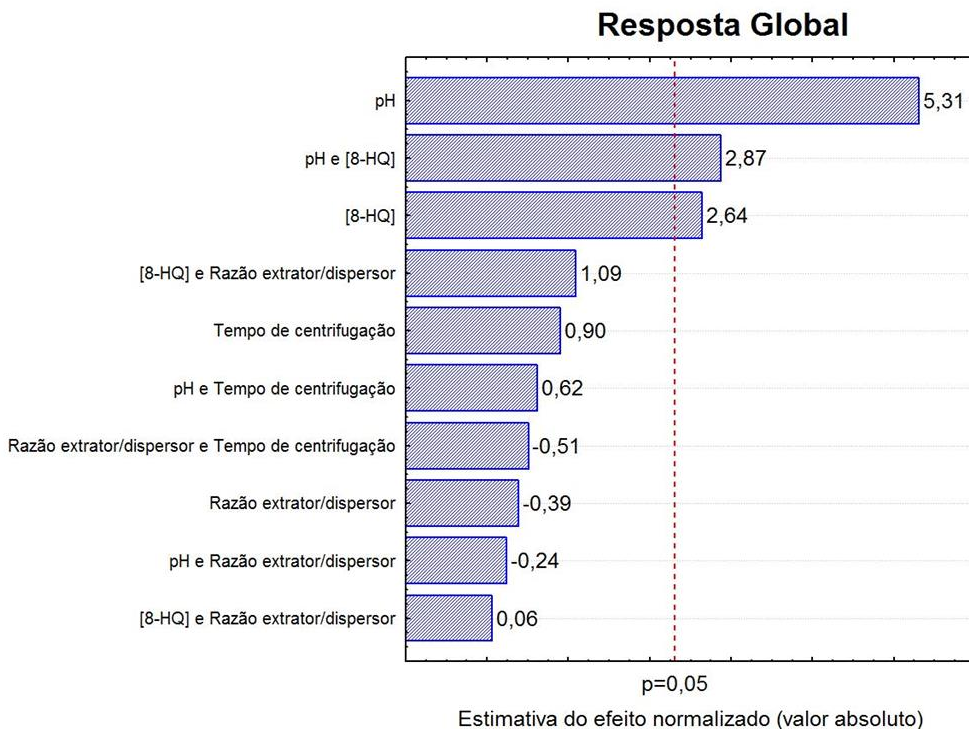
Em resumo, as tendências observadas foram pH maior do que 9,0, concentração de 8-hidroxiquinolina maior do que 2,0% (m/v), tempo de centrifugação maior do que 10 minutos e menores razões entre o agente extrator/dispersor (100/900  $\mu\text{L}$ ). Para sumarizar os resultados, apenas o gráfico de Pareto, representado na Figura 12, será exibido, o qual também auxilia na verificação dos fatores mais significativos (JOINER, 1995) na DLLME e suas interações.

Os resultados apresentados pelo gráfico de Pareto mostram que o pH, concentração de 8-hidroxiquinolina e o tempo de centrifugação possuem estimativa de efeito positivo, recomendando aplicar valores maiores para esses fatores. Já a razão de volumes entre o agente extrator/dispersor possui efeito negativo, sugerindo usar menores razões. Sendo estas estimativas condizentes com os resultados preliminares descritos.

O gráfico de Pareto também revela que o pH e a concentração de 8-hidroxiquinolina são os fatores mais importantes na extração dos REEs por DLLME, havendo significativa interação entre eles. Atribuiu-se esse efeito à complexação da 8-hidroxiquinolina com os REEs. A 8-hidroxiquinolina com os REEs. A 8-hidroxiquinolina, em meio alcalino,

tende a perder o hidrogênio ionizável da hidroxila do anel fenólico (LE BAHERS *et al.*, 2009), deixando o oxigênio disponível para interação, que é o sítio de coordenação preferencial para os REEs, devido às suas características de ácido duro (COTTON, 2006).

Figura 12. Gráfico de Pareto para a análise preliminar dos fatores envolvidos na DLLME. Resultados apresentados pela combinação dos resultados individuais de Gd, Tb, Y, Yb, La e Tm por ETV-ICP-MS



Com os resultados obtidos nesta análise preliminar, foi elaborado um novo planejamento multivariado, objetivando alcançar os valores ótimos dos fatores, potencializando a eficiência de extração. O desenho experimental selecionado foi o Box-Behnken, que representa arranjos estatísticos de três níveis altamente eficientes para estimar as superfícies de resposta de segunda ordem, devendo o desenho da região experimental se assemelhar a uma superfície esférica (RUGGERI, *et al.*, 2008).

O único parâmetro que não foi novamente avaliado é a razão entre o agente extrator/dispersor. Embora volumes menores que 100  $\mu\text{L}$  do agente extrator seja sugerida, o volume obtido após a centrifugação poderá ser inferior a 20  $\mu\text{L}$ , visto que na menor proporção já estudada (100/900  $\mu\text{L}$  de clorofórmio/etanol) volumes próximos à 20  $\mu\text{L}$  eram obtidos, sendo este o volume estabelecido a ser inserido no ETV. A significativa perda de clorofórmio é consequência da sua razoável solubilidade em água e elevada pressão de vapor (KOKOSA, *et al.*, 2009), apresentando recuperações inferiores ao desejado.

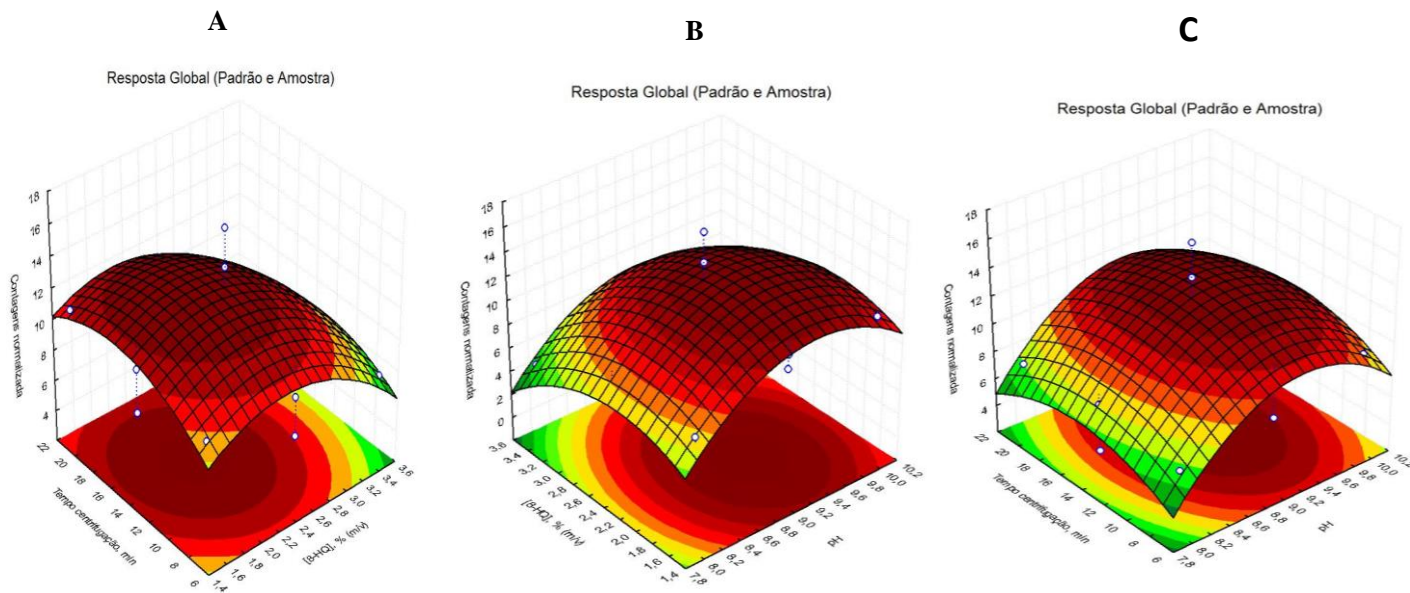
Novamente foi utilizada a resposta global para compilação dos resultados, em virtude do número de superfícies de respostas obtidas (para cada analito, três superfícies são geradas, para o padrão e para a amostra, totalizado 36 superfícies). Os resultados da resposta global utilizando o planejamento Box-Behnken estão apresentados na Figura 13.

Nota-se que todas as superfícies apresentam ponto de máximo, mostrando que as regiões experimentais selecionadas contemplam as condições ideais da extração. Os valores críticos obtidos foram tempo de centrifugação de 15 minutos, concentração de 8-hidroxiquinolina de 2,2% (m/v) e pH de 9,2.

Embora na DLLME, uma extração quase instantânea seja esperada em virtude da grande área de contato do agente extrator na solução da amostra, a agitação ofertada pela centrifugação além de auxiliar a separação das fases, aumenta a transferência de massa do analito da fase aquosa para o extrato orgânico, beneficiando a taxa de extração (KOKOSA, *et al.*, 2009). O tempo de 15 minutos para a centrifugação pode ainda sugerir que a atividade cinética ofertada pela centrifugação auxiliaria na formação dos complexos, visto que as constantes de extração ( $K_{\text{extração}}$ ) dos lantanídeos complexados com a 8-hidroxiquinolina, na forma aniônica, provenientes de uma solução aquosa para clorofórmio são baixas (STARY, 1979), e o contato mais intenso entre analito e o complexante pode beneficiar a suas interações.

A concentração ótima encontrada para o ligante (2,2% m/v) equivale à 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo similar a outras concentrações reportadas que empregam a DLLME com a 8-hidroxiquinolina para a extração de metais (FARAJZADEH, *et al.*, 2008, 2009; CHAMSAZ, *et al.*, 2013; ARAIN, *et al.*, 2015, 2016). Contudo, estequiometricamente a quantidade de 8-hidroxiquinolina é significativamente superior à concentração analitos, sendo proporções elevadas reportada por alguns autores (FAVRE-REGUILLON, *et al.*, 2011). Provavelmente, o excesso de ligante favoreça a formação dos complexos, devido ao deslocamento

Figura 13. Superfície de resposta usando design Box-Behnken para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos por DLLME empregando ETV-ICP-MS para detecção. Resultados obtidos da combinação entre amostra e padrão, denominado de resposta global ou múltipla. Em **A** combinação entre o tempo de centrifugação e a concentração da 8-hidroxiquinolina, em **B** combinação entre a concentração da 8-hidroxiquinolina e o pH, e em **C** combinação entre o tempo de centrifugação e o pH.



do equilíbrio químico e ao efeito quelato proveniente do ligante polidentado utilizado. Acredita-se também que a alta concentração do ligante iniba ou minimize o efeito decorrente da competição por complexação com outros íons presentes da fase aquosa (por exemplo, os nitratos).

Além disso, deve-se considerar que o ligante foi dissolvido na fase orgânica, e sua interação com os analitos somente irá ocorrer durante a aplicação da DLLME. Este processo modifica a dinâmica usual de uma extração líquido-líquido, em que o complexante é adicionado na amostra, e os complexos formados em fase aquosa são extraídos para uma fase orgânica. No caso deste trabalho, a transferência de massa é, supostamente, oriunda de reações na interface entre as gotículas de  $\text{CHCl}_3$  e a fase aquosa.

O pH possui um papel importante na extração dos REEs (fator mais significativo) e o pKa do complexante pode auxiliar na interpretação deste sistema químico. A 8-hidroxiquinolina possui dois pKa's (4,9 e 9,8), sendo o segundo responsável pela liberação do hidrogênio ionizável (LIDE, 2009). Contudo, o valor ótimo obtido (pH = 9,2) é inferior ao valor mínimo requerido para desprotonação majoritária do anel fenólico. Esta diminuição está, possivelmente, relacionada com a força iônica elevada do meio, o qual atua na estabilização do íon fenolato, reduzindo o pKa da 8-hidroxiquinolina. Stary (1979) realizou uma avaliação crítica das constantes de equilíbrio envolvendo a 8-hidroxiquinolina complexada com metais, descrevendo que o aumento da força iônica altera seus pKa's, comumente aumentando o  $\text{pK}_1$  e diminuindo o  $\text{pK}_2$ . Além disso, as concentrações e a natureza do eletrólito causam efeitos pronunciados. Como exemplo, o autor mostra que o aumento de 1,96 na força iônica causa uma diminuição de apenas 0,06 no  $\text{pK}_{a2}$  quando se usa KCl, mas quando se usa  $\text{NaClO}_4$ , o aumento de 1,50 na força iônica causa uma diminuição de 0,44 no  $\text{pK}_{a2}$ . No estudo proposto, a força iônica foi intensificada principalmente pelo uso da solução tampão  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KCl-NaOH}$ , corroborando com a hipótese associada à diminuição do pH esperado.

### **5.2.6 Parâmetros de mérito, verificação da exatidão e quantificações**

Para a verificação da exatidão, três amostras de referência certificadas de origem geológica foram selecionadas (rocha diabásio TDB-1, rocha gabro WGB-1 e granito JG-2), contudo, os resultados obtidos utilizando PTFE como modificador/carreador foram

insatisfatórios (Anexo 2), geralmente apresentando valores inferiores ao desejado, com diferenças de até 700%. Embora o uso do PTFE tenha beneficiado a vaporização e o transporte dos REEs, este condicionamento não promoveu igualdade no aumento da sensibilidade para amostra e padrão submetidos a DLLME, condições estas essenciais para garantir a exatidão dos resultados.

Após sistemáticos experimentos, constatou-se que o PTFE reduzia o tempo de vida útil do tubo de grafite para apenas algumas horas de uso, e a sensibilidade era comprometida após cerca de 30 ciclos de queima. Além disso, a presença do PTFE ocasionava significativas quantidades de carbono depositado nos cones *amostrador* e *skimmer*, inviabilizando o seu uso e requerendo reavaliação das condições ótimas adotadas.

A segunda condição térmica que poderia ser selecionada é com a presença apenas de Pd, na temperatura de pirólise de 1000 °C e de vaporização de 2700 °C. O uso de Pd também se mostrou mais efetivo na equidade do transporte dos analitos entre padrão e amostra, além disso, a temperatura de pirólise maior favorece a eliminação dos compostos orgânicos, diminuindo a probabilidade de significativas quantidades de carbono vir a ser depositado nos cones, além disso, temperatura de vaporização menor aumenta o tempo de vida útil do tubo de grafite. Assim, esta condição foi selecionada para os demais estudos (o perfil do sinal transiente para esse condicionamento é apresentado no Anexo 3).

Embora o uso de PTFE não tenha sido adequado para o ETV, foi possível obter os parâmetros de mérito para esse condicionamento, e os resultados são apresentados na Tabela 6. Os parâmetros de mérito obtidos usando apenas Pd (condição mais adequada para quantificação) é exibida na Tabela 7. Nota-se, que para a maior parte dos elementos, as inclinações são maiores quando na presença de Zr e PTFE, reforçando as especulações que o PTFE favoreça a volatilização, beneficiando o transporte dos REEs. O perfil dos sinais transiente para as duas condições também revela condições mais favoráveis quando os analitos estão na presença do PTFE, entretanto, a diferença de transporte entre amostra e padrão e o deterioramento pronunciado do tubo de grafite inviabiliza seu uso.

Os limites de detecção foram obtidos calculando três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, apresentados resultados entre 0,08 à 150 ng g<sup>-1</sup> para a condição usando apenas Pd, e entre 1 à 75 µg g<sup>-1</sup> para a condição usando PTFE, o que denota significativa imprecisão nas medidas do



Tabela 6. Parâmetros de mérito para a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS usando DLLME. Temperatura de pirólise 700 °C e de vaporização 2900 °C, tubo recoberto com 500 µg de Zr e adição de 0,6 µg de PTFE a cada medida. Faixa de trabalho de 0,025 µg L<sup>-1</sup> a 1 µg L<sup>-1</sup>.

<b>Parâmetros</b>	<b>Gd</b>	<b>La</b>	<b>Tb</b>	<b>Tm</b>	<b>Y</b>	<b>Yb</b>
<b>Coefficiente de correlação</b>	0,9999	0,9992	0,9999	0,9998	0,9996	0,9991
<b>Inclinação (L µg<sup>-1</sup>)</b>	2,4 x 10 <sup>5</sup>	7,7 x 10 <sup>5</sup>	1,2 x 10 <sup>6</sup>	9,2 x 10 <sup>5</sup>	1,4 x 10 <sup>6</sup>	3,8 x 10 <sup>5</sup>
<b>Limite de detecção (µg g<sup>-1</sup>)</b>	2	25	0,5	1	0,4	3
<b>Limite de quantificação (µg g<sup>-1</sup>)</b>	6	75	2	3	1	9
<b>Fator de enriquecimento</b>	258	232	198	103	307	126

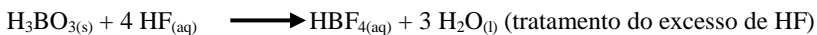
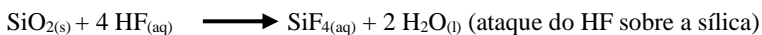
Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS usando DLLME. Temperatura de pirólise 1000 °C e de vaporização 2700 °C, adição de 1 µg de Pd a cada medida. Faixa de trabalho de 0,003 µg L<sup>-1</sup> a 0,5 µg L<sup>-1</sup>.

<b>Parâmetros</b>	<b>Gd</b>	<b>La</b>	<b>Tb</b>	<b>Tm</b>	<b>Y</b>	<b>Yb</b>
<b>Coefficiente de correlação</b>	0,9997	0,9957	0,9999	0,9979	0,9978	0,9960
<b>Inclinação (L µg<sup>-1</sup>)</b>	1,1 x 10 <sup>5</sup>	2,6 x 10 <sup>5</sup>	6,0 x 10 <sup>5</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	4,3 x 10 <sup>5</sup>	5,4 x 10 <sup>5</sup>
<b>Limite de detecção (ng g<sup>-1</sup>)</b>	0,4	150	0,6	0,08	0,4	0,1
<b>Limite de quantificação (ng g<sup>-1</sup>)</b>	1	450	2	0,2	1	0,3
<b>Fator de enriquecimento</b>	250	78	213	147	323	161

branco com o uso de PTFE devido ao comprometimento do tubo de grafite.

Os limites de detecção obtidos com Pd é significativamente inferior aos valores comumente reportados por ICP-MS com o uso do ETV ou nebulizador pneumático para quantificação de REEs sem pré-concentração (SILVA, *et al.*, 2014; GORBATENKO, *et al.*, 2015; MELLO, *et al.*, 2015; ZHERNOKLEEVA, *et al.*, 2010; MYSOVSKAYA, *et al.*, 2009). O fator de enriquecimento foi calculado pela razão entre as inclinações da curva de calibração aquosa com pré-concentração (aplicando a DLLME) e sem pré-concentração (sem aplicação da DLLME), ambas usando o ETV como sistema de introdução de amostra, obtendo valores entre 78 à 323 vezes (condições usando apenas Pd) sugerindo alta eficiência da extração.

Três distintos procedimentos de digestão foram propostos para a amostra certificada TDB-1. O primeiro com HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o segundo com HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HF e o terceiro com HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A adição de HF é sugerida em virtude das matrizes geológicas serem ricas em sílica, proporcionando maior efetividade na decomposição, além de diminuir o tempo das digestões. No entanto, à presença do HF pode co-precipitar os REEs juntamente com Ca, Mg e Al na forma de complexos de flúor. Além disso, o excesso de HF pode causar danos nos componentes de vidro e quartzo dos instrumentos, requerendo tratamento prévio com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, prevenindo também a geração de espécies fluoradas dos REEs (PINTO, *et al.*, 2012) que são insolúveis (LIDE, 2009). As reações envolvidas entre HF e SiO<sub>2</sub> e o excesso de HF com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> é representada nas equações abaixo:



Silva *et al.* (2014), propuseram dois tratamentos de amostras para determinação de elementos terras raras na amostra certificada TDB-1, com e sem o uso de HF, e quando na presença de HF, o seu excesso foi tratado com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Vários autores sugerem o uso de HF, juntamente com a mistura de outros ácidos (comumente HNO<sub>3</sub> e HCl), para decomposição de amostras geológicas e posterior determinação dos REEs (XUE, *et al.*, 2013; ARDINI, *et al.*, 2010; SUN, *et al.*, 2012; YENISOY-KARAKAS, *et al.*, 2004).

A Tabela 8 apresenta os resultados para a amostra TDB-1 nos três meios propostos. Nota-se que os valores obtidos para o tratamento com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  são concordantes com os valores certificados e informados. O tratamento com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HF}$  apresentou resultados concordantes apenas para Tm e Tb, possivelmente devido as menores concentrações destes dois analitos na amostra e suas maiores constantes de solubilidade dentre os seis fluoretos dos REEs. Para os demais analitos, resultados inferiores aos valores certificados foram obtidos, com diferenças significativas para o La e Y, que além de possuírem as maiores concentrações na amostra TDB-1, possuem as menores constantes de solubilidade, dentre os REEs monitorados, acarretando em perdas mais significativas para esses analitos. Deste modo, especula-se que a formação de fluoretos dos REEs dificulte a complexação dos analitos com a 8-hidroquinolina, ocasionando em menores eficiência de extração, conseqüente comprometendo a exatidão.

Devido ao bom desempenho dos meios com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; e com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ambos foram aplicados para as amostras certificadas JG-2 e WGB-1, e os resultados são exibidos na Tabela 9. Em geral, os dois meios propostos são adequados para a determinação de REEs, apresentando resultados insatisfatórios apenas no tratamento 3 para Y na amostra JG-2 e Tm na amostra WGB-1. Nota-se que os meios com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em geral, apresentam melhores exatidões e precisões quando comparados aos acrescidos de  $\text{HF}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , além disso, os meios com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é cerca de 3x mais rápido do que com  $\text{HF}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , devido a aplicação de apenas uma etapa na digestão.

Silva *et al.* (2014) reportam que as decomposições sem  $\text{HF}$  são também eficientes, inclusive, apresentando resultados mais adequados para Gd, Lu e Sm, em comparação com a decomposição na presença de  $\text{HF}$ . Yenisooy-Karakas *et al.* (2004) também descreve que a digestão apenas com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  para amostras geológicas apresentam bom desempenho.

Como aplicação analítica, duas amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica foram selecionadas para quantificação, e neste caso, apenas o meio contendo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi aplicado para digestão das amostras. Catalisadores e rochas possuem constituições, embora não idênticas, similares, principalmente ao que concerne aos componentes majoritários, que são  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo o  $\text{SiO}_2$  responsável por cerca de 50% da composição de ambas as amostras.

Tabela 8. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para três propostas de digestão da amostra certificada TDB-1 (rocha diabásio), usando DLLME para extração de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ETV-ICP-MS para detecção.

	Valores certificados/informados	Condições da digestão		
		HNO <sub>3</sub> , HCl and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and HF	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF and H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
<b>Gd</b>	7	6,4 ± 1,0	4,6 ± 0,8	5,5 ± 1,4
<b>La</b>	17 ± 2	15 ± 2	7 ± 3	12 ± 6
<b>Tb</b>	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,3	1,3 ± 0,2
<b>Tm</b>	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1
<b>Y</b>	36 ± 4	36 ± 2	20 ± 2	26 ± 9
<b>Yb</b>	3,4 ± 0,4	3,2 ± 0,4	2,2 ± 0,2	3,5 ± 1,5

Tabela 9. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para duas propostas de digestão das amostras certificadas JG-2 (granito) e WGB-1 (rocha gabro) usando DLLME para extração de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ETV-ICP-MS para detecção.

	JG-2			WGB-1		
	Valores certificado/ informado	Condições da digestão		Valores certificado/ informado	Condições da digestão	
		HNO <sub>3</sub> , HCl e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		HNO <sub>3</sub> , HCl e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
<b>Gd</b>	8,01 ± 2,13	9,65 ± 1,19	6,31 ± 1,11	2,5 - 3,5	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,6
<b>La</b>	19,9 ± 2,6	17,6 ± 1,1	17,1 ± 2,1	8,7 ± 1,1	7,6 ± 1,5	8,9 ± 2,4
<b>Tb</b>	1,62 ± 0,32	1,40 ± 0,09	1,54 ± 0,01	0,4 - 0,6	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,2
<b>Tm</b>	1,16 ± 0,74	0,76 ± 0,11	1,31 ± 0,06	0,15 - 0,30	0,14 ± 0,12	0,65 ± 0,09
<b>Y</b>	86,5 ± 8	90,5 ± 2,2	69,8 ± 4	14,6 ± 2,7	14,3 ± 0,9	15,2 ± 3,5
<b>Yb</b>	6,85 ± 2,15	6,79 ± 1,97	5,99 ± 0,21	1,42 ± 0,18	1,48 ± 0,23	1,85 ± 0,65

Para verificação da exatidão do método para os catalisadores gastos, foi utilizado testes de adição e recuperação usando o método proposto (ETV com DLLME) e também usando sistema de introdução de amostra alternativo (nebulizador pneumático), e neste caso, sem aplicação da DLLME (análise direta da amostra digerida). Os resultados são expostos na Tabela 10, revelando valores concordantes entre os métodos utilizados e recuperações entre 75 à 105%, demonstrando adequada exatidão.

A quantidade de La na amostra é significativamente maior quando comparada aos demais analitos. Ferella *et al.* (2016) realizou um artigo de revisão relatando sobre os catalisadores gastos no refino de óleo e suas possibilidades de reciclagem tecnológica, descrevendo que na composição dos catalisadores gastos, La e Ce são os principais REEs, representando cerca de 3,0% e 0,2%, respectivamente. As porcentagens de La presente nos catalisadores 1 e 2 são respectivamente 2,5% e 3,3% sendo muito similar aos valores comumente encontrado nestas amostras.

### 5.2.7 Conclusões

Pela primeira vez é descrito a determinação de Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb em matrizes minerais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado empregando vaporizador eletrotérmico aliada à microextração líquido-líquido dispersiva com otimização multivariada. A análise multivariada foi indispensável para verificação dos fatores importantes no processo de extração, assim como a identificação de interações entre o pH e a 8-hidroxiquinolina, os quais não poderiam ser verificados por otimizações univariada, além de auxiliar a compreensão do sistema em estudo. A presença do PTFE melhora a sensibilidade, mas compromete drasticamente a vida útil do tubo de grafite, inviabilizando o seu uso, por outro lado, Pd equaliza o transporte dos analitos entre padrão e amostra, tornando possível as quantificações sem significativos prejuízos. Digestões apenas com HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mostraram mais eficientes do que com a presença de HF, diminuindo o tempo das digestões convencionalmente adotadas para REEs. O método apresentou bons coeficientes de correlação, limites de quantificação na ordem de ng g<sup>-1</sup> e elevados fatores de enriquecimento, que corroboram com a eficiência do método.

Tabela 10. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para amostras de catalisadores gastos usados na indústria petroquímica para quantificação de Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y empregando ICP-MS e para detecção. Determinação usando ETV como sistema de introdução de amostra envolveu aplicação da DLLME nas amostras digeridas. Determinação usando nebulizador pneumático como sistema de introdução de amostra foi realizada diretamente na amostra digerida (sem pré-concentração).

ANALITOS	CATALISADOR 1			CATALISADOR 2		
	<i>Concentração (ETV)</i>	<i>Recuperação (%) (ETV)</i>	<i>Concentração (Nebulização)</i>	<i>Concentração (ETV)</i>	<i>Recuperação (%) (ETV)</i>	<i>Concentração (Nebulização)</i>
<b><i>Gd</i></b>	9,8 ± 1,4	87 ± 7	8,7 ± 0,5	7,1 ± 0,5	76 ± 9	8,1 ± 0,9
<b><i>La</i></b>	25462 ± 636	103 ± 16	23326 ± 2958	32653 ± 8332	105 ± 17	21321 ± 3677
<b><i>Tb</i></b>	0,59 ± 0,10	89 ± 4	0,71 ± 0,07	0,65 ± 0,05	76 ± 8	0,74 ± 0,04
<b><i>Tm</i></b>	0,11 ± 0,01	102 ± 18	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,05	87 ± 2	0,12 ± 0,01
<b><i>Y</i></b>	4,2 ± 0,9	92 ± 12	3,2 ± 0,1	3,6 ± 0,6	90 ± 1	2,9 ± 0,1
<b><i>Yb</i></b>	0,31 ± 0,06	103 ± 10	0,27 ± 0,01	0,30 ± 0,06	75 ± 14	0,25 ± 0,04

## 5.3 QUANTIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DE Gd, Sm, Tb e Tm POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

### 5.3.1 Justificativa

A concepção do HR-CS AAS é tida como o mais significativo avanço das últimas décadas para AAS, sendo que os modelos comerciais equipados com atomizador eletrotérmico impulsionaram a sua procura para fins acadêmicos e comerciais, havendo significativo aumento no número das publicações utilizando esta ferramenta analítica (RESANO, *et al.*; 2013). Há diversas vantagens associadas ao HR-CS AAS, mas seu potencial multielementar indubitavelmente merece destaque, sendo esta a principal razão para a implementação de uma fonte de radiação contínua (RESANO, *et al.*; 2011). Ainda que existam propostas de determinações multielementares simultâneas, por meio de modificações instrumentais (KATSKOV, *et al.*, 2010; Katskov, *et al.* 2011; KATSKOV, 2015), os modelos comerciais atualmente disponíveis não desempenham essa função, a menos que mais de uma linha analítica passe pela fenda intermediária (WELZ, *et al.*, 2007), devendo estar no intervalo espectral menor que 1 nm, sendo significativamente estreita para análises multielementares (RESANO, *et al.*, 2011).

Além disso, a maior parte dos trabalhos nos quais a capacidade multielementar do HR-CS AAS é descrita, destina-se ao monitoramento de apenas dois elementos, poucos com três (que também é dificultada pelas diferentes sensibilidades associadas às linhas analíticas) e raramente com quatro (RESANO, *et al.*, 2013). Há também escassos registros da determinação de lantanídeos por AAS (GANJALI, *et al.*, 2016), devido principalmente à baixa sensibilidade e aos severos efeitos de memória (YUNGENG, *et al.*, 1996), além de pronunciados efeitos da matriz. Desta forma, esta seção dedica-se a descrever e discutir, de maneira inédita na literatura científica, a determinação simultânea de Gd, Sm, Tb e Tm em amostras de catalisadores gastos utilizados na indústria petroquímica no processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) (BUSCA, *et al.*, 2014; SILVA, *et al.*, 2016), empregando a HR-CS ET AAS associada à DLLME com otimização multivariada.

É necessário mencionar que embora o uso de outras amostras de menor complexidade seja possível, a investigação de catalisadores

utilizados no processo de craqueamento catalítico fluidizado do petróleo possui significativa importância na indústria petroquímica, sendo seu emprego indispensável para aumentar o rendimento e melhoria da qualidade de diversos produtos, principalmente a gasolina (BUSCA, *et al.*, 2014; SILVA, *et al.*, 2016). Comumente, após o seu uso, estes catalisadores são descartados e estima-se que na China, cerca de 160 milhões de toneladas de catalisador gasto são produzidos por ano (CHEN, *et al.*, 2015). Muito destes catalisadores, contém elementos terras em sua composição (INNOCENZI, *et al.*, 2015), e em alguns casos, com quantidades maiores do que os catalisadores novos (FERELLA, *et al.*, 2016), reforçando a realização de estudos e adoção de medidas para reciclagem para esses materiais (REED, *et al.*, 2016).

### 5.3.2 Avaliação espectral

O intervalo espectral selecionado coincide com o comprimento de onda de maior sensibilidade para o Gd e as linhas secundárias do Sm, Tb e Tm. O intervalo espectral selecionado foi de 377,965 nm à 378,398 nm. A Tabela 11 representa os comprimentos de onda dos analitos e suas respectivas sensibilidades relativas. Neste intervalo espectral, o Sm apresenta dois comprimentos de onda e apenas o de maior sensibilidade (378,215 nm) foi monitorado. A Figura 14 mostra o espectro típico obtido para os quatro elementos no intervalo espectral estudado.

Tabela 11. Comprimento de onda e sensibilidade relativa para Gd, Sm, Tb e Tm no HR-CS ET AAS.

	Gd	Sm	Sm	Tb	Tm
<i>Comprimento de onda, nm</i>	378,305	378,215	378,380	378,353	378,115
<i>Sensibilidade relativa*</i>	100%	6,3%	1,2%	10%	0,8%

\*Valores fornecidos pelo *software* do instrumento ContrAA 700.

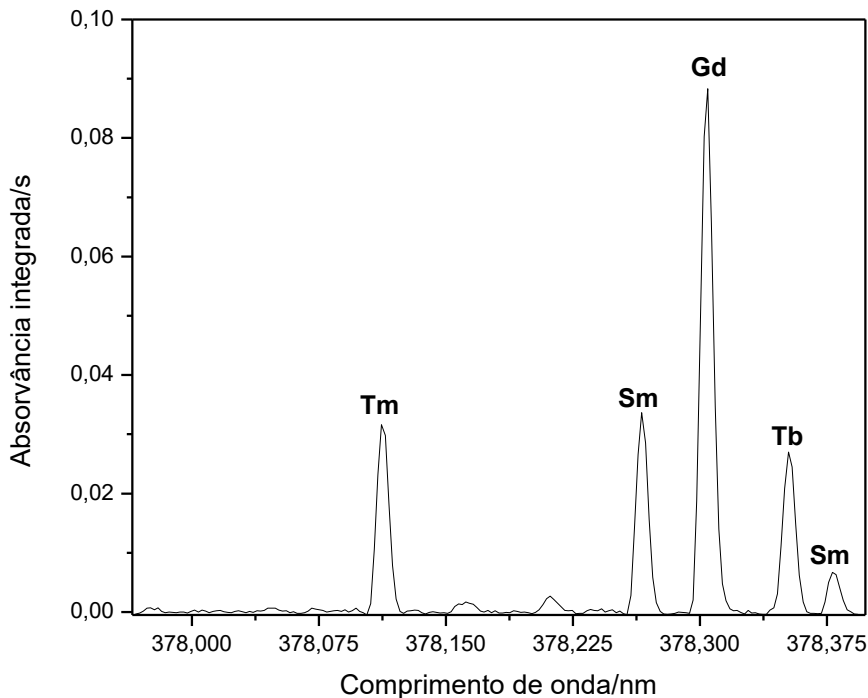
### 5.3.3 Avaliação de agentes complexantes e da influência da força iônica

A 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) foram avaliados como potenciais complexantes dos REEs. Todavia, a Figura 15 mostra que o uso da 8-hidroxiquinolina propiciou desempenho significativamente superior em comparação ao



EDTA, ambos tamponados em pH 10 para que os ligantes ficassem desprotonados, possibilitando maior eficiência na coordenação.

Figura 14. Espectro obtido para padrão aquoso contendo 1 mg L<sup>-1</sup> de Gd, Sm, Tb e Tm na região de 377,965 à 378,398 nm por HR-CS ET AAS.

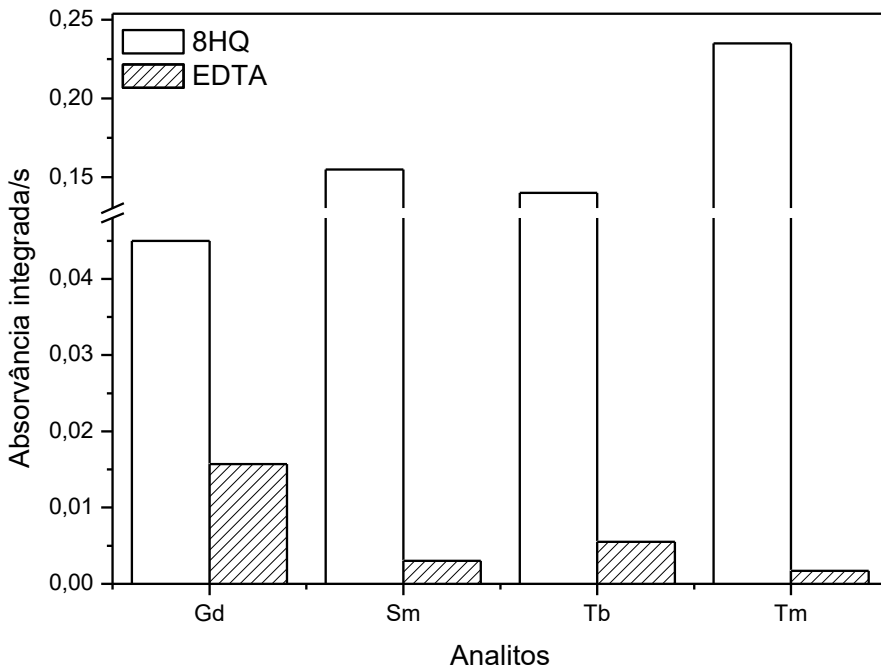


O baixo desempenho para o EDTA pode estar relacionado à sua alta solubilidade em meio aquoso, devido às maiores quantidades de interações por ligações de hidrogênio, conferindo a esses complexos metálicos características mais hidrofílicas, proporcionando menor eficiência de extração para fase apolar (extrato orgânico) para o EDTA em comparação a 8-HQ.

Dois sais de flúor (NaF e NH<sub>4</sub>F) foram avaliados com a intenção de aumentar a força iônica do meio, favorecendo a expulsão de espécies hidrofóbicas da fase aquosa e beneficiando o enriquecimento da fase orgânica. Estes sais também foram selecionados com a perspectiva de que o flúor na fase gasosa viesse a se combinar com os analitos, gerando espécies fluoradas dos REEs, os quais seriam

potencialmente mais voláteis em comparação aos analitos “livres”, requerendo menores temperaturas para atomização.

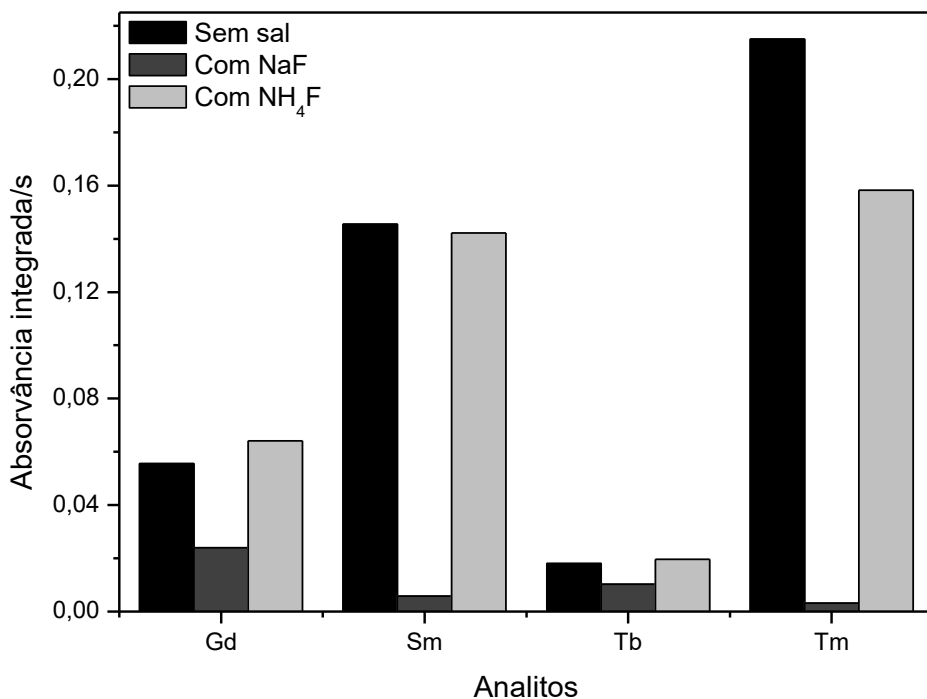
Figura 15. Sinais obtidos com uso de 8-hidroxiquinolina e do ácido etilendiamino tetra-acético como potenciais ligantes para Gd, Sm, Tb e Tm extraídos com  $\text{CHCl}_3$  e etanol usando HR-CS ET AAS para detecção.



Os resultados apresentados na Figura 16 revelam que a presença de  $\text{NH}_4\text{F}$  não contribuiu para aumento do sinal dos REEs. A adição de  $\text{NaF}$ , por sua vez, resultou em supressão do sinal para os quatro analitos investigados. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de fluoretos pouco solúveis dos REEs ou mesmo com a formação de flúor-complexos, que seriam hidrofílicos e pouco extraíveis para a fase orgânica.

Assim, as otimizações foram procedidas na presença de 8-hidroxiquinolina como ligante e na ausência de sais de flúor. É necessário mencionar que nestes estudos iniciais, as respostas obtidas (absorvância integrada) foram corrigidas dos seus respectivos sinais de brancos.

Figura 16. Influência do NaF e  $\text{NH}_4\text{F}$  (1% m/v) para aumento na força iônica e aumento da volatilidade dos analitos. Padrões aquosos contendo Gd, Sm, Tb e Tm extraídos por DLLME usando HR-CS ET AAS para detecção.



### 5.3.4 Curva de pirólise e atomização

O comportamento térmico dos analitos foi avaliado para solução padrão e amostra digerida (catalisador gasto), ambas submetidas à extração mediada por clorofórmio e etanol como solventes e 8-hidroxiquinolina como ligante. É importante relatar que todas as otimizações foram realizadas introduzindo 20  $\mu\text{L}$  do extrato orgânico no tubo de grafite, por meio de uma microsseringa (injeção manual).

Zircônio, tungstênio e tântalo atuando como modificadores químicos sob a forma permanente foram investigados. Neste caso, o objetivo primordial destes modificadores é diminuir a interação do analito com o carbono, em virtude da baixa sensibilidade dos elementos terras raras ser proveniente da formação de carbeto estáveis (ORTNER,

*et al.*; 2002). Contudo, o emprego desses modificadores causou supressão do sinal, sugerindo forte interação destes modificadores com os elementos terras raras, dificultando ainda mais sua atomização.

Atomizadores revestidos com folha metálica ou plataformas inteiramente metálicas são as melhores recomendações na literatura (VOLYNSKY, 2003), com aparente comportamento distinto em relação aos seus sais e óxidos. Alguns autores relatam que sais de tântalo ou a presença de carbetos de tungstênio, zircônio ou tântalo não beneficiam a sensibilidade para alguns REEs e, antagonicamente, há supressão do sinal (VOLYNSKY, 1998), indicando mecanismos de atomização distintos quando os modificadores estão na forma de sal, óxido ou carbetos em relação à forma metálica.

Alternativamente, elementos do grupo da platina são vastamente utilizados como modificadores químicos. Embora não formem, comumente, carbetos, estes elementos podem formar soluções sólidas com os REEs, podendo apresentar ponto de ebulição menor do que os componentes puros, com potencial benefício na volatilização dos REEs (VOLYNSKY, 2000). Dois elementos do grupo da platina, Pd e Pt, foram previamente avaliados e apenas Pd apresentou melhoria ao perfil do sinal transiente (mais estreito e com maior intensidade), sendo este o modificador selecionado para posteriores estudos.

O efeito oriundo do emprego da plataforma de L'vov também foi investigado. A plataforma de L'vov favorece ambientes temporalmente isotérmicos, reduzindo interferências e potenciais condensações do analito; contudo, para garantir essa homogeneidade térmica, a temperatura da plataforma é sempre inferior à temperatura da parede do tubo (SLAVIN, 1980). Deste modo, a plataforma de L'vov poderá beneficiar a precisão nas medidas, enquanto a maior temperatura proporcionada pela parede do tubo beneficiaria a sensibilidade para os elementos terras raras.

Temperaturas de pirólise inferiores a 500 °C também foram avaliadas; entretanto, estas não foram consideradas graficamente devido à presença de fundo contínuo, ocasionado pelo espalhamento de radiação oriundo da formação de partículas formadas por concomitantes co-extraídos da amostra. Este fundo resultou na obtenção de valores erroneamente maiores do que o esperado. Para evitá-lo, poderia ser adotado atraso de um segundo nas medições; contudo, comprometeria os resultados já obtidos para o padrão. Devido às temperaturas inferiores a 500 °C serem pouco efetivas para degradação da matriz, optou-se por exclusão destas medidas.

As Figuras 17 e 18 apresentam as curvas de pirólise e atomização para Tb, Tm, Sm e Gd por HR-CS ET AAS obtidas com (Figuras 17 A e 18 A) e sem plataforma (Figuras 17 B e 18 B), avaliando também a presença e ausência do Pd, para os analitos no padrão (Figura 17) e na amostra (Figura 18). Nota-se que a presença da plataforma beneficia a repetitividade e ligeiramente a estabilidade térmica, provavelmente devido ao ambiente mais isotérmico, obtendo valores mais uniformes entre as medidas e, conseqüentemente, apresentando menores desvios. A presença do Pd, em geral, melhora a intensidade dos sinais para os padrões, já para a amostra, com exceção do Tb, as absorvâncias são maiores na ausência deste modificador. Esta diferença no comportamento pode estar relacionada com os componentes da matriz co-extraída, que podem favorecer a atomização mais efetivamente do que o emprego do Pd. Entretanto, a presença deste modificador pode diminuir ou inibir a atuação dos concomitantes na atomização dos REEs, justificando a diminuição dos sinais para a amostra na presença deste modificador.

Na etapa de atomização, nota-se significativa dependência dos analitos com a temperatura, sugerindo adoção de temperaturas elevadas e, se possível, maiores do que 2800 °C. Todavia, limitações instrumentais impediram a utilização de maiores temperaturas, a qual comprometeria o tempo de vida útil do tubo de grafite e a eficiência no processo de resfriamento da lâmpada de arco curto de xenônio e do atomizador.

Constata-se que a dependência da temperatura na etapa de atomização é maior com o uso da plataforma (Figuras 17 A e 18 A) do que em sua ausência (Figuras 17 B e 18 B), presumidamente devido à temperatura da plataforma ser menor do que na parede do tubo, requerendo aplicação de maiores temperaturas para obter a máxima eficiência de atomização. Entretanto, a presença da plataforma promoveu maior intensidade do sinal em comparação à sua ausência. Embora fosse esperado benefício maior sem uso de plataforma, devido à possibilidade de atingir maiores temperaturas efetivas que favoreceriam a atomização dos REEs, a isotermicidade temporal propiciada pela plataforma parece ser o fator predominante, minimizando perdas por condensação e melhorando a precisão.

Observa-se também que a sensibilidade é significativamente distinta entre o padrão e a amostra, mesmo sabendo que a amostra foi enriquecida na mesma concentração do padrão (10 mg L<sup>-1</sup>), exceto para Tm (5 mg L<sup>-1</sup>). Embora os componentes da matriz possam contribuir

Figura 17. Curvas de pirólise e atomização para Gd, Sm, Tb e Tm, obtidas usando HR-CS ET AAS. Em **A** comportamento para os analitos na presença da plataforma de L'vov, e em **B** sem a plataforma de L'vov. Elementos extraídos com  $\text{CHCl}_3$  complexados com a 8-hidroxiquinolina provenientes de uma solução padrão contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Gd, Sm, Tb e Tm.

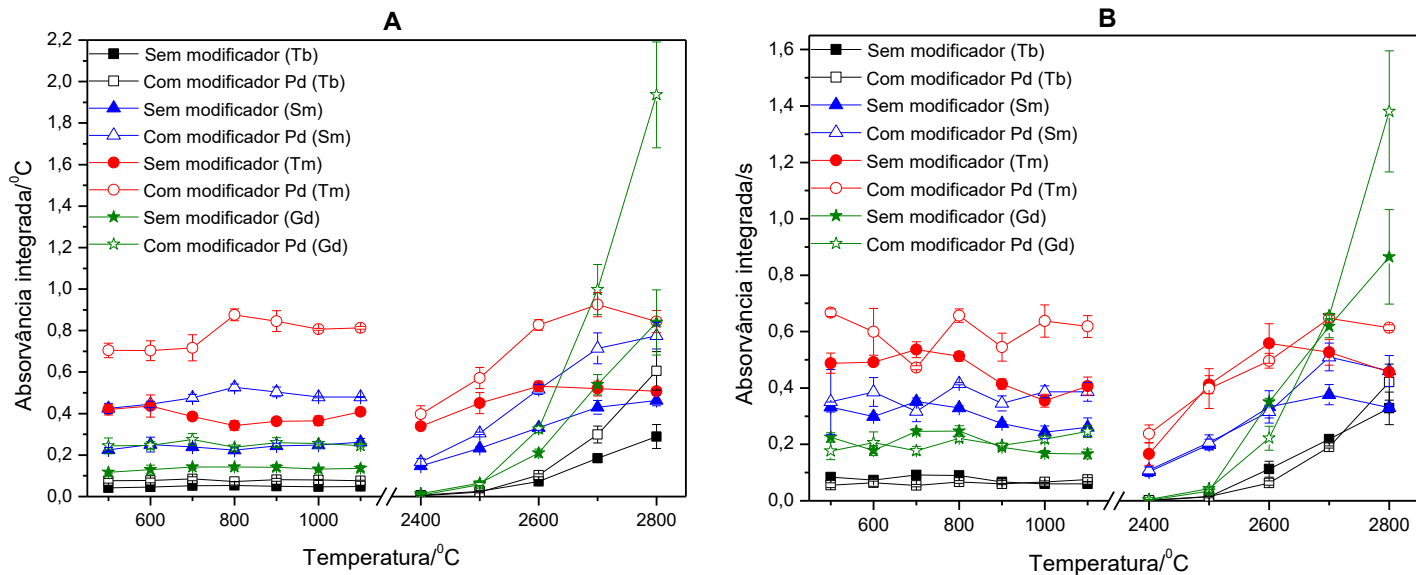
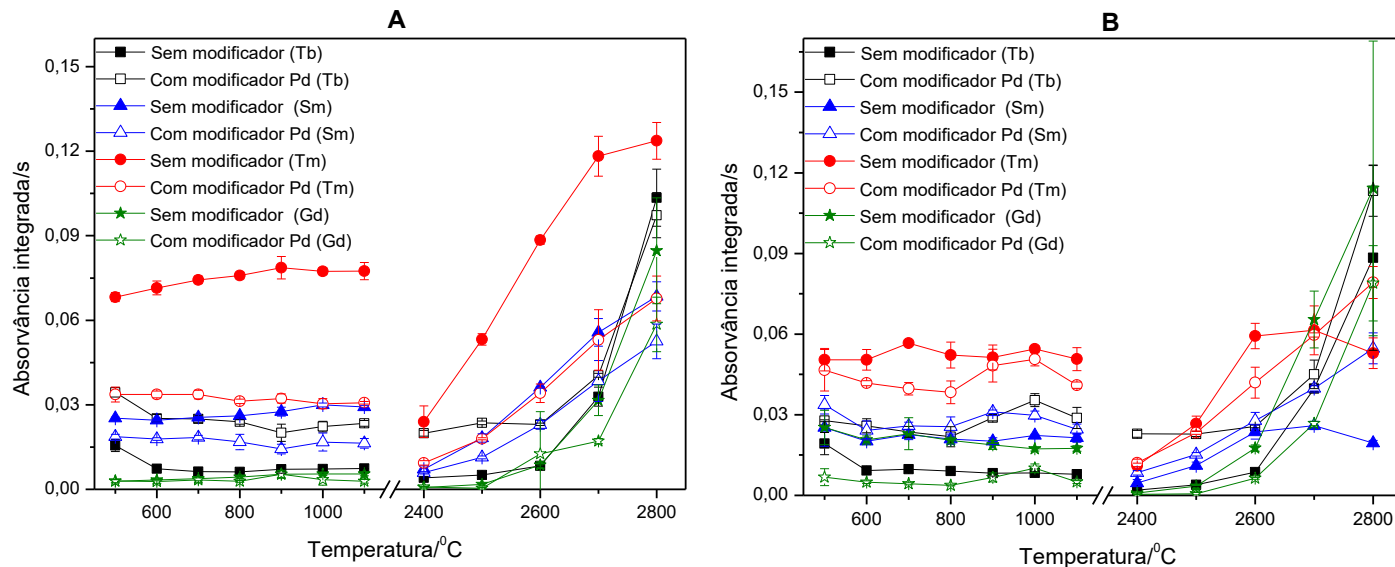


Figura 18. Curva de pirólise e atomização para Gd, Sm, Tb e Tm usando o HR-CS ET AAS. Em **A** comportamento para os analitos na presença da plataforma de L'vov, e em **B** sem a plataforma de L'vov. Elementos extraídos com  $\text{CHCl}_3$  complexados com a 8-hidroxiquinolina provenientes de catalisador gasto digerido enriquecido com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Gd, Sm e Tb, e  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para Tm.



para esse efeito, compreende-se que devam ser pouco significativos, uma vez que os métodos de extração atenuam a sua presença.

Suposições mais consistentes indicam que o pH pode estar influenciando as extrações, uma vez que as amostras digeridas estão em meio significativamente mais ácido em comparação aos padrões. Estudos posteriores envolvendo o pH viriam a confirmar a hipótese.

Verifica-se que o Sm e Tm possuem comportamentos térmicos similares, mas distintos do Gd e Tb que por sua vez são similares entre si. A principal diferença está na maior dependência da temperatura de atomização do Gd e Tb em comparação ao Sm e Tm. Esta diferença, possivelmente, está relacionada com as temperaturas de ebulição, pois o Gd e Tb requerem temperaturas acima de 3000 °C e o Tm e Sm abaixo de 2000 °C (LIDE, 2009), corroborando na compreensão do valor ótimo não ser atingido na faixa térmica avaliada para Gd e Tb, mas apenas para o Tm e Sm (na maioria dos condicionamentos).

O emprego da plataforma beneficiou a sensibilidade principalmente para Tm e Sm incluindo melhoria na precisão entre as medidas. Já o uso do modificador Pd possibilitou ganhos na absorvância principalmente para o padrão. Embora as avaliações individuais das condições térmicas possam fornecer informações acerca do comportamento de cada analito, as análises multielementares requerem adoção de uma única condição, que beneficie a maior quantidade de elementos, a qual deve ser cuidadosamente selecionada.

Deste modo, a condição térmica que mais se aproxima da idealidade, para padrão e amostra, é empregando tubo de grafite com plataforma, adicionando 10 µg de Pd em cada medida, tendo temperatura de pirólise de 1000 °C e de atomização de 2700 °C. Embora a temperatura de atomização de 2800 °C seja a mais adequada, optou-se em utilizar a temperatura de 2700 °C, a fim de aumentar a vida útil do tubo e beneficiar a frequência analítica (que é prejudicada devido ao tempo requerido para resfriamento da fonte de radiação e do atomizador).

### **5.3.5 Otimização dos parâmetros da DLLME usando planejamento multivariado**

Duas otimizações multivariadas avaliando os fatores envolvidos na DLLME foram propostas. A primeira, direcionada a rastrear a região experimental mais adequada, delimitando a faixa para estudo. O modelo estatístico utilizado foi o planejamento fatorial completo com 4 fatores e três níveis, sendo as variáveis o pH (5,0; 7,0; 9,0), concentração do



ligante (0,5; 1,0; 2,0 % m/v), razão entre os volumes do agente extrator e agente dispersor (100/900; 150/850; 200/800  $\mu\text{L}$ ) e tempo de centrifugação (0; 2; 5 min) a 2500 rpm.

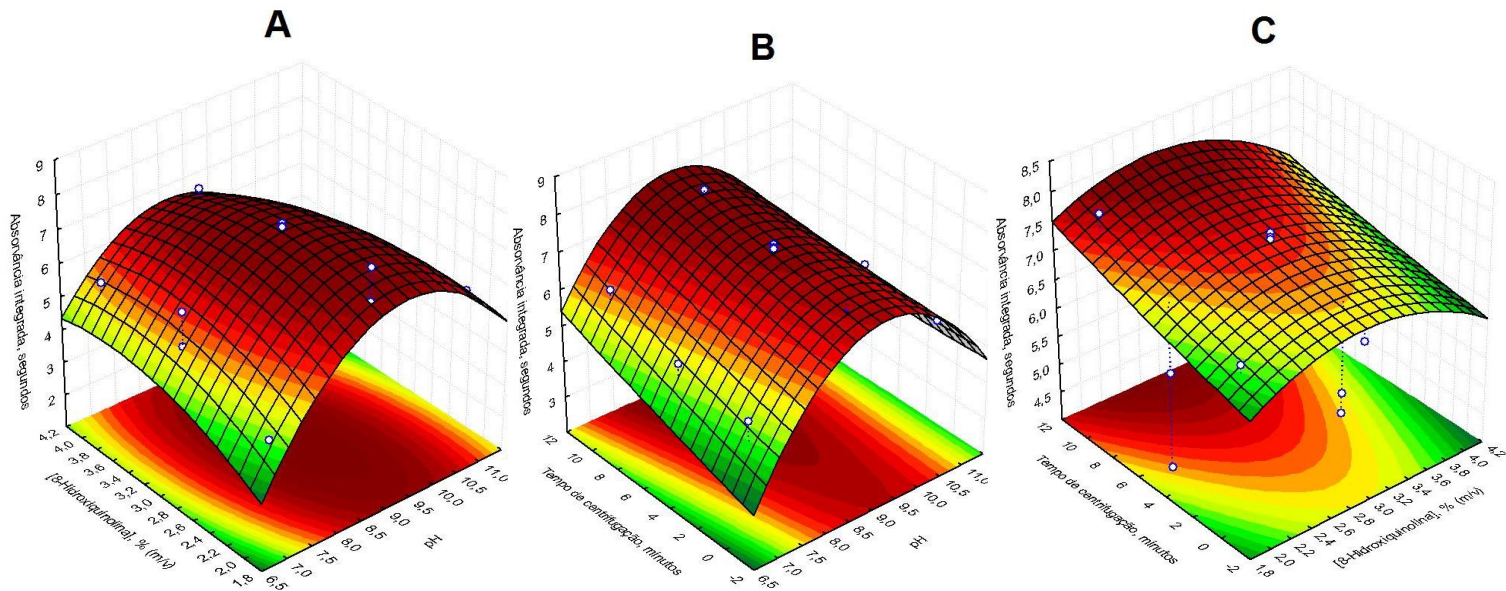
Todos os analitos investigados revelaram tendências semelhantes (Anexo 4), sugerindo a adoção de maiores tempos de centrifugação, concentração de ligante e pH; e menores razões entre o agente extrator e dispersor. Esses parâmetros foram reestudados por meio de uma nova otimização multivariada, denominada metodologia de superfície de resposta com *design* Box-Behnken (FERREIRA, *et al.*, 2007), a qual irá apontar os valores ótimos de cada variável e inferir se a região experimental escolhida foi apropriada. Neste novo estudo, apenas a razão entre o volume do agente extrator e dispersor não foi reavaliada, pois a menor proporção já estudada é a mínima possível. Ao adicionar 100  $\mu\text{L}$  de clorofórmio, recupera-se apenas cerca de 20  $\mu\text{L}$  após a centrifugação (80  $\mu\text{L}$  são dispersos), sendo este o volume estabelecido a ser inserido no equipamento para análise.

Neste novo planejamento, as variáveis foram estudadas em três níveis sendo pH (7,0; 9,0 e 11,0); concentração do ligante (2,0; 3,0 e 4,0 % m/v) e tempo de centrifugação (0, 5 e 10 min), contendo um único ponto central avaliado em triplicata, totalizando 15 experimentos. As combinações gráficas geradas, tendo a absorvância como variável dependente são: pH vs [8-hidroxiquinolina]; pH vs tempo de centrifugação; e [8-hidroxiquinolina] vs tempo de centrifugação, totalizando 24 superfícies de resposta (monitorando os 4 analitos e o comportamento para o padrão e amostra).

Devido à quantidade de superfícies de respostas geradas e à necessidade de adotar uma única condição, foi aplicado o modelo matemático de respostas múltiplas (TSAI, *et al.*, 2010), utilizando a função de Derringer (os valores da amostra e do padrão são normalizados por meio da divisão do maior valor da série e posteriormente somados), proporcionando condições mais condizentes para a análise (FERREIRA, *et al.*, 2008; CANDIOTI, *et al.* 2014). As superfícies de resposta obtidas são apresentadas na Figura 19.

Visualmente, nota-se distinção nas três superfícies de respostas apresentadas na Figura 19, sendo o pH vs [8-hidroxiquinolina] a superfície de máximo (Figura 19 A); pH vs tempo de centrifugação a

Figura 19. Superfície de resposta usando design Box-Benkhken para Gd, Sm, Tb e Tm extraído por DLLME empregando HR-CS ET AAS para detecção. Resultados obtidos da combinação entre amostra e padrão, denominado de resposta global ou múltipla. Em **A** resposta analítica em função da concentração da 8-hidroxiquinolina e o pH, em **B** resposta analítica em função do tempo de centrifugação e o pH, e em **C** resposta analítica em função do tempo de centrifugação e da concentração de 8-hidroxiquinolina.



superfície de cela (Figura 19 B) e [8-hidroxiquinolina] vs tempo de centrifugação a superfície fora da região experimental (Figura 19 C). Examinando as superfícies com ponto de cela e fora da região experimental, constata-se que elas são provenientes da incompatibilidade do tempo de centrifugação, sugerindo aplicação de tempos de centrifugação maiores que 10 minutos para obtenção da superfície de máximo.

Os valores críticos (ótimos) foram pH de 9,8 e concentração de 8-hidroxiquinolina de 2,9% (m/v). O valor crítico para o tempo de centrifugação foi negativo (-18 minutos) o qual obviamente não poderá ser aplicado, exigindo a interpretação visual da superfície de resposta e adoção de um tempo adequado dentro do intervalo experimental, que foi de 10 minutos. Todavia, novos experimentos foram conduzidos para contemplar maiores tempos de centrifugação, possibilitando a obtenção de valores críticos mais adequados. Os novos níveis aplicados para o tempo de centrifugação foram de 0, 10 e 20 minutos á 2500 rpm.

A nova superfície de resposta indicou tempos de centrifugação maiores que 20 minutos (valor crítico de 27 minutos), requerendo novamente um novo ensaio com campo experimental mais abrangente, o que tornaria a etapa consideravelmente morosa. Deste modo, optou-se em utilizar os resultados da primeira otimização com *design* Box-Behnken, adotando o tempo de 10 minutos como ideal para centrifugação. O comportamento observado para o tempo de centrifugação sugere duas tendências: diminuição do volume da fase orgânica e/ou maior transferência de massa para maiores tempos de centrifugação (que poderia estar associada a uma possível transferência de massa por convecção).

A diminuição do volume da fase orgânica foi constatada e após 48 horas não havia mais segregação de fases, sendo visualizada apenas a fase aquosa. O clorofórmio possui razoável solubilidade em água e alta pressão de vapor (KOKOSA, *et al.*, 2009), sendo esta última possivelmente a principal razão da diminuição do volume do agente extrator. A presença do etanol beneficia ainda mais a solubilidade do clorofórmio na fase polar, diminuindo o volume da fase apolar, conseqüentemente aumentando o valor do sinal analítico, sendo esses efeitos favorecidos para maiores tempos de centrifugação. Essas implicações corroboram com as baixas recuperações da fase orgânica obtidas na otimização preliminar.

A transferência de massa do analito da fase aquosa para orgânica está diretamente relacionada com a agitação da mistura. Embora na DLLME um curto tempo de extração seja esperado devido à

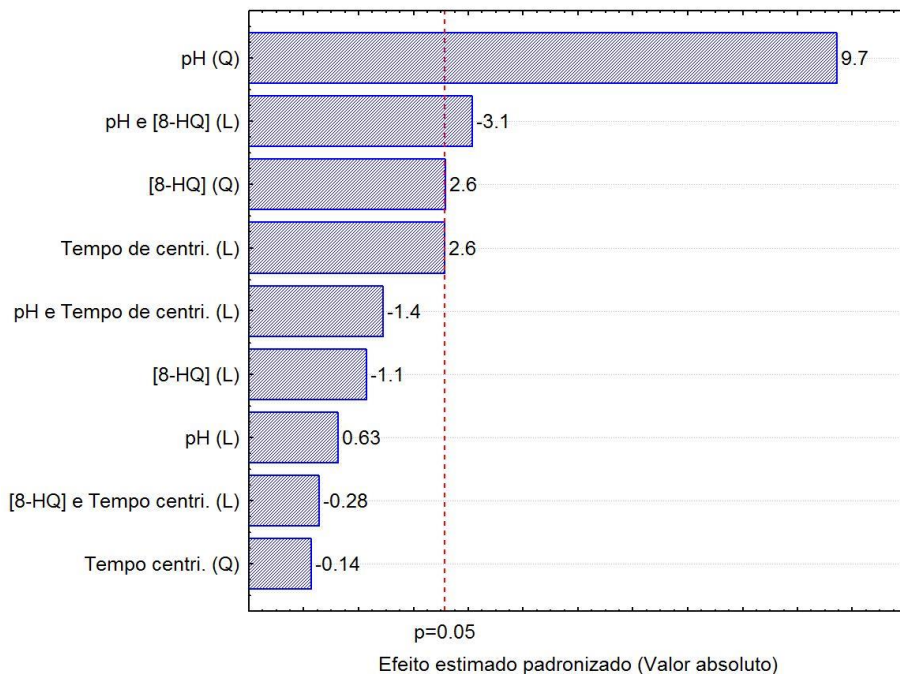
maior área de contato interfacial e a equilibração entre a extração do analito da fase aquosa para a orgânica seja rápida (KOKOSA, *et al.*, 2009), um aumento no tempo de extração é esperado para elementos que requeiram um agente quelante, principalmente complexos que possuam constantes de formação moderada/baixa (TURKEL, 2013; CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1992), sendo a formação de complexos favorecida para sistemas turbulentos, devido a maior interação entre o analito e ligante, beneficiando a extração.

Para complementar a compreensão dos resultados obtidos, o gráfico de Pareto apresentado na Figura 20, obtido com os mesmos dados que geraram a superfície de resposta com *design* Box-Behnken, pode revelar informações pertinentes ao processo da DLLME. Nota-se que todos os parâmetros avaliados são significativos para a extração, sendo pH o fator mais importante, recomendando aplicar pH maiores (efeito estimado positivo) estando de acordo com o valor crítico obtido, além de justificar as menores intensidades dos sinais para a amostra enriquecida nas curvas de pirólise e atomização (a amostra digerida estava em meio muito mais ácido do que o padrão aquoso). A concentração de 8-hidroxiquinolina e o tempo de centrifugação também apresentam efeito positivo, condizentes com os valores ótimos adotados. Além disso, a otimização revelou interação entre o pH e a 8-hidroxiquinolina, tendo um efeito estimado negativo, sugerindo que pH elevado e baixa concentração de ligante são suficientes para a extração.

A relevância do pH e interação com a 8-hidroxiquinolina possivelmente está relacionada com a complexação. Como já reportado, a 8-hidroxiquinolinha possui dois pKa's, o primeiro em 4,9 atribuído ao átomo de nitrogênio protonado do anel piridínico, e o segundo em 9,8 referente ao hidrogênio ionizável do anel fenólico (LIDE, 2009; LE BAHERS *et al.*, 2009). Em pH acima de 4,9 o nitrogênio fica desprotonado, tornando o ligante neutro, disponibilizando novamente o par de elétrons do nitrogênio, liberando um sítio de coordenação. Em pH  $\geq 9,8$  há maior tendência a perda do hidrogênio ácido do anel fenólico da 8-hidroxiquinolina, originando um ligante aniônico, que representa a forma mais eficientemente coordenável com íons metálicos.

Os elementos terras raras são ácidos duros de Pearson, portanto coordenáveis com bases duras com alta eletronegatividade, como aquelas contendo oxigênio como átomo doador (COTTON, 2006). Além disso, devido à baixa participação dos orbitais 4f, as ligações possuem predominantemente caráter iônico com alta labilidade, justificando a interação preferencial da 8-hidroxiquinolina em sua forma aniônica.

Figura 20. Gráfico de Pareto proveniente da otimização dos parâmetros da DLLME, monitorando Gd, Sm, Tb e Tm simultaneamente, empregando HR-CS ET AAS para detecção. Resultados obtidos da combinação entre amostra e padrão, denominado de resposta global.



Os elementos terras raras são ácidos duros de Pearson, portanto coordenáveis com bases duras com alta eletronegatividade, como aquelas contendo oxigênio como átomo doador (COTTON, 2006). Além disso, devido à baixa participação dos orbitais 4f, as ligações possuem predominantemente caráter iônico com alta labilidade, justificando a interação preferencial da 8-hidroxiquinolina em sua forma aniônica.

O efeito positivo na concentração da 8-hidroxiquinolina, confirma a necessidade da presença do ligante, sendo que a concentração 2,9% equivale a  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , estando coerente com as concentrações reportadas por outros autores que empregaram a DLLME com 8-hidroxiquinolina para extração de metais (FARAJZADEH, *et al.*, 2008, 2009; CHAMSAZ, *et al.*, 2013; ARAIN, *et al.*, 2015, 2016). Lantanídeos com a 8-hidroxiquinolina podem gerar vários tipos de complexos, com razões sempre maiores de ligante, sendo os principais tris (razão de 1:3 metal-ligante), tetrakis (razão de 1:4 metal-ligante) e

trimétrico (razão de 3:9 metal-ligante) (RUGGERI, *et al.*, 2008), os quais auxiliam na interpretação da concentração requerida do ligante.

### 5.3.6 Parâmetros de mérito e aplicação analítica

Os parâmetros numéricos do desempenho analítico para o método proposto são apresentados na Tabela 12. A metodologia apresentou coeficientes de correlação superiores a 0,99, limites de detecção a partir de 0,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  e fator de melhoramento de até 38 vezes. O fator de melhoramento (enriquecimento) foi calculado pela razão da inclinação da curva de calibração submetida a DLLME (com pré-concentração) pela inclinação da curva de calibração aquosa (sem pré-concentração) (ANTHEIDIS, *et al.*, 2003; BAHAR, *et al.*, 2012; WANG, *et al.*; 2012). A faixa de trabalho foi de 0,025 a 2  $\text{mg L}^{-1}$ , requerendo concentrações superiores às comumente utilizadas em ET AAS, devido às particularidades já descritas para estes elementos.

Tabela 12. Parâmetros de mérito obtidos para Gd, Sm, Tb and Tm por DLLME utilizando HR-CS ET AAS como ferramenta de detecção.

Parâmetros	Gd	Sm	Tb	Tm
<b>Coefficiente de correlação</b>	0,992	0,991	0,994	0,994
<b>Massa característica (pg)</b>	150	100	480	73
<b>Limite de detecção (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	0,1	0,2	2	0,3
<b>Limite de quantificação (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	0,4	0,6	6	0,9
<b>Fator de enriquecimento</b>	36	37	33	38

As linhas analíticas selecionadas (secundárias) também contribuem para a baixa sensibilidade; entretanto, a pré-concentração tende a atenuar esse efeito. O trabalho de Sen Gupta (1981) é tido como referência para a determinação de elementos terras raras por ET AAS. Nele, o autor descreve a sensibilidade por meio da massa característica, obtendo 2,7 ng para Gd, 0,21 ng para Sm, 0,7 ng para Tb e 3,0 pg para Tm. Mesmo com o uso de linhas secundárias, massas características inferiores aos reportados por Sen Gupta foram obtidas, com exceção do Tm, realçando a importância da DLLME em propiciar aumento de sensibilidade.

Como aplicação analítica, três amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica foram analisadas. Devido à ausência de materiais de referência certificados para catalisadores gastos e mesmo outros materiais de composição similar (zeólitas e rochas, por exemplo), em geral, possuem concentrações significativamente baixas destes elementos (requerendo quantidades elevadas de amostra para quantificação), optou-se em verificar a exatidão usando uma técnica analítica alternativa. As amostras digeridas foram, desta forma, analisadas diretamente por ICP-MS com introdução por nebulização pneumática. Os resultados oriundos da quantificação de Gd, Sm, Tb e Tm nos catalisadores usando HR-CS AAS (com pré-concentração) e ICP-MS (análise direta, sem pré-concentração) são apresentadas na Tabela 13.

Nota-se que Gd e Sm exibem resultados similares entre ambas as técnicas utilizadas, aferindo adequada exatidão para esses dois analitos. Túlio possui baixa concentração nas amostras e, mesmo aplicando o método de pré-concentração, os valores foram inferiores ao limite de quantificação (usando o HR-CS AAS). Dentre os quatro elementos monitorados, Tb foi o único a apresentar resultados significativamente distintos entre as duas técnicas analíticas selecionadas, revelando diferenças de até 40 vezes nas concentrações, ainda que com boa precisão.

Devido a discrepância nos valores para Tb pelos dois métodos independentes, sugere-se que esse efeito seja oriundo da matriz, uma vez que grande quantidade da amostra digerida foi utilizada (amostra foi apenas duas vezes diluída, para ser extraída e analisada por HR-CS AAS), a qual poderia exercer efeitos mais significativos para Tb em comparação com os demais analitos. Além disso, a grande quantidade de amostra, associada ao pH alcalino e presença da 8-hidroxiquinolina propiciaram a geração de um sistema visivelmente trifásico, composto da fase polar (parte superior), precipitados (intermediário) e fase apolar (parte inferior). Com o objetivo de verificar se a quantidade da matriz poderia interferir nas extrações, dois fatores de diluição da amostra digerida (duas e vinte vezes) foram avaliados. O aspecto das amostras diluídas antes e após as extrações são expostas na Figura 21.

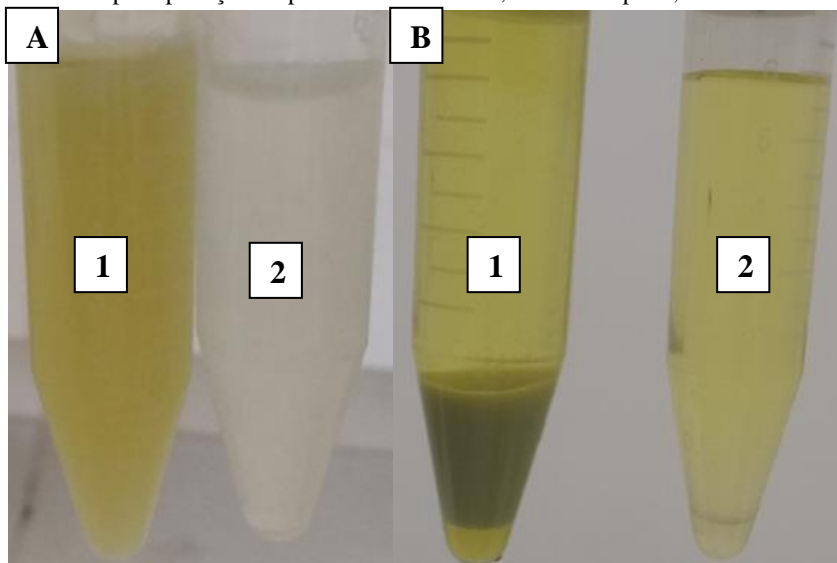
Em razão da baixa concentração dos analitos nos catalisadores, principalmente para Tm, as duas diluições descritas foram avaliadas em testes de adição e recuperação. Deste modo, além de verificar se a quantidade da matriz iria influenciar os resultados, seria avaliada a

Tabela 13. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para amostras de catalisadores gastos usados na indústria petroquímica para quantificação de Gd, Sm, Tb e Tm empregando HR-CS AAS e ICP-MS para detecção. Determinação usando HR-CS AAS com atomização eletrotérmica implicou na aplicação da DLLME (pré-concentração). Determinação usando ICP-MS empregando nebulizador pneumático foi realizada de maneira direta (sem pré-concentração).

ANALITOS	CATALISADOR 1		CATALISADOR 2		CATALISADOR 3	
	HR-CS AAS	ICP-MS	HR-CS AAS	ICP-MS	HR-CS AAS	ICP-MS
<i>Gd</i>	$8,4 \pm 0,6$	$8,7 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,4$	$8,1 \pm 0,9$	$8,0 \pm 4,6$	$7,8 \pm 0,6$
<i>Sm</i>	$3,3 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,1$
<i>Tb</i>	$18 \pm 1$	$0,71 \pm 0,07$	$33 \pm 3$	$0,74 \pm 0,04$	$33 \pm 4$	$0,80 \pm 0,03$
<i>Tm</i>	< LOQ	$0,12 \pm 0,01$	< LOQ	$0,12 \pm 0,01$	< LOQ	$0,17 \pm 0,06$



Figura 21. Aspecto observado para amostra digerida de catalisador gasto. Em **A**, amostras diluídas duas (1) e vinte (2) vezes, respectivamente. Em **B**, as mesmas amostras após aplicação do processo da DLLME, ambos em pH 9,8.



eficiência de recuperação para concentrações mais elevadas dos analitos. Visto que os catalisadores possuem composição similar e valores similares de concentração para os analitos são esperados, deste modo, apenas dois catalisadores foram analisados (com teste de adição e recuperação) e os percentuais correspondentes de recuperação são apresentados na Tabela 14.

É notório que a quantidade da amostra digerida utilizada para extração influencia nas recuperações, sugerindo que a presença da matriz possa dificultar a extração. Gadolínio e samário são os analitos com maior detrimento nas recuperações para as amostras duas vezes diluídas, revelando resultados mais favoráveis quando a diluição é de vinte vezes. Este comportamento para a amostra com menor diluição se deve, possivelmente, às maiores concentrações destes dois analitos nos catalisadores, aliada às constantes de solubilidade dos hidróxidos dos lantanídeos (BROWN, *et al.*, 2016), que são baixas, ocasionando perdas mais significativas para esses dois analitos, sancionando as porcentagens de recuperação, que foram em geral, inferiores ao valor esperado.

Embora menores fatores de diluição prejudiquem a exatidão e a precisão, na maior parte dos casos, as recuperações obtidas para

as amostras diluídas duas vezes está em conformidade com o intervalo estimado como aceitável, o que sugere que a presença da matriz não compromete a extração. Para Tb e Tm, as recuperações em ambas diluições propostas são superiores a 80% e particularmente para o Tm, os testes de recuperação atestam a exatidão para a metodologia proposta.

Tabela 14. Recuperações, em %, obtidas para Gd, Sm, Tb e Tm, extraídos por DLLME usando  $\text{CHCl}_3$  como solvente extrator e 8-HQ como complexante, em dois catalisadores gastos empregando HR-CS ET AAS para quantificação. As amostras analisadas foram previamente submetidas a duas diluições distintas (duas e vinte vezes) para verificação do efeito da matriz sob a extração.

ANALITOS	CATALISADOR 2		CATALISADOR 3	
	2 x diluída	20 x diluída	2 x diluída	20 x diluída
<b>Gd</b>	65,5 ± 29,9	84,7 ± 1,8	93,0 ± 21,2	80,4 ± 2,9
<b>Sm</b>	70,7 ± 13,8	100,6 ± 2,4	54,6 ± 4,4	94,5 ± 5,5
<b>Tb</b>	84,7 ± 3,1	84,2 ± 1,6	104,9 ± 4,8	90,6 ± 5,8
<b>Tm</b>	83,6 ± 3,7	100,6 ± 2,4	80,4 ± 9,7	97,0 ± 5,2

Mesmo que a exatidão tenha sido verificada pelo ensaio de recuperação para Tb, as diferenças nas quantificações por HR-CS AAS e ICP-MS devem ser consideradas, requerendo estudos adicionais para melhor compreensão e constatação de quais resultados representam efetivamente a quantidade deste analito nas amostras. Neste sentido, a calibração por adição de padrão poderia fornecer informações adicionais e relevantes para a quantificação dos analitos nos catalisadores, além desta técnica compensar o efeito da matriz e possibilitar a obtenção de resultados tidos como “verdadeiros” (BUTCHER, *et al.*, 1998).

Para melhor explanação dos resultados, a determinação por adição de padrão, com aplicação da DLLME, foi comparada com as demais quantificações já realizadas para a amostra de catalisador gasto. A Tabela 15 expõem os resultados obtidos para o catalisador 2.

Nota-se que os resultados obtidos para a quantificação por adição de padrão para o catalisador 2, são condizentes com os resultados previamente obtidos pelos métodos comparativos, aferindo adequada exatidão para a exatidão para a metodologia proposta. A exceção é, novamente, Tb, já que os resultados obtidos por HR-CS AAS são divergentes dos obtidos por ICP-MS, requerendo ensaios adicionais e complementares para melhor compreensão do comportamento deste

Tabela 15. Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , obtidos para quantificação de Gd, Sm, Tb e Tm no catalisador 2 empregando ICP-MS com nebulizador pneumático, ETV-ICP-MS e HR-CS ET AAS (com curva de calibração externa e por adição de padrão. Apenas o resultado para ICP-MS usando nebulizador pneumático foi obtido sem aplicação da DLLME (análise direta da amostra digerida).

ANALITOS	CATALISADOR 2			
	<i>ICP-MS (Nebulizador)</i>	<i>ETV-ICP-MS</i>	<i>HR-CS ET AAS (Calibração externa)</i>	<i>HR-CS ET AAS (Adição de padrão)</i>
<i>Gd</i>	$8,1 \pm 0,9$	$7,1 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,4$	6,8
<i>Sm</i>	$4,3 \pm 0,5$	Não analisado	$3,7 \pm 0,1$	4,5
<i>Tb</i>	$0,74 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,05$	$33 \pm 3$	140
<i>Tm</i>	$0,12 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,05$	$< 0,9$	$< 0,9$

analito nestas amostras. A exceção é, novamente, Tb, já que os resultados obtidos por HR-CS AAS são divergentes dos obtidos por ICP-MS, requerendo ensaios adicionais e complementares para melhor compreensão do comportamento deste analito nestas amostras. Uma das hipóteses é que o pH do meio e alguns componentes adicionais possa estar influenciando significativamente os resultados para esse elemento, visto que as análises empregando o ICP-MS com nebulizador pneumático, as amostras foram analisadas diretamente sem qualquer ajuste de pH (portanto em meio ácido), já as análises por ETV-ICP-MS o meio foi tamponado com  $H_3BO_3$ , KCl e NaOH, e por fim as análises usando HR-CS ET AAS o pH foi ajustado com adição apenas de NaOH.

### 5.3.7 Conclusões

Pela primeira vez foi descrita a determinação simultânea de Gd, Sm, Tb e Tm por HR-CS ET AAS. A aplicação da DLLME atenuou a baixa sensibilidade inerente à determinação de REEs por AAS, resultando em fatores de enriquecimento superiores a 30 vezes. A análise multivariada revelou que o pH é o fator mais significativo na DLLME, além de haver interação com a 8-hidroxiquinolina, auxiliando nas interpretações do sistema químico estudado. O método apresentou as menores massas características já reportadas para análise de REEs por ET AAS, para três dos quatro analitos monitorados, mesmo selecionando linhas secundárias. Aplicações analíticas foram conduzidas para amostras de catalisadores utilizados no craqueamento catalítico fluidizado no refino do petróleo, exibindo excelentes desempenhos para Gd, Tm e Sm, revelando resultados concordantes entre ICP-MS (usando ETV e nebulizador pneumático) e HR-CS ET AAS (usando calibração externa e por adição de padrão). Testes de adição e recuperação também foram realizados para os quatro elementos, demonstrando que a presença da matriz diminui a precisão e exatidão nas medidas, principalmente para os analitos em maiores concentrações nas amostras. Embora as recuperações tenham se mostrado adequadas para Tb, foram observadas diferenças significativas entre as determinações para os diferentes métodos, fato ainda não compreendido e que exigirá investigações complementares.

## 5.4 DETERMINAÇÃO DE ITÉRBIO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA UTILIZANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

### 5.4.1 Justificativa

Minerais e rochas estão inseridas no cotidiano de diversas maneiras, e muitos países, em suas políticas nacionais e internacionais, são baseadas na procura e oferta de seus minerais (ALEXANDER, 2009). Rochas são matérias-primas importantes para a fabricação de muitos componentes (SMITH, 1999) e a sua composição mineralógica irá definir a sua empregabilidade. Dentre os vários elementos que a compõem, os elementos terras raras (REEs) ganharam interesse econômico, público e principalmente científico nos últimos anos (ZEPF, 2013), devido a ampla difusão na vida moderna e extensa utilização nos mais diversos setores indústrias. Dentre os 17 elementos que compõem os REEs, itérbio possui significativa importância principalmente nas indústrias automotiva, metalúrgica e produção de fósforo. Além disso, frequentemente este elemento é empregado como agente dopante, beneficiando algumas propriedades físicas em ligas utilizadas em tratamentos odontológicos; aumentando a resistência de ligas de aço; prolongando o tempo de vida de lasers no estado sólido e maximizando o diâmetro dos campos amplificadores utilizados em fibras ópticas (GANJALI, *et al.*, 2016).

Há limitados registros da determinação de elementos terra raras por AAS na literatura (GANJALI, 2016), e as últimas propostas para determinação de Yb por ET AAS foram descritas por Lima *et al.* há cerca de 20 anos. Em seu primeiro trabalho (LIMA, *et al.*, 1997), os autores reportaram prejuízo no perfil do sinal transiente para itérbio quando na presença de silício ou alumínio. No segundo (LIMA, *et al.*, 1998), os autores utilizaram filamento de tungstênio para melhorar a eficiência de atomização e supressores orgânicos (complexantes) para corrigir efeitos da matriz; contudo, as melhores recuperações foram de aproximadamente 70%, na presença de 1-(2-hidroxi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sulfanoato de sódio (calcon).

Deste modo, esta seção descreve o primeiro método para a determinação de Yb em matrizes geológicas ricas em sílica e alumínio,

utilizando a DLLME para pré-concentração e empregando a HR-CS ET AAS para detecção.

#### 5.4.2 Curvas de pirólise e atomização

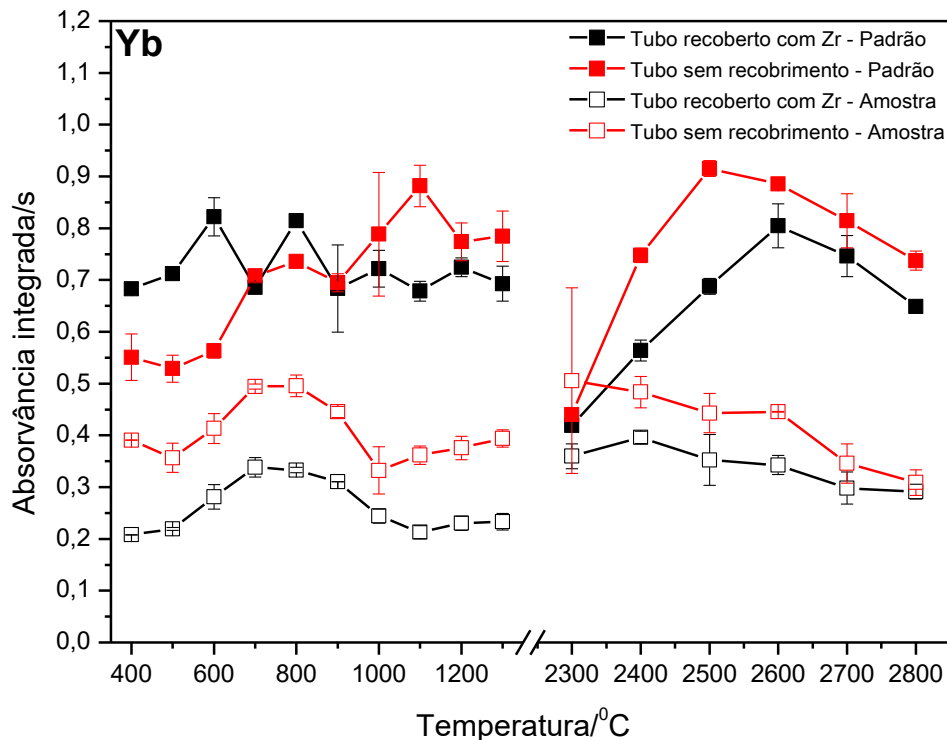
A fim de superar as dificuldades associadas à determinação de REEs por ET AAS, a proposta mais viável apresentada na literatura consiste na utilização de atomizadores metálicos (inteiramente ou a superfície recoberta com uma folha metálica), facilitando a atomização de elementos dificilmente atomizados a partir da superfície do grafite (VOLYNSKY, 1998). Contudo, esses tubos foram construídos para fins acadêmicos, não estando disponíveis comercialmente.

Modificadores químicos permanentes (VOLYNSKY, 2003) podem ser uma alternativa e, neste caso, o seu uso tem como objetivo primordial a diminuição da interação do analito com o carbono, além de selar imperfeições da estrutura do grafite, evitando migração dos analitos para os interstícios do tubo, o que também comprometeria a eficiência de atomização (ELOI *et al.*, 1997). Zircônio reduzido a partir do cloreto de zirconila, foi estudado como modificador permanente, devido ao seu sucesso na determinação de vários elementos que requeiram alta temperatura de atomização (FLORES, *et al.*, 2004), incluindo Ga (KHAMMAS, *et al.*, 2001), Cr (PEREIRA, *et al.*, 2006) e Al, este último, por HR-CS ET AAS (CASTILHO, *et al.*, 2015).

Tubos de grafite sem plataforma podem ser alternativa interessante para a determinação de Yb, pois a temperatura da parede do tubo é sempre superior à da plataforma (CURTIUS, 1991), permitindo o uso de temperaturas relativamente menores de atomização. Sen Gupta (1993) observou que itérbio poderia ser atomizado diretamente a partir da parede do tubo, sugerindo que este elemento não formaria carbetos estáveis.

O comportamento térmico de Yb extraído a partir de um padrão aquoso e da amostra TDB-1 digerida, ambos submetidos à DLLME, foi avaliado e os resultados estão representados na Figura 22. Observa-se, na Figura 22, que o Yb extraído a partir da amostra possui comportamento térmico similar, tanto na etapa de pirólise como na atomização, em ambos condicionamentos avaliados (com e sem modificador), apresentando sutil melhora na estabilidade térmica com o uso do modificador Zr. Para o padrão, apenas nas curvas de atomização os comportamentos entre os condicionamentos foram similares. Nas curvas de pirólise, o emprego de Zr promoveu maior estabilidade

Figura 22. Curvas de pirólise e atomização obtidas para Yb usando HR-CS ET AAS em tubo de grafite sem plataforma de L'vov, com e sem a presença do modificador químico Zr, sob a forma permanente (500  $\mu\text{g}$  depositados). Comportamento para a solução padrão e amostra (TDB-1 digerida) ambas nas concentrações de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, extraídas com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina por meio de uma extração líquido-líquido convencional. Temperatura de pirólise fixada em 800  $^{\circ}\text{C}$  e de atomização em 2600  $^{\circ}\text{C}$ .



térmica. Além disso, nota-se que o modificador permanente beneficiou a precisão nas medidas, atenuando possíveis oscilações ocasionadas pela ausência da plataforma.

Os espectros de absorção resolvido no tempo, para a amostra e para o padrão, são apresentados na Figura 23, revelando que as condições térmicas foram cineticamente favoráveis, sem evidência de efeito de memória. Para a amostra, na Figura 23 B, é possível observar a presença do titânio que possui uma linha secundária em 398,988 nm, a qual poderia comprometer a análise caso estivesse utilizando um espectrômetro convencional equipado com um monocromador de baixa ou média resolução. Tubo de grafite sem plataforma recoberto com 500 µg de zircônio tendo temperatura de pirólise de 800 °C e temperatura de atomização de 2600 °C foram selecionadas como condições térmicas de compromisso, entre o padrão e amostra, para quantificação de Yb por HR-CS ET AAS.

### **5.4.3 Estudo dos parâmetros da DLLME utilizando otimização multivariada**

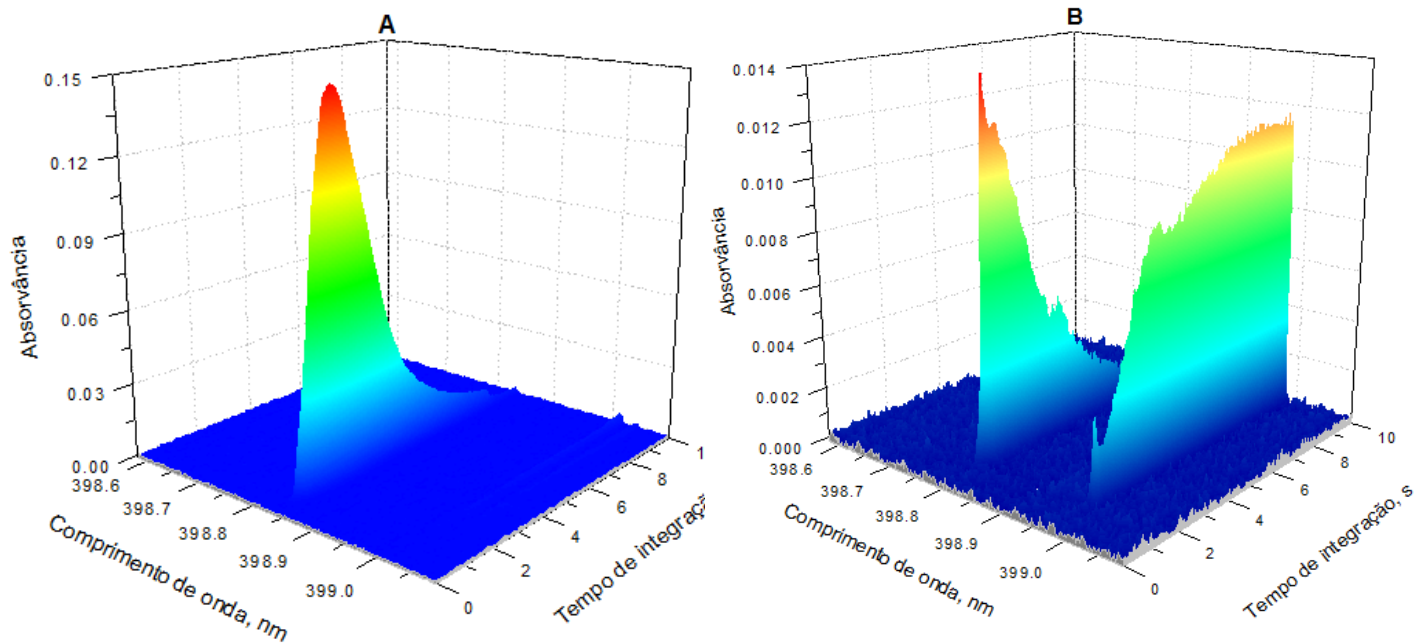
Devido à extensa quantidade de fatores que possam influenciar na DLLME, inicialmente foi proposta a análise multivariada com *design* de rastreamento. Assim, quatro fatores foram estudados (pH, concentração de complexante, proporção entre o volume do agente extrator e dispersor, e tempo de centrifugação) em três níveis (pH de 5,0, 7,0 e 9,0; concentração de complexante de 0,0 1,0 e 2,0% (m/v); proporção entre agente extrator e dispersor de 100/900, 150/850; 200/800 µL e tempo de centrifugação de 0, 2 e 5 minutos), contendo um único ponto central, o qual foi realizado em triplicata, totalizando 19 experimentos.

Os resultados por meio das superfícies de resposta (Anexo 5), revelam as seguintes tendências: aplicação de tempos de centrifugação e concentração de complexante maiores, menores proporções entre agente extrator e dispersor, e pHs levemente acidificados. Conforme discussão conduzida nos capítulos anteriores, a razão entre o volume do agente extrator e dispersor foi mantida em 100/900 µL (CHCl<sub>3</sub>/etanol).

Após estimar as regiões ideais da extração, deseja-se encontrar os valores ótimos de cada fator, para promover a máxima eficiência na pré-concentração. Com esse objetivo, foi adotada a otimização multivariada com *design* Box-Behnken. Nesta otimização, foram avaliados três fatores (pH, concentração do ligante e tempo de centrifugação) em três níveis (pH em 4,0, 5,0 e 6,0; concentração de 8-



Figura 23. Espectros de absorção resolvido no tempo para solução padrão de Yb (A) e amostra digerida (B) ambas submetidas à DLLME, empregando HR CS ET AAS como ferramenta de detecção.



hidroxiquinolina de 1,0, 2,0 e 3,0% (m/v) e tempo de centrifugação de 0, 5 e 10 minutos, contendo um único ponto central, o qual foi realizado em triplicata, totalizando 15 experimentos

As superfícies de respostas contribuem para localização das regiões ótimas estudadas, direcionado a metodologia para a obtenção das melhores condições da extração. Embora as superfícies de respostas para a amostra e padrão sejam similares, uma condição de compromisso deve ser adotada a fim de encontrar condições satisfatórias para ambas, beneficiando a performance na quantificação. Com esse objetivo, foi proposta a realização da otimização de resposta múltipla ou resposta global (FERREIRA, *et al.*, 2008), na qual os valores da amostra e do padrão são normalizados (divididos pelo maior valor na série e somados), revelando condições mais concordantes para a análise. A Figura 24 apresenta os resultados dessa otimização *via* superfície de resposta com *design* Box-Behnken. Além de observar que o campo experimental foi satisfatoriamente contemplado em todos os experimentos, o qual pode ser evidenciado pelas regiões de máximo obtidos nas superfícies de respostas, é possível também encontrar os valores críticos (ótimos) de cada fator estudado. Para o pH, o valor crítico foi de 5,0; a concentração de 8-hidroxiquinolina foi de 1,9% (m/v) e o tempo de centrifugação foi de 8 minutos.

Os gráficos de Pareto também são apresentados para auxiliar na interpretação da relevância dos fatores estudados, indicando quais fatores, isolados ou combinados, são estatisticamente significativos no processo da microextração. A Figura 25 exibe os gráficos de Pareto obtidos para padrão (A) e amostra (B) (usando os mesmos dados que geraram a superfície de resposta com *design* Box-Behnken). Nota-se que o pH e o tempo de centrifugação são os fatores mais importantes. A concentração de 8-hidroxiquinolina mostrou-se significativa para a amostra e há interação entre o pH com a 8-hidroxiquinolina para o padrão.

Os resultados apresentados sugerem que tempos de centrifugações e pH em regiões positivas do campo experimental devam ser utilizados. A interação observada entre o pH e 8-hidroxiquinolina apenas para o padrão possivelmente esteja relacionada à maior disponibilidade do Yb para coordenação com o ligante, em comparação com a amostra, não havendo outros elementos competindo pelo agente complexante em diferentes pHs, demonstrando as condições mais otimistas de uma extração. Todavia, para a amostra, maiores concentrações de 8-hidroxiquinolina são recomendadas,

Figura 24. Superfície de resposta usando design Box-Behnken monitorando o Yb extraído por DLLME, empregando HR-CS ET AAS para detecção. Resultados obtidos da combinação entre amostra e padrão, denominado de resposta global ou múltipla.

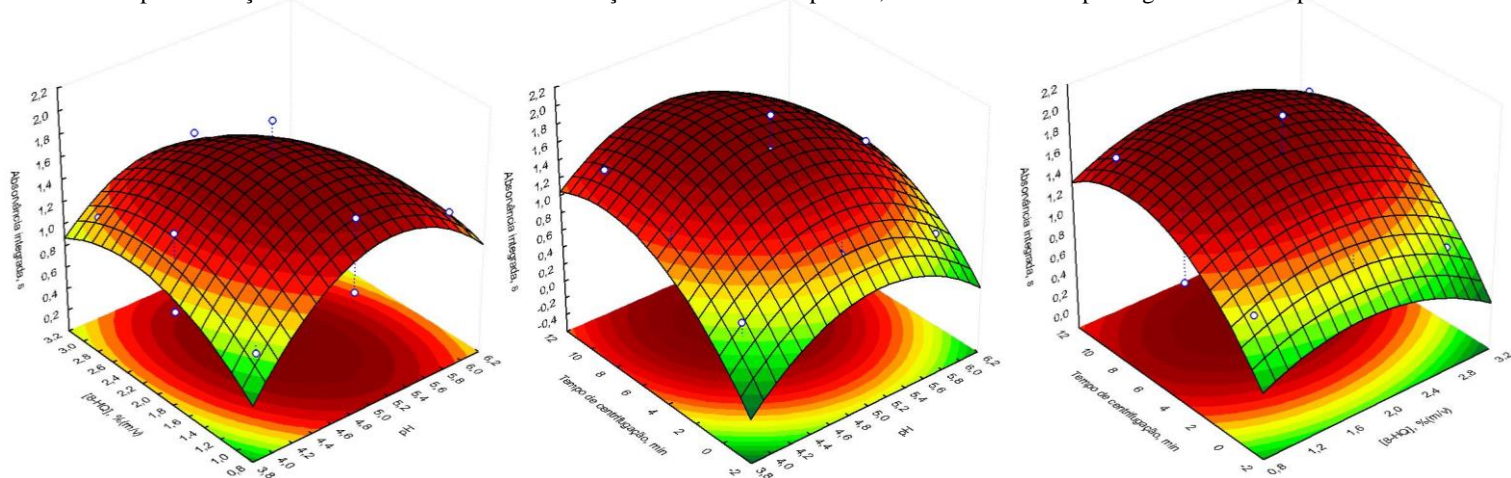
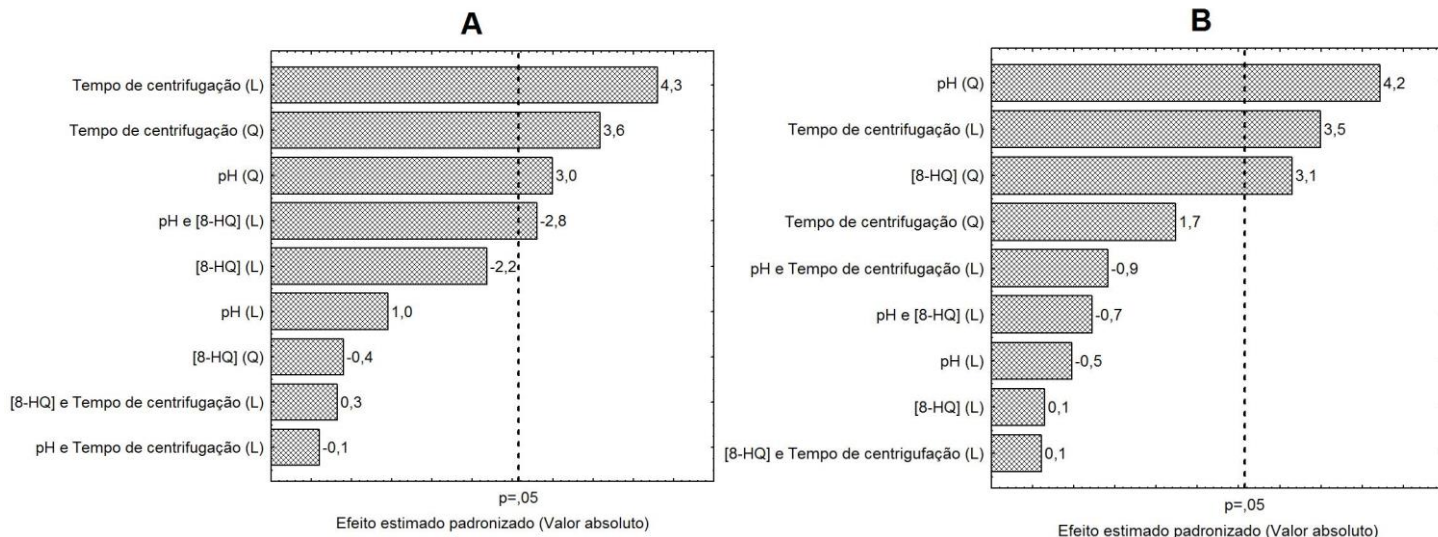


Figura 25. Gráfico de Pareto para pH, tempo de centrifugação e concentração de 8-hidroxiquinolina otimizados na DLLME para Yb, utilizando HR-CS ET AAS para detecção. Em **A** resultados para padrão e em **B** para amostra.



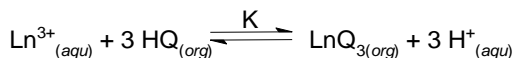
presumivelmente devido a maior quantidade de elementos presentes que interajam com a 8-hidroxiquinolina, competindo com o Yb, diminuindo a quantidade de complexos do Yb que possam ser extraídos.

CZAKIS-SULIKOWSKA *et al.* investigaram diversos parâmetros relacionados à extração de lantanídeos provenientes de misturas água-álcool, empregando clorofórmio como solvente extrator e 8-hidroxiquinolina como complexante, sendo um sistema químico similar ao do presente trabalho. Itérbio provenientes da mistura água-etanol, também foi estudado pelos autores (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1995), reportando que esta mistura requer pH menor para extração, em comparação a solução aquosa, apresentando máxima eficiência de extração em pH = 5,6 para solução aquosa e pH = 5,0 para mistura água-etanol, ambos extraídos com clorofórmio e 8-hidroxiquinolina. Idêntico sistema também foi estudado para a extração de Pr e Gd obtendo análogos comportamentos (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1993<sup>a</sup>) sugerindo a existência de efeitos sinérgicos.

Os autores sugerem que o efeito sinérgico é devido à solvatação do complexo pelo etanol na fase orgânica, gerando o composto  $\text{Yb}(\text{Q})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , no qual Q representa a 8-hidroxiquinolina na forma aniônica, sendo observado comportamento similares para outros lantanídeos empregando a mistura água-metanol (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1992<sup>a,b</sup>; 1993<sup>b</sup>). De Jong *et al.* (DE JONG, *et al.*, 2005) apresentaram um diagrama de distribuição de espécies para alguns lantanídeos (Ln) com a 8-hidroxiquinolina (HQ), revelando que algumas espécies de  $\text{LnQ}_3$  surgem a partir de pH 4,0 tendo porcentagem máxima próximo ao pH 5,0.

Antagonicamente esses resultados não correspondem ao pKa da espécie aniônica da 8-HQ, sugerindo que o pH para a extração pode não estar relacionado apenas ao pKa do ligante, sendo esse efeito de maior notoriedade para alguns lantanídeos. Esta diminuição ao valor do pH esperado pode ser proveniente da própria acidez dos lantanídeos, visto que eles são ácidos duros de Person.

O equilíbrio de extração de lantanídeos iônicos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) provenientes de uma solução aquosa para uma solução orgânica usando a 8-hidroxiquinolina pode ser representada como:



Onde os subscritos (*aq*) representa a fase aquosa e o subscrito (*org*) representa a fase orgânica e o símbolo K representa a constante de

equilíbrio da extração. O coeficiente de partição (D) para a 8-hidroxiquinolina em água é muito pequeno, e apenas a fase orgânica é considerada, sendo sua relação com a concentração de 8-hidroxiquinolina expressa por (ATANASSOVA, *et al.*, 2008):

$$\text{Log D} = \text{Log K} + 3 \text{ pH} + 3 [\text{HQ}]$$

Assim, nota-se que a extração do metal é dependente da concentração da 8-hidroxiquinolina, quanto maior a sua concentração, maior será coeficiente de partição, e a extração será deslocada para pH ácidos, sendo especialmente vantajosa para metais que são rapidamente hidrolisados (STARY, 1964). CZAKIS-SULIKOWSKA *et al.* também apresenta a eficiência de extração em função do pH, revelando que em pH superiores a 7,0 há diminuição na porcentagem de extração devido ao aumento no processo da hidrólise dos lantanídeos (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1992<sup>b</sup>).

Embora as constantes de extração sejam maiores para meios orgânicos em comparação ao meio aquoso (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1995), o valor de K para  $\text{Yb}^{3+}$  é baixo (STARY, 1978), reforçando a necessidade do emprego de maiores quantidades de complexante para efetiva extração do complexo. FAVRE-REGUILLON *et al.* indicam proporções elevadas de 8-hidroxiquinolina para efetiva complexação dos lantanídeos, usando também clorofórmio como agente extrator (FAVRE-REGUILLON, *et al.*, 2011).

A significância do tempo de centrifugação está relacionada com a agitação da mistura, favorecendo a transferência de massa do analito da fase aquosa para a orgânica, além de beneficiar a separação das fases. Embora na DLLME um curto tempo de extração seja esperado devido à maior área de contato interfacial e a equilíbrio entre a extração do analito da fase aquosa para a orgânica seja rápida, um aumento no tempo de extração é esperado para analitos com alta massa molar, devido aos menores coeficientes de difusão (KOKOSA, *et al.*, 2009). Mesmo o analito requerendo um agente quelante para extração (massa molar do complexo é de  $318,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) (LIDE, 2009), acarretando em maior tempo de equilíbrio, e consequentemente para máxima eficiência na extração, o tempo obtido de 8 minutos está condizente com os valores típicos para a DLLME que estão entre 2 a 20 minutos (KOKOSA, *et al.*, 2009).

#### 5.4.4 Parâmetros de mérito e aplicação analítica

A Tabela 16 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para o método proposto. O método apresentou bom coeficiente de correlação linear (superior à 0,99), baixos limites de detecção e quantificação (na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ ) e apreciável fator de enriquecimento (28 vezes). O fator de enriquecimento foi calculado pela razão entre as inclinações obtidas para a curva de calibração com soluções submetidas à pré-concentração (por DLLME) e para a curva de calibração sem pré-concentração (curva de calibração com soluções aquosas) (ANTHEIDIS, *et al.*, 2003; BAHAR, *et al.*, 2012; WANG, *et al.*; 2012).

Tabela 16. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Yb utilizando DLLME aliada à HR-CS ET AAS.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
<i>Faixa de calibração</i>	0,05 à 0,5 $\text{ug L}^{-1}$
<i>Coefficiente de correlação</i>	0,9987
<i>Limite de detecção</i>	2 $\text{ng g}^{-1}$
<i>Limite de quantificação</i>	7 $\text{ng g}^{-1}$
<i>Fator de enriquecimento</i>	28

Lima *et al.*, (1997) compararam os métodos já desenvolvidos para determinação de Yb por ET AAS. Mesmo após 20 anos, poucas inovações têm sido apresentadas na literatura. Na publicação, os autores informam que a menor massa característica encontrada para Yb foi de 1 pg, obtida por Sen Gupta (1981). A Tabela 17 compara os resultados obtidos neste trabalho com os de Sen Gupta e Lima *et al.*

Neste trabalho, a massa característica apresentada é 10 vezes inferior ao menor valor já reportado na literatura por ET AAS para Yb, demonstrando a eficiência da pré-concentração. Além disso, os limites de detecção obtidos são menores ou comparáveis aos das principais técnicas espectrométricas utilizadas para a determinação de elementos terras raras em rochas e minerais (ZAWISZA, *et al.*, 2011).

Para verificação da exatidão, três amostras de referência certificada de origem geológica foram selecionadas, e os resultados são apresentados na Tabela 18, demonstrando concordância com os valores previstos. Como aplicação analítica, duas amostras de rocha granítica e de diabásio coletadas na praia ao sul da cidade de Florianópolis foram analisadas. Estas amostras foram trituradas e posteriormente digeridas de maneira análoga ao procedimento das amostras certificadas.

Embora a matriz seja similar entre as amostras certificadas e as

Tabela 17. Algumas determinações propostas para determinação de Yb por ET AAS.

<b>Autores</b>	<b>Amostra</b>	<b>Atomizador</b>	<b>Temperatura de atomização (°C)</b>	<b>Tempo de medição (s)</b>	<b>Massa característica (pg)</b>	<b>Data</b>
<i>Sen Gupta</i>	Rochas	Grafite pirolítico	2500	5	1	1981
<i>Lima et al.</i>	Fezes de	Grafite pirolítico	2300	5	3	1997
	animais	com plataforma				
<i>Lima et al.</i>	Fezes de	Filamento de	2400	1	7	1998
	animais	tungstênio				
<i>Neste trabalho</i>	Rochas	Grafite pirolítico tratado com Zr	2600	10	0,1	2016



rochas coletadas na praia ao sul de Florianópolis, afim de checar a exatidão dos resultados para as rochas de Florianópolis, um método de quantificação alternativo foi utilizado. Neste caso, o ICP-MS empregando nebulizador pneumático como sistema de introdução de amostra foi a ferramenta analítica selecionada. Para o ICP-MS, as amostras de rochas digeridas foram analisadas diretamente (sem aplicação da DLLME) e os resultados da quantificação de Yb nessas amostras para os dois métodos (HR-CS AAS com pré-concentração e ICP-MS sem pré-concentração) são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 18. Resultados obtidos e previstos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Yb presente nas amostras geológicas de materiais de referência certificado usando HR-CS ET AAS como ferramenta analítica de detecção. A DLLME foi aplicada nas amostras digeridas para a extração do analito.

<b>Amostra certificada</b>	<b>Valores obtidos (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valores previstos (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
<b><i>TDB-1 (Rocha diabásio)</i></b>	3,1 ± 1,5	3,4 ± 0,4
<b><i>WGB-1 (Rocha gabro)</i></b>	1,41 ± 0,36	1,42 ± 0,18
<b><i>JG-2 (Granito)</i></b>	7,74 ± 2,15	6,85 ± 2,15

Tabela 19. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Yb presente nas amostras geológicas (rocha diabásio e granito) coletadas na praia ao sul de Florianópolis. A determinação por HR-CS ET AAS foi conduzida para o analito extraído por DLLME (com pré-concentração) das amostras digeridas. Para o método comparativo, as amostras digeridas foram analisadas diretamente (sem pré-concentração) por ICP-MS usando nebulizador pneumático.

<b>Amostra</b>	<b>HR-CS ET AAS</b>	<b>ICP-MS (nebulizador)</b>
<b><i>Rocha diabásio 1</i></b>	4,47 ± 1,52	2,65 ± 0,30
<b><i>Rocha diabásio 2</i></b>	1,23 ± 0,11	1,28 ± 0,17
<b><i>Granito 1</i></b>	18,06 ± 3,52	17,06 ± 3,02
<b><i>Granito 2</i></b>	1,80 ± 0,12	1,46 ± 0,44

Os resultados apresentados na Tabela 20 demonstram concordância entre ambos os métodos utilizados para quantificação de Yb nas rochas diabásio e granito coletadas na praia de Florianópolis. Embora essas análises tenham sido pontuais e não seja possível inferir sobre a presença de Yb na região de coleta como um todo, os valores encontrados estão de acordo com as informações de que os elementos terras raras são minoritários nesses minerais (HU, *et al.*, 2008). Nota-se também que os resultados são similares entre a rocha diabásio de Florianópolis – Brasil (amostra) e Saskatchewan – Canadá (material certificado), mesmo sendo proveniente de regiões distintas, contudo, diferenças significativas foram encontradas para o granito, podendo esta diferença ser devida aos efeitos de intemperismo (MAULANA, *et al.*, 2014).

#### 5.4.5 Conclusões

Um novo método para determinação de Yb usando a DLLME para aumento da sensibilidade e HR-CS ET AAS para maior robustez é descrito neste trabalho. A otimização multivariada indicou efeitos sinérgicos sobre a extração do Yb. O limite de detecção e quantificação na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  torna-o mais sensível método para determinação de Yb por ET AAS, comparável a outras técnicas espectrométricas mais dispendiosas. Devido a maior dificuldade de se encontrar lâmpada de cátodo oco para Yb, o HR-CS AAS mostra ser prático, devido ao uso de uma única lâmpada para monitoramento de todos os elementos possíveis por AAS, além da identificação de potenciais elementos interferentes. Acredita-se que a metodologia possa ser estendida para análises de outras matrizes geológicas.

## 5.5 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA PARA DETERMINAÇÃO DE EURÓPIO – ESTUDOS PRELIMINARES

### 5.5.1 Justificativa

Apesar da importância estratégica do Eu, tendo em vista seu uso em aplicações tecnológicas e medicinais, há um número significativamente limitado de trabalhos na literatura descrevendo sua determinação por AAS. Alguns autores sugerem a aplicação do Eu com outras finalidades, por exemplo, modificador químico (JIE, *et al.*, 1995) e agente co-precipitante (SOYLAK, *et al.*, 2006). Métodos de pré-concentração como a extração em fase sólida (BIJU, *et al.*, 2005) e extração por ponto nuvem (NOUH, 2015) foram reportadas para determinação de Eu, e em ambos os casos, usando F AAS para quantificação.

As últimas determinações reportadas deste elemento usando o ET AAS datam de 2001. Silva *et al.* determinaram Dy e Eu em fezes de ovelhas empregando filamento de tungstênio (atomizador metálico) em atmosfera de gás hidrogênio para aumento da eficiência de atomização e atenuação na formação de óxidos. Os autores compararam o atomizador proposto com o convencional, revelando parâmetros de mérito melhores com o uso do atomizador metálico, além da ausência do efeito de memória.

Também em 2001, He *et al.* propuseram o uso de um filamento de tungstênio impregnado com fenantrolina e usando 2-tenoiltrifluoracetona (tamponada) para a pré-concentração de Eu e posterior determinação por ET AAS. Os autores reportaram melhora de sensibilidade em 100 vezes e limite de detecção de  $5,9 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo este o único trabalho reportado usando pré-concentração para determinação de Eu por ET AAS. Assim, este trabalho visa à determinação de Eu empregando HR-CS ET AAS aliada à DLLME com análise multivariada.

### 5.5.2 Curvas de pirólise e atomização para Eu

He *et al.* (HE, *et al.*, 2005), relata que o emprego do PTFE melhora a volatilização dos REEs, devido a geração de compostos voláteis de flúor, requerendo temperaturas significativamente menores

do que aquelas comumente empregadas em análises espectrométricas atômicas que fazem uso de tratamento térmicos. Em trabalho recente, Souza (2015) propôs a determinação de Eu, Dy e Yb em amostras de solo em suspensão, utilizando o PTFE como agente de fluoração e o HR-CS ET AAS como ferramenta de detecção. O autor revelou que a presença do PTFE atrasou o aparecimento do sinal na etapa de pirólise para Eu e Yb proveniente de padrões aquosos, não havendo sinais mensuráveis em temperaturas inferiores a 1000 °C. A partir desta temperatura, a absorvância foi crescente até cerca de 1500 °C, havendo melhoria de aproximadamente 10 e 30% na altura do sinal para Yb e Eu, respectivamente. Já para amostra, os analitos apresentam estabilidade térmica com ou sem o uso de PTFE, com sinais detectáveis mesmo em temperaturas inferiores de pirólise.

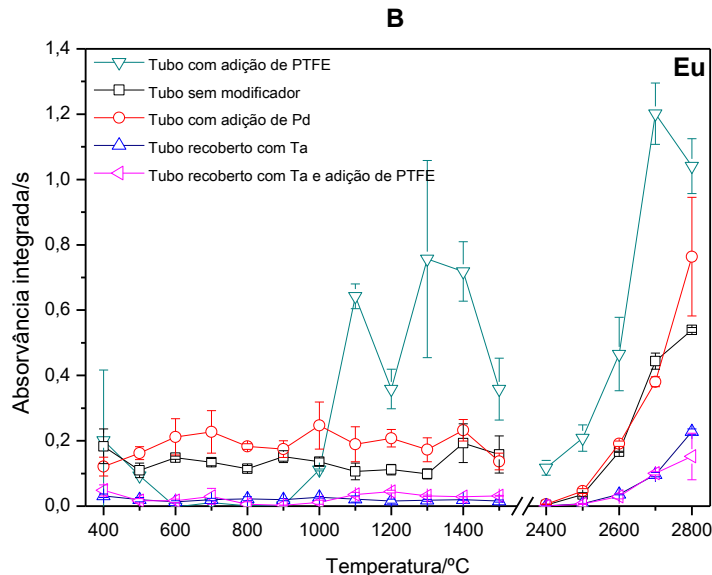
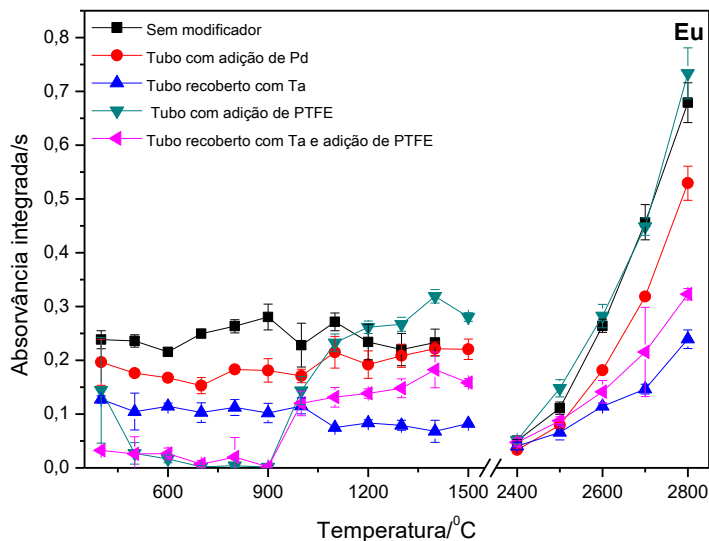
O autor atribui as altas temperatura de pirólise requeridas na presença de PTFE para o padrão, em consequência da geração de um subproduto do PTFE denominado perfluoroisobutileno (PFIB), o qual é gerado a partir de 1000 °C, formando uma espécie do tipo PFIB-Ln que aumenta a eficiência de atomização dos REEs. Para amostra, a princípio, a presença ou ausência deste componente não influencia a atomização, em virtude dos componentes da matriz já supostamente auxiliarem a atomização dos REEs.

No atual trabalho, PTFE também foi investigado como potencial agente de fluoração. Pd foi novamente estudado em virtude do bom desempenho apresentado para outros REEs, descritos previamente. Tântalo como modificador químico permanente também foi avaliado, em razão do bom desempenho apresentado para elementos termicamente estáveis (YUNGENG, *et al.*, 1996). A Figura 26 apresenta as curvas de pirólise e atomização para Eu nos condicionamentos propostos.

Nota-se que o Eu possui estabilidade térmica na etapa de pirólise, nas condições sem modificador, com adição de Pd ou recoberto com Ta, tendo sinais estáveis até a temperatura máxima de pirólise avaliada de 1500 °C. O uso dos modificadores Pd ou Ta não proporcionaram aumento significativo na absorvância, e a condição sem modificador, desempenha superior ou similar performance aos outros condicionamentos propostos.

Entretanto, a adição de apenas PTFE causa geração de fundo não corrigido até 900 °C, e somente acima desta temperatura o fundo é eliminado, havendo sinais mensuráveis para Eu, efeito este similar ao descrito por Souza. A análise termogravimétrica descrita por Schild (1992) revela que a degradação do PTFE somente é efetiva em

Figura 26. Curvas de pirólise e atomização obtidas para Eu usando HR-CS ET AAS. Avaliadas para tubo de grafite sem plataforma de L'vov, com e sem presença do modificador químico. Modificadores utilizados foram Ta (500  $\mu\text{g}$  depositado), Pd (adição de 10  $\mu\text{g}$  entre as medidas) e PTFE como agente de fluoração (adição de 0,6  $\mu\text{g}$  entre as medidas). Em **A** comportamento para a solução padrão (20  $\mu\text{g}$  L) e em **B** para amostra de catalisador gasto digerido, ambas extraídas com clorofórmio, etanol e 8-hidroxiquinolina por meio de uma extração líquido-líquido convencional. Temperatura de pirólise fixada em 1000  $^{\circ}\text{C}$  e de atomização em 2700  $^{\circ}\text{C}$ .



aproximadamente 700 °C, tendo como principal produto da degradação o monômero tetrafluoretileno. Assim, o flúor quimicamente ativo somente estará presente quando este monômero for completamente degradado gerando a suposta espécie PFIB.

Em temperaturas elevadas de pirólise, as absorvâncias na presença de PTFE são maiores em comparação aos outros condicionamentos propostos, sugerindo que presença do PTFE auxilia na atomização do Eu. A combinação de Ta e PTFE tem efeito similar ao ao emprego de PTFE isoladamente (sinais mensuráveis apenas em temperaturas superiores a 900 °C) mas a intensidade dos sinais para PTFE isolado é superior ao PTFE combinado com Ta.

Na etapa de atomização, todos os condicionamentos apresentam dependência com a temperatura, tanto para padrão como para amostra, tendo a condição na presença de PTFE maior influência sob a absorvância. Embora o PTFE isoladamente beneficie a intensidade dos sinais, nota-se que a precisão é comprometida, principalmente para a amostra. Ainda que nenhum prejuízo na vida útil do tubo de grafite tenha sido observado (em comparação as constatações previamente reportadas por ETV-ICP-MS), moderada quantidade de matéria orgânica degradada (fuligem) é notada após alguns ciclos térmicos, requerendo algumas limpezas manuais no tubo de grafite.

Compreende-se que temperaturas extremamente altas de pirólise podem ser adequadas para análise direta de sólidos ou suspensões as quais requerem altas temperaturas para efetiva degradação da matriz, entretanto metodologias que usam extrações para análise, a presença da matriz deve ser atenuada, e espera-se empregar temperaturas moderadas de pirólise. Assim, embora a condição com PTFE tenha promovido melhoria na intensidade das absorvâncias; os altos desvios nas medidas para a amostra, e intensidade de sinais similares ao tubo sem a presença de modificador tenha sido observada, torna-se pouco viável o uso deste modificador, além deste requerer altas temperaturas de pirólise que, eventualmente, diminuirá a vida útil do tubo de grafite.

Deste modo, tubo sem modificador é a opção mais viável entre os condicionamentos avaliados, além de tornar as análises mais cômoda. As temperaturas selecionadas foram de 1000 °C de pirólise e 2700 °C para atomização. A temperatura de 1000 °C na pirólise foi aplicada para garantir completa degradação da matriz, e embora a temperatura de atomização ideal seja de 2800 °C, a temperatura de 2700 °C foi adotada para aumento da frequência analítica, pois na temperatura de 2800 °C, a

fonte de radiação e o atomizador requerem resfriamento com maior frequência, aumentando o tempo das análises.

### **5.5.3 Estudo dos parâmetros da DLLME utilizando otimização multivariada – análise preliminar**

Foi possível realizar apenas uma única análise preliminar dos parâmetros envolvidos na DLLME para Eu, e sucintamente, resultados similares aos do Yb foram obtidos, sugerindo aplicar tempos de centrifugação maiores, maiores concentrações de 8-hidroxiquinolina, razões entre o agente extrator e dispersor menores, e menores pH (Anexo 6). Deste modo, supõe-se que as extrações para Eu ocorram de maneira análoga ao Yb, podendo haver efeitos sinérgicos no processo de extração.

Uma das características que o Yb e Eu possuem em comum é a preferência de estarem no estado de oxidação bivalente e não o tradicional trivalente dos lantanídeos, causando um efeito exclusivo para esses dois elementos e antagônico na sua série, ocorrendo aumento do raio atômico, e não a diminuição como esperado, ficando o Eu e Yb similares ao Ba (COTTON, 2006). De acordo com os conceitos de Pearson (PEARSON, 1963), esse aumento no raio causa diminuição na dureza, tornando-o Yb e Eu os REEs mais macios da série.

Suspeita-se que esse efeito poderia viabilizar a complexação da 8-hidroxiquinolina apenas pela desprotonação do nitrogênio do anel piridínico. Nos ensaios realizados, o valor crítico para o pH obtido para Yb foi de 5,0, e o pKa referente a desprotonação do nitrogênio é de 4,9 (LIDE, 2009), tornando possível a complexação apenas pelo nitrogênio do anel piridínico da 8-hidroxiquinolina. A complexação de lantanídeos com a piridina é reportada por alguns autores (ESCANDE, *et al.*, 2009; BERTOLO, *et al.*, 2003) incluindo menções que a ligação do nitrogênio da piridina com o Eu possui apreciável caráter covalente (TOMASIK, *et al.*, 1985).

Em pH maiores, possivelmente a hidrólise poderia ser mais efetiva que a complexação da 8-hidroxiquinolina, visto que estes elementos são facilmente hidrolisáveis (CZAKIS-SULIKOWSKA, *et al.*, 1992<sup>b</sup>), além de existirem diferentes espécies poliméricas dos lantanídeos hidrolisados já reportadas (BROWN, *et al.*, 2016). Entretanto, como apenas um único experimento multivariado foi realizado, é necessário repeti-lo para assegurar o comportamento observado.

Após confirmação dos fatores importantes na DLLME, será realizada a otimização multivariada com design Box-Behnken afim de encontrar os valores ótimos dos fatores estudados, para maximizar a eficiência na extração do Eu. As análises serão conduzidas para determinação de Eu em catalisadores gastos, coque e carvão.

#### **5.5.4 Conclusões preliminares**

Os estudos térmicos mostraram que o PTFE também pode auxiliar a volatilização do Eu e beneficiar a sua atomização, entretanto esse benefício não é significativamente superior a condição sem modificador, além disso, a presença do PTFE diminui a precisão nas medidas, tornando-o pouco vantajoso. A otimização multivariada preliminar revelou que o Eu possui comportamento similar ao Yb, possivelmente apresentando efeitos sinérgicos para sua extração, além disso, a potencial interação com o nitrogênio do anel piridínico da 8-hidroxiquinolina poderia explicar o pH ácido obtido (que seria estendido esse efeito para Yb). Novas otimizações multivariadas deverão ser conduzidas para confirmação dos resultados obtidos. Análises de catalisadores gasto, coque e carvão serão também avaliados.



## 6 CONCLUSÕES FINAIS

Três métodos foram propostos para determinação de REEs usando DLLME para extração e técnicas espectrométricas que fazem uso de aquecimento eletrotérmico para quantificação. Os métodos mostraram que, embora estes elementos requeiram altas temperaturas para atomização ou vaporização, a quantificação é possível e a DLLME, além de atenuar satisfatoriamente os efeitos decorrentes da presença da matriz, aumenta consideravelmente a capacidade de detecção inerente às técnicas espectrométricas avaliadas. Otimizações multivariadas foram conduzidas para variáveis inerentes ao processo de microextração, resultando em redução na quantidade de experimentos, na detecção de interação entre variáveis como pH e concentração de ligante e na obtenção de condições ótimas na qual a otimização univariada poderia não revelar. Amostras majoritariamente inorgânicas foram digeridas apenas com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  demonstrando ser eficientes para decomposição de matrizes ricas em Si e Al e/ou extração dos REEs. O emprego de PTFE como modificador/carreador embora aumente a sensibilidade, mostrou-se pouco efetivo para quantificação destes elementos. A verificação da exatidão foi procedida com o uso de materiais de referência certificado, método alternativo de determinação, teste de recuperação e adição de padrão, revelando resultados concordantes entre os métodos, com exceção do Tb por HR-CS ET AAS. Os métodos apresentaram limites de detecção melhores ou equiparáveis aos descritos na literatura, com fator de enriquecimento de até 323 vezes. Um quarto método para determinação de Eu foi iniciado, embora os estudos não concluídos. Acredita-se, portanto, que os métodos aqui descritos representem um avanço significativo no que concerne a complexa tarefa de quantificar REEs em amostras de composição majoritária inorgânica.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AHAMAD, W.; AL-SIBAALI, A. A.; BASHAMMAKH, A. S.; ALWAEEL, H.; EL-SHAHAWI, M. S. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis. **Trends in Analytical Chemistry**. v.72, p.181-192, 2015.

ALAM, M. A.; ZUGA, L. Z.; PECHT, M. G. Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. **Ceramics International**. v. 38, p. 6091-6098, 2012.

ALEXANDER, P. O. **A Handbook of Minerals, Crystals, Rocks and Ores**. New India Publishing Agency, New Delhi, 2009

ALEXOVIC, M.; HORSTKOTTE, B.; SRÁMKOVÁ, I.; SOLICH, P.; SABO, J. Automation of dispersive liquid-liquid microextraction and related techniques. Approaches based on flow, batch, flow-batch and in-syringe modes. **Trends in Analytical Chemistry**. v.86, p.39-55, 2017.

ALFASSI, Z. B. **Instrumental Multi-Element Chemical Analysis**. Springer-Science+Business Media, B. V., Israel, 1998.

AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, p. 745 – 761, 2014.

ALVES, C. O.; Rodrigues O. M. P. R.; Manfrinato J. W. S. Exposição ambiental ao chumbo: efeitos sobre o desenvolvimento de meninos e meninas. **XII SIMPEP**, Bauru, São Paulo, 2005

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS**, University of New Hampshire, Durham, New Hampshire, 1999.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**. v. 221, p. 954-962, 2016.

ANDRUCH, V.; BALOGH, I., S.; KOCÚROVÁ, L.; SANDREOVÁ, J. The present state of coupling of dispersive liquid-liquid microextraction with atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 28, p. 19-32, 2013.

ANDRUCH, V.; BALOGH, I. S.; KOCÚROVÁ, SANDREJOVÁ, J. Five Years of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 48, p. 161-259, 2013.

ANDRUCH, V.; KOCÚROVÁ, L.; BALOGH, I.; SANDREOVÁ, J. Recent advances in coupling single-drop and dispersive liquid-liquid microextraction with UV-vis spectrophotometry and related detection techniques. **Microchemical Journal**, v.102, p. 1-10, 2012.

ANDRADE-GARDA, J. M. **Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy**. RSC Publishing, ed. 2, United Kingdom, 2013.

ANTHEMIDIS, A. N.; IOANNOUR, K. G. Recent development in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review. **Talanta**. v.80, p. 413-421, 2009.

ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. Gallium trace on-line preconcentration/separation and determination using a polyurethane foam mini-column and flame atomic absorption spectrometry. Application in aluminum alloys, natural waters and urine. **Talanta**, v. 60, p. 929-936, 2003.

ARAIN, S. A.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; ABBASI, A. R.; ULLAH, N.; PANHWAR, A. H.; SIRAJ, S.; BAIG, J. A.; SHAH, F. Determination of trace levels of iron in serum samples of hepatitis B and C patients using dispersive liquid-liquid microextraction. **Analytical Methods**. v. 7, p. 9211 – 9217, 2015.

ARAIN, S. A.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; ARAIN, M. S.; PANHWAR, A. H.; KHAN, N.; BAIG, J. A.; SHAH, F. A new dispersive liquid-liquid microextraction using ionic liquid based microemulsion coupled with cloud point extraction for determination of copper in serum and water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 126, p. 186 – 192, 2016.

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. **Analytical Chimica Acta**. v. 678, p. 18 – 25, 2010.

ARAKI, T.; INUI, T.; NAKAMURA, T. Determination of Dysprosium in Rock Vitrified with Lithium Tetraborate by Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Bunseki Kagaku**. V. 64, p. 595-600, 2015.

ARAMENDÍA, M.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a versatile tool for tackling challenging samples – A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 648, p. 23-44, 2009.

ASADOLLAHZADEH, M.; TAVAKOLI, H.; TORAB-MOSTAEDI, M.; HOSSEINI, G.; HEMMATI, A. Response surface methodology based on central composite design as a chemometric tool for optimization of dispersive-solidification liquid-liquid microextraction for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples. **Talanta**. v. 123, p. 25 – 31, 2014.

ATANASSOVA, M., Crow ethers as synergistic agentes in the solvent extraction of trivalente lanthanides with 8-hydroxyquinoline, **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 73, p. 29-39, 2008.

ATKINS, P. W. JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman, Ed. 5, 2012

BABA, Y.; KUBOTA, F.; KAMIYA, N.; GORO, M. Recent Advances in Extraction and Separation of Rare-Earth Metals Using Ionic Liquids. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 44, p. 679-685, 2011.

BALARAM, V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 15, p. 475-486, 1996.

BAHAR, S.; ZAKERIAN, R. Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on

solidification of floating organic drop (DLLME-SFO). **Journal Brazilian Chemical Society**. São Paulo, v. 23, p. 1166-1173, 2012.

BAS, D.; BOYACI I. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, Amsterdam, v. 78, p. 836-845, 2007.

BEATTY, R. **The Elements - The Lanthanides**, Marshall Cavendish Benchmark, Malaysia, 2008.

BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M.; RADZIUK, B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 61, p. 1015-1030, 2006.

BEATTY, R. **THE ELEMENTS - The Lanthanides**, Marshall Cavendish Benchmark, Malaysia, 2008.

BENTLIN, F. R. S. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de lantanídeos por técnicas de espectrometria atômica com plasma indutivamente acoplado**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BERRYMAN, N G.; PROBST, T. U. Parameter optimization of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for oligoelement determination in standard reference materials. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. v. 355, p. 783 – 788, 1996.

BERTOLO E.; BASTIDA, R.; FENTON, D. E.; LODEIRO, C.; MACIAS, A.; RODROGUEZ, A. Lanthanide (III) Complexes with Pyridine Head Macrocyclic Ligands. **Journal of Inclusion and Macrocyclic Chemistry**. v.45, p. 155 – 160, 2003.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; TERNI, C.; ROCHI, A.; BALDUCCI, C.; MINOIA, C. Determination of rare earth elements in urine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**. v. 16, p. 579-584, 2002.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BHADURY, P. S.; SINGH, S.; SHARMA, M.; PALIT, M. Flash pyrolysis of polytetrafluoroethylene (teflon) in a quartz assembly. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, p. 288-290, 2007.

BIDARI, A.; JAHROMI, E. Z.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M. Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 87, n. 1, p. 6-12, 2007.

BIJU, V. M.; RAO, T. P. FAAS Determination of selected Rare Earth Elements Coupled with Multielement Solid Phase Extractive Preconcentration. **Chemia Analityczna**. v.50, p. 935 - 944, 2005.

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.

BLADES, M. W.; CAUGHLIN, B. L. Excitation temperature and electron density in the inductively coupled plasma-aqueous vs organic solvent introduction. **Spectrochimica Acta**, v. 40B, p. 579-591, 1985.

BORGES, D. L. G. **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e investigação de compostos organometálicos por análise direta em tempo real com espectrometria de massa**. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 15-27, 2009.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução Com Fonte Contínua, **Revista Analytica**, n. 18, p. 58-67, 2005.

BRESCIA, F.; ARENTS, J.; MEISLICH, H.; TURK, A. **Fundamentals of Chemistry**. Academic Press. New York, Ed. 4, 1980.

BROWN, P. L.; EKBERG, C. **Hydrolysis of Metal Ions**. WILEY – VCH Velag GmbH & Co. KGaA. Germany, v. 1, 2, 2016.

BROWNER, R. F.; BOORN, A. W. Sample introduction techniques for atomic spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 875A-888A, 1984.

BUNZLI, J. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Review**, v. 34, p. 1048-1077, 2005.

BURGUERA, M.; BURGIERA, J. L.; RONDÓN, C.; CARRERO, P. Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 56, p. 1845 – 1857, 2001.

BUSCA, G.; RIANI, P.; GARBARINO, G.; ZIEMACKI, G. The state of nickel in spent fluid catalytic cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176-186, 2014.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. JOHN WILEY & SONS, INC., United States of America, 1998.

CAMPILLO, N.; VINAS, P.; SANDREJOVÁ, J.; ANDRUCH, V. Ten Years of dispersive liquid liquid microextraction and derived techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**. p. 1- 149, 2016

CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M. A.; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CASTILHO, I. N. B.; QUADROS, D. P. C.; MIOR, R.; WELZ, B.; CARASEK, E.; BORGES, D. L. G. Determination of aluminum in moisturizing body lotions using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**. v. 7, p. 9636 – 9640, 2015.



ÇELİK, I.; KARA, D.; KARADAS, C.; FISHER, A.; HILL, S. J. A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare Earth elements from natural waters. **Talanta**. v. 134, p. 476 – 481, 2015.

CHAMSAZ, M.; EFTEKHARI, M.; TAFRESHI, S.; YEKKEBASHI, A.; EFTEKHARI, A. Speciation and determination of iron using dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of organic drop followed by flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. não informado, p. 1 – 8, 2013

CHANDRASEKARAN, K.; KARUNASAGAR, D.; ARUNACHALAM, J.; Dispersive liquid-liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from groundwater and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 1074-1031, 2012.

CHEN, C.; YU, J.; YOZA, B. A.; LI, Q. X.; WANG, G. A novel “wastes-treat-wastes” technology: Role and potential of spent fluid catalytic cracking catalyst assisted ozonation of petrochemical wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 58-65, 2015.

CHEN, J. **Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization**. Springer-Velag GmbH, Berlin, 2016.

CHEN, J. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 29, p. 1-6, 2011.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**, Jonh Wiley & Sons, Rutland, 2006.

CRUZ-VERA, M.; LUCENA, R.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M. Sample treatments based on dispersive (micro)extraction. **Analytical Methods**. v. 3, p. 1719-1728, 2011.

CURTIUS, A. J. Espectrometria de absorção atômica- Parte I Princípios da técnica por forno de grafite. **Revista de Química Industrial**, v. 58, p. 20-25, 1991.

CZAKIS-SULIKOWSKA, D.; PAUTELNIK, N. Solvent Extraction of Ytterbium (III) by 8-Hydroxyquinoline from Water-Ethanol Solutions, **Chemia Analytyczna**, Warszawa, v. 40, p. 81-84, 1995.

<sup>a</sup>CZAKIS-SULIKOWSKA, D.; KUZNIK, B.; MALINOWSKA, A.; KIJANOWICZ. Studies on the extraction of rare Earth complexes with 8-hydroxyquinoline. VII. The extraction of Y (III), La (III), Pr (III) and Nd ( III) with 8-hydroxyquinoline solutions in chloroform from aqueous and water-methanol phases. **Chemia Analytyczna**, Warszawa, v. 38, p. 53-62, 1993.

<sup>b</sup>CZAKIS-SULIKOWSKA, D.; PAUTELNIK, N. Studies on the Extracion of Lanthanide Complexes with 8-Hydroxyquinoline. V. The Extraction of Sm (III) and Eu (III) with 8-Hydroxyquinoline solutions in chloroform from aqueous and aqueous-methanol phase, **Chemia Analytyczna**, Warszawa, v. 37, p. 265-272, 1992.

<sup>a</sup>CZAKIS-SULIKOWSKA, D.; PAUTELNIK, N. Studies on the Extracion of Lanthanide Complexes with 8-Hydroxyquinoline. VI. The Extraction of Gd (III), Tb (III), Ho (III) and Tm (III) with 8-Hydroxyquinoline Solutions in Chloroform from Aqueous-Methanol phase, **Chemia Analytyczna**, Warszawa, v. 37, p. 273-277, 1992.

<sup>b</sup>CZAKIS-SULIKOWSKA, D.; PAUTELNIK, N. Studies on the Extracion of Lanthanide Complexes with 8-Hydroxyquinoline. VIII. The Extraction of Pr (III) and Gd (III) with 8-Hydroxyquinoline solutions in chloroform from water-ethanol solutions, **Chemia Analytyczna**, Warszawa, v. 38, p. 63-73, 1993.

DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals – A review. **Analytica Chimica Acta**. v.658, p. 107-119, 2010.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. **Journal of Rare Earths**. v. 31, p. 933-943, 2013.

DE JONG, N.; DRAYE, M.; FAVRE-RÉGUILLON, A.; LEBUZIT, G.; COTE, G.; FOOS, J. Lanthanum (III) and gadolinium (III) separation by cloud point extraction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 303-306, 2005.

DEJAEGHER B., HEYDEN, Y. V.; Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 56, p. 141-158, 2011.

DEPOI, F. S.; BENTLIN, F. R.; FERRÃO, F. M.; POZEBON, D. Multivariate optimization for cloud extraction and determination of lanthanides. **Analytical Methods**. v. 4, p. 2809 – 2814, 2012.

DIAS, L. F. **Determinação de metais traço em sedimento por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra na forma de suspensão por vaporização eletrotérmica**. 2004. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DIAS, M. S.; MARTINS, M. T.; LARA, P. C. P.; BEINNER, M. A.; ILVA, J. B. B.; SILVEIRA, J. N. Determination of lead in herbal syrups by grafite furnace atomic absorption spectrometry after multivariate optimization. **Journal of Pharmacy and Biological Sciences**. v. 10, p. 62 – 72, 2015.

DUTTA, T.; KIM, K.; UCHIMIYA, M.; KNWON, E. E.; JEON, B.; DEEP, A.; YUN, S. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. **Environmental Research**. v. 150, p. 182-190, 2016.

EBRAHIMI-NAJAFABADI H.; LEARDI, R.; JAVALI-HERAVI, M. Experimental Design in Analytical Chemistry – Part I: Theory. **Journal of AOAC International**, v. 97, p. 3 – 11, 2014.

EBRAHIMI-NAJAFABADI H.; LEARDI, R.; JAVALI-HERAVI, M. Experimental Design in Analytical Chemistry – Part II: Applications. **Journal of AOAC International**, v. 97, p. 12 – 18, 2014.

ELOI, C. C.; ROBERTSON, J. D. Rutherford backscattering spectrometry investigation of permeability of pyrolytically coated graphite substrates. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 2, p.236-239, 1997.

EL-SHAHAW, M. S.; AL-SAIDI, H. M. Dispersive liquid-liquid microextraction for chemical speciation and determination of ultratrace concentration of metal ions. **Trends in Analytical Chemistry**. v.44, p. 12 - 24, 2013.

ESCANDE, A.; GUÉNÉE, L.; BUCHEALDER, K.; PIGUET, C. Complexation of Trivalent Lanthanides with Planar Tridentate Aromatic Ligands Tuned by Counteranions and Steric Constraints. **Inorganic Chemistry**. v. 48, p. 1132 – 1147, 2009.

EVANS, C. H. **Episodes from the History of the Rare Earth Elements**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1<sup>a</sup> ed., 1996.

FARAJZADEH, M. A.; BAHRAM, M.; MEHR, B. G.; JONSSON, J. A. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of Co (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate; Application to determination of copper in different water samples. **Talanta**, v. 75, p. 832 – 840, 2008.

FARAJZADEH, M. A.; BAHRAM, M.; VARDAST, M., R. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of Co (II) and Fe (III) as their oxinate chelates and analysis by HPLC: Application for the simultaneous determination of Co (II) and Fe (III) in water samples. **Journal of Separation Science**. v. 32, p. 4200 – 4212, 2009.

FARINA, L.; BOIDO, E.; CARRAU, F.; DELLACASSA, E. Determination of volatile phenols in red wines by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1157, n. 1-2, p. 46-50, 2007.

FAVRE-REGUILLON, A.; MURAT, D.; DRAYE, M. Study on the Cloud Point Extraction of Gd (III) with 8-Hydroxyquinoline, **Separation Science and Technology**, v. 46, p. 611-615, 2011.

FAZAKAS, J.; ZUGRĂVESCU, P. G. Critical Study the Determination of Europium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 22, p. 719 – 726, 1989.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10-20, 2016.

FERREIRA, H. S.; SANTOS, A. C. N.; PORTUGAL, L., A.; COSTA, A. C. S., MIRÓ, M., FERREIRA, S. L. C. Pre-concentration procedure for determination of copper and zinc in food by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 77, p. 73-76, 2008

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERRERIA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179-186, 2007.

FEYNMAN, R. P. There'S Plenty of Room at the Bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**. v. 1, p. 60 – 66, 1992.

FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. Transcript of a talk presented by Richard P. Feynman to the **American Physical Society** in Pasadena on December 1959. p. 1 – 7, 1959.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PESPPECTIVAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, p. 753-760, 2014.

FISHER, A.; KARA, D. Determination of rare earth elemento in a natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica Chimica Acta**. v. 935, p. 1-29, 2016.

FLORES, A. V.; PÉREZ, C. A.; ARRUDA, M. A. Z. Evaluation as a permanet chemical modifier using synchrotron radiation and imaging techniques for lithium determination in desiment slurry samples by ET AAS, **Talanta**, v. 62, p. 619-626, 2004

FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**, Elsevier, Amsterdam, 2014.

FONSECA, R. W.; MILLER-IHLI, N. J.; HOLCOMBE, J. A.; SHAVER, B. Effect of oxygen ashing on analyte transport efficiency using ETV-ICP-MS. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 12, p. 1800-1806, 1997.

GANJALI, M. R.; GUPTA, V. K.; FARIDBOD F.; NOROUZI, P. **Lanthanides series determination by various analytical methods**, Elsevier, 1<sup>a</sup> Edição, Amsterdam, 2016.

GARCIA, A. N.; VICIANO, N.; FONT, R. Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 80, p. 85-91, 2007.

GHOLAMI, A.; NOORIZADE, H. Pre-concentration, speciation and determination of As and Sb by optimized experimental design DLLME combined with GF AAS. **Bulgarian Chemical Communications**. v. 48, p. 36 – 42, 2016.

GOLLOCH, A.; HAVERESCH-KOCK, M. Electrothermal vaporization and pyrolysis of materials for environmental analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 25, p. 37-48, 1993.

GOLTZ, D. M.; GRÉGOIRE, D. C.; BYRNE, J. P.; CHAKRABARTI, C. L. Vaporization and atomization of uranium in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50B, n. 8, p. 803-814, 1995.

GORBATENKO, A. A.; REVINA, E. I. A Review of Instrumental Methods for Determination of Rare Earth Elements. **Inorganic Materials**. v. 51, p. 1375-1388, 2015.

GREGOIRE, D. C.; ANSDELL, K. M.; GOLTZ, D. M.; CHAKRABARTI, C. L. Trace analysis of single zircons for rare-earth elements, U and Th by electrothermal vaporisation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS). **Chemical Geology**. v. 124, p. 91-99, 1995.

GREGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Analyte transpot efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, p. 773-786, 1999.

GRINDLAY, G.; MAESTRE, S.; GRAS, L.; MORA, J. Introduction of organic solvent solutions into inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a microwave assisted sample introduction system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1403-1411, 2006.

GUO, X. Q.; TANG, X. T.; HE, M.; CHEN, B. B.; NAN, K.; ZHANG, Q. Y. HU, B. Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples. **Royal Society of Chemistry**. v.4, p. 19960 – 19969, 2014.

GUPTA, S. K.; THULASIDAS, S. K.; PUROHIT, P. J.; GOYAL, N.; GODBOLE, S. V. Influence of Uranium and Plutonium on the atomization of lanthanides (Eu, Dy) using GFAAS: Correlation of data by reaction mechanism. **Atomic Spectroscopy**. v. 35, p. 43-53, 2014.

GYORGY, K.; AJTONY, Z.; MEEL, K. V.; GRIEKEN, R. V.; CZITROVSZKY, A.; BENCS, L. Fast heating induced impulse halogenation of refractory sample components in electrothermal atomic absorption spectrometry by direct injection of a liquid halogenating agent. **Talanta**. v. 85, p. 1253-1259.

HASHEMI, P.; HOSSEINI, S. M.; KAKANEJADIFARD, A.; AZIMI, G.; ZOHREHAVAND, S. Dispersive Liquid-liquid Microextraction of Cu(II) Using a Nove Dioxime for Its Higly Sensitive Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Chinese Chemical Society**. v.57, p. 111 - 117, 2010.

HE, M.; HU, B.; JIANG, Z. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace amount of lanthanides and yttrium in soil with polytetrafluorethylene emulsion as a chemical modifier. **Analytica Chimica Acta**, v. 530, p. 105 - 112, 2005.

HE, H. B.; ZHANG, W. J.; MA, G. Z.; SHEN, H. X. Determination of europium (III) by graphite furnace atomic absorption spectrometry with preconcentration by 2-thenoyl trifluoroacetone phenanthroline modified electrode. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1125 – 1128, 2001.

HERRERA-HERRERA, A. V.; ASENSIO-RAMOS, M.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A. Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 728-751, 2010.

HIBBERT, D. B.; Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography**, v. 910, p. 2- 13, 2012.

HOFFMANN, E.; STOOBANT, V. **Mass spectrometry: principles and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

HU, B.; HE, M.; CHEN, B.; JIANG, Z. Separation/Preconcentration Techniques for Rare Earth Elements Analysis. **Physical Sciences Reviews**, v. 1, In press, 2016.

HU, B.; JIANG, Z.; PENG, T.; QIN, Y. The application of chemical modification in electrothermal vaporization –inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 49, p. 357-365, 1999.

HU, B.; JIANG, Z.; QIN, Y.; ZENG, Y. Fluorination with polytetrafluoroethylene slurry in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 319, p. 255 - 264, 1996.

HUBER, S.; MOE, M. K.; SCHMIDBAUER, N.; HANSEN, G. H.; HERZKE, D. Emissions from incineration of fluoropolymer materials – A literature survey. **Norwegian Institute for Air Research**, Kjeller, 2009.

HUTTON, R. C.; Applications of Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry (ICP-MS) to the Determination of Trace Metals in Organics. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, p. 259 – 263, 1986.



INNOCENZI, V.; FERELLA, F.; De MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 92-97, 2015.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). PERIODIC TABLE OF ELEMENTS. Retirado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> em 05/12/2016.

ISHIZUKA, T.; UWAMINO, Y.; SUNAHARA, H. Determination of neodymium, europium, gadolinium and erbium by flame emission and atomic absorption spectrometry. **Japan Analyst**. v.22, p. 1450 - 1455, 1973.

JAHROMI, E. A.; BIDARI, A.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; JAMALI, M. R. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry ultra trace determination of cadmium in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p. 305-311, 2007.

JAIN, R.; SINGH, R. Applications of dispersive liquid-liquid microextraction in forensic toxicology. **Trends in Analytical Chemistry**. v.75, p.227-237, 2016.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1992.

JASIM, W. A.; MOHAMMED, A. K.; ATAWI, R. K. Univariate and Multivariate Optimization of Spectrophotometric Determination of Europium (III) in Pure Form and Synthetic Sample. **Al-Haitham Journal for Pure & Applied Science**. v.27, p. 198 – 210, 2014.

JIE, Z.; SIXUAN, G. Determination of Ytterbium Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Europium as Chemical Modifier. **Analyst**. v. 120, p. 1661 - 1664, 1995.

JOINER. **Pareto Charts: Plain & Simple**. JOINER ASSOCIATES INCORPORATED, v. 1, 1995.

JOPONY, M. Analysis of low lead and cadmium concentrations in soil extracts by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Pertanika Journal of Science & Technology**, v. 2, p. 199-207, 1993.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 41, p. 97-114, 2013.

KAJIYA, T.; AIHARA, M.; HIRATA, S. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 543 – 550, 2004.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare Earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 1339-1343, 2006.

KANTIPULY, C.; WESTLAND, A. D. Review of method for the determination of lanthanides in geological samples. **Talanta**, Great Britain, v. 35, p. 1-13, 1988.

KÁNTOR, T. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 43B, n. 9, p. 1299-1320, 1988

KÁNTOR, T.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Carrier gas flow optimization for an end-on type of electrothermal vaporizer used for sample introduction in plasma source spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 1901-1916, 2003.

KATSKOV, D. A.; KHANYE, G. E. Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption determination using a low resolution CCD spectrometer and continuum light source: the concept and methodology. **South African Journal of Chemistry**, v. 63, p. 45-47, 2010.

KATSKOV, D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 25-37, 2015.

KATSKOV, D. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 25-37, 2015.

KHAMMAS, Z. A. A.; JASIM, F. Determination of gallium in biotite and bauxite with electrothermal atomization atomic absorption spectrometry using zirconium – carbide coated graphite tube and palladium matrix modifier. **Iraqi Journal Science**, v. 42A, 2001

KHANI, R.; SHEMIRANI, F.; MAJIDI, B. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Desalination**, v. 266, p. 238-243; 2011.

KIM, S.; LIM, J.; LEE, W.; KIM, Y.; NAM, S.; LEE, Y. Analytical evaluation of electrothermal vaporization/low-pressure inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace elemental analysis in microliter samples. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 78, p. 127-134, 2004.

KLEIN, C.; PHILPOTTS, A. **Earth Materials – Introduction to Mineralogy and Petrology**. Cambridge University Press, United States of America, 2013.

KLINGER, J. M. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. **The Extractive Industries and Society**. v. 2, p. 572-580, 2015.

KLOSSEK, P.; KULLIK, J.; van den BOOGAART, K. G. A systemic approach to the problems of the rare earth market. **Resources Policy**, v. 50, p. 131-140, 2016.

KOCOT, K.; PYTLAKOWSKA, K.; ZAWISZA, B.; SITKO, R. How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques? **Trends in Analytical Chemistry**. v. 82, p. 412 - 424, 2016.

KOCÚROVÁ, L. BALOGH, I. S.; SANDREJOVÁ, J.; ANDRUSCH, V. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. **Microchemical Journal**, v. 102, p. 11-17, 2012.

KOKYA, T. A.; FARHADI, K. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 726-733, 2009.

KOKOSA, J. M. Advances in solvent-microextraction techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1 – 13, 2013.

KOKOSA, J. M.; PRZYGAZNY, A.; JEANOOT, M. **Solvent Microextraction: Theory and Practice**. WILEY, 2009

KORKISCH, J. **Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions**. Pergamon Press, Hungary, ed. 1<sup>a</sup>, 1969.

KUMAR, N.; BANSAL, A.; SARMA, G. S.; RAWAL, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, v.123, p.186-199, 2014.

LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. ed. 1<sup>a</sup>, The Royal Society of Chemistry, 1992.

LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. The Royal Society of Chemistry. Finland, ed. 2<sup>a</sup>, 2004.

LE BAHERS, T.; ADAMO, C.; CIOFINI, I. Theoretical determination of the pK<sub>a</sub>s of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid: A DFT based approach. **Chemical Physics Letters**. v. 472, p. 30 – 34, 2009.

LEONG, M. I., FUH, M. HUANG, S. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1335, p. 2-14, 2014.

LI, M.; ZHANG, H.; LIU, X.; CUI, C.; SHI, Z. Progress of Extraction Solvent Dispersion Strategies for Dispersive Liquid-liquid Microextraction. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1231- 1240, 2015.

LI, Y.; HU, B. Cloud point extraction with/without chelating agente on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 534 – 540, 2010.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC, 2009

LIMA, M. C. **Extracção Secuencial e determinação de chumbo, cobre e cádmio por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em sedimento do Rio Tubarão: Estudo Comparativo do Método Tessier co Método da BCR**, Tese (Doutorado em Química), Faculdade de Química, Universidade de Compostela Universidade do Sul de Santa Catarina, p. 43-49, 2001.

LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. **Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry**. Elsevier, v.1<sup>a</sup>, ed. 3, 2017.

LONG, K. R.; GOSEN, B. S. V.; FOLEY, N. K.; CORDIER, D. **The principal rare earth elements deposits of the United States – A summary of domestic deposits and a global perspective**. United States, Geological Survey, Reston, Virginia, 2010.

LONGERICH, H. P.; FRYER, B. J.; STRONG, D. F.; KANTIPULY, C. J. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Spectrochimica Acta Part B**, v. 42, p. 75 – 92, 1987.

LUIZ, J. M.; NUNES, R. S.; MATOS, J. R. Síntese, caracterização e comportamento térmico de amidossulfonatos de terras raras. **Química Nova**, v. 36, p. 426-430, 2013.

MA, J. LUI, W.; CHEN, L. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for organic compounds analysis in environmental water: a review. **Current Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 8, p. 78-90, 2012.

MA, J.; LU, W.; CHEN, L. Recent Advances in Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Organic Compounds Analysis in Environmental Water: A Review. **Current Analytical Chemistry**, v.8, p. 78-90, 2012.

MAJIDI, V.; SMITH, R. G.; XU, N.; MCMAHON, W.; BOSSIO, R. Electrothermal vaporization, part2: surface chemistry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 1787-1822, 2000.

MAJIDI, V.; XU, N.; SMITH, R. G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 3-35, 2000.

MALLAH, H. M.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G. Ionic liquids for simultaneous preconcentrations of some lanthanoids using dispersive liquid-liquid microextraction technique in uranium dioxide powder. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 1947-1951, 2009.

MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G. Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, n. 1, p. 97-102, 2008.

MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G.; JAMALI, M. R. Evaluation of synergism in dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of some lanthanoids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 151, p. 122-124, 2010.

MANCHERI, N. A. World trade in rare earths, Chinese export restrictions and implication. **Resources Policy**, v. 46, p. 262-271, 2015.

MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. Elsevier Science B. V., Amsterdam, Ed. 1<sup>a</sup>, 2000.

MARINSKY, J. A.; MARCUS, Y. **Ion Exchange and Solvent Extraction**. Marcel Dekker, United States of America, v. 13, 1997.

MARQUEZ, M. J.; SALVADOR, A.; MORALES-RUBIO, A. E.; DE LA GUARDIA, M. Trace elemento determination in sediments: a comparative study between nêutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Microchemical Journal**, v. 65. p. 177-187. 2000.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare Earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, p. 36-43, 2013.

MELLO, P. A.; PEDROTTI, M. F.; CRUZ, S. M.; MULLER, E. I.; DRESSLER, V. L.; FLORES, M. M. Determination of rare earth elements in grafite by solid sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 2027-2242, 2015.

MOELLER, T.; KREMERS, H. E. An electrometric study of the precipitation of trivalent hydrous rare earth oxides or hydroxides. **Observations on the rare earths**, Illinois, v. L1, p. 395-406, 1944.

MOENS, L.; VERREPT, P.; BOONEN, S.; VANHAECKE, F.; DAMS, R. Solid sampling electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 50B, n. 4-7, p. 463-475, 1995.

MOHAMMADZADEH, A; RAMEZANI, M.; NIAZI, A. Magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction in narrow neck glass tube for determination of cádmium in water, fruit and vegetabel samples ussing response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 2015, p. 1 – 11, 2015.

MYSOVSKAYA, I. N.; SMIRNOVA, E. V.; LOZHKIN, V. I.; PAKHOMOVA, N. N. New data on determination of rare and rare earth elements in geological reference samples by the inductively coupled plasma mass spectrometry. **Zavodskaya Laboratoriya Diagnostika materialov**, v. 75, p. 60-66, 2009.

NELMS, S. M. **ICP Mass Spectrometry Handbook**, Blackwell, 2005.

NG, K. C.; CARUSO, J. A. Electrothermal vaporization in sample introduction in atomic spectroscopy, **Spectrometry Library**, v. 4, p. 165-193, 1990.

NOLLET, L. M. L. **Handbook of Food Analysis**. New York, Marcel Dekker, Inc, ed. 3, v. 3, 2004.

NOUH, E. S. A. Micelle mediated extraction for preconcentration of Eu(III) prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 87 – 91, 2015.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; da SILVA, E. G. P.; dos SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I. L. S.; NETO, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry. (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 128, p. 331 – 346, 2016.

NOWKA, R.; EICHARDT, K.; WELZ, B. Investigation of chemical modifiers for the determination of boron by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 517 – 524, 2000.

NUHU, A.A.; BASHEER, C.; SAAD, B. Liquid phase and dispersive liquid-liquid microextraction techniques with derivatization: Recent application in bioanalysis. **Journal of Chromatography B**, v. 879, p.1180-1188, 2011.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure: Recent Applications. **Chromatographia**, v. 74, p. 651-679, 2011.



OJEDA, C.B.; ROJAS, F. S. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure: A Review. **Chromatographia**, v. 69, p. 1149-1159, 2009.

OLIVARES, J. A.; HOUK, R. S. Ion Sampling for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. v. 57, p. 2674 – 2679, 1985.

OLIVEIRA, A. R. M.; Magalhães, I. R. S.; Santana, F. J. M.; Bonato, P. S. MIROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA (LPME): FUNDAMENTOS DA TÉCNICA E APLICAÇÕES NA ANÁLISE DE FÁRMACOS EM FLUÍDOS BIOLÓGICOS. **Química Nova**, v. 31, p. 637-644, 2008.

ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action ( A tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1835 – 1853, 2002.

OZAKI, E. A. **Determinação de Chumbo, Bismuto, Selênio e Estanho em Aços e Ligas de Níquel por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite usando Atomização Direta da Amostra Sólida**. Tese (Doutorado em Química) Analítica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, p. 4-12, 1996.

PAN, Z.; WENG, W.; YAN, H.; YU, Y.; WU, T.; PAN, J. Studies on Temperature Dependent Ionic Liquid Solid-Liquid Extraction Behavior of Rare Earth. **Applied Mechanics and Materials**, v. 40, p. 817 – 821, 2013.

PAWLISZYN, J. **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**. Elsevier, v.1, Italy, 2012.

PAWLISZYN, J. **HANDBOOK OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION**. ELSEVIER. ed. 1, Canada, 2012.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal American Chemistry Society**, v. 85, p. 3533, 1963.

PENA-PEREIRA, F. **Miniaturization in Sample Preparation**. De Gruyter Open. Berlin, 2014.

PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. **Spectrochimica Acta Part B**. v.64, p. 1- 15, 2009.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Porque otimização multivariada?, **Engenharia Sanitária Ambiental – Nota técnica**, Paraná, v. 10, p. 106-110, 2005.

PEREIRA, L. A.; AMORIM, I.; da Silva, J. B. B. Determination of cadmium, chromium and lead in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers. **Talanta**, v. 68, p. 771 – 775, 2006.

PEREIRA, L. A.; AMORIM, I.; da Silva, J. B. B. Development of methodologies to determine aluminum, cadmium, chromium and lead in drinking water by ET AAS using permanent modifiers. **Talanta**, v. 64, p. 395 – 400, 2004.

PINTO, F. G.; JUNIOR, R. E.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample Preparation for Determination of Rare earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.

PINTO, F. G.; LEPRI, F. G.; SAINT'PIERRE, T. D.; DA SILVA, J. 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. **Analytical Letters**. v. 43, p. 949-959, 2010.

PYRZYNSKA, K.; KUBIAK, A.; WYSOCKA, I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. **Talanta**. v. 154, p. 15-22, 2016.

QUIGLEY, A.; CUMMIS, W.; CONNOLLY, D. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction in the Analysis of milk and Dairy Products: A Review. **Journal of Chemistry**. v. 2016, p. 1 – 12, 2016.

RAGHEB, E.; HASHEMI, P.; ALIZADEH, K.; GANJALI, M. R. A Novel Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method Based on

Solidification of Floating Organic Drop for Preconcentration of Pd(II) by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Complexation by a Thienyl Substituted 1,2-Ethanediamine. **Analytical Sciences**. v. 31, p. 119 – 124, 2015.

RAJABI, M.; KAMALABADI, M.; JAMALI, M. R. ; ZOLGNARNEIN, J.; ASANJARANI, N. Applications of response surface methodology for optimization of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of cadmium from water samples. **Human and Experimental Toxicology**, v. 36, p. 620 - 6031, 2013.

RAMEZANI, M.; AZARMEHR, A. A.; MOHAMMADZADEH, A. Ion-Pair-Based Surfactant-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Cadmium in Water Samples: Optimization Using Response Surface Methodology. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 88, p. 2021 – 2028, 2015.

RAMOS, J. C.; Borges, D. L. G. Evaluation of electrothermal vaporization as a sample introduction technique for the determination of trace elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, following dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, 2014.

RAMOS, J. C. **Microextração líquido-líquido dispersiva aliada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado empregando vaporização eletrotérmica como sistema de introdução de amostra**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RAO, T. P.; BIJU, V. M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v. 30, p. 179-220, 2000.

RAO, T. P.; KALA, R. On-line off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides. **Talanta**, v. 63, p. 949-959, 2004.

RAZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1-2, p. 1-9, 2006.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**. v. 1217, p. 2342- 2357, 2010.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. Liquid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 29, p. 1 – 14, 2010.

REED, D. W.; FUJITA, Y.; DAUBARAS, D. L.; JIAO, Y.; THOMPSON, V. S. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 34-40, 2016.

RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCIA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 85-97, 2013.

RESANO, M.; RELLOM L.; FLÓREZ, M.; BELARRA, M. A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 321-328, 2011.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**. v. 1217, p. 2342- 2357, 2010.

RUGGERI, F.; KENETT, R. S.; FALTIN, F. W. **Encyclopedia of statistics in QUALITY and REABIABILITY**. Wiley, v. 1, 2008.

<sup>a</sup>SADEGHI, S.; MOGHADDAM, A. Z. Task-specific ionic liquid based *in situ* dispersive liquid-liquid microextraction for the sequential extraction and determination of chromium species: optimization by experimental design. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p.100511 - 100521, 2015.

SADEGHI, M.; NEMATIFAR, Z.; IRANDOUST, M.; FATTAHI, N.; HAMZEI, P.; BARATI, A.; RAMEZANI, M.; SHAMSIPUR, M. Efficient and selective extraction and determination of ultra trace amounts of  $\text{Hg}^{2+}$  using solid phase extraction combined with ion pair based surfactante-assisted dispersive liquid-liquid microextraction. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 100511 - 100521, 2015.

SARAJI, M.; BOUROUJENI, M. K. Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2027-2066 2014.

SATO, M.; MATSUI, H.; MATSUBARA, T. Atomic absorption spectrometric determianto of europium. **Japan Analyst**, v. 20, p. 856 - 861, 1971.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. Liquid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1 - 14, 2010.

SCHLEMMER, G.; RADZIUK, B. **Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: a laboratory guide**. Birkhauser, Germany, 1999.

SCHLINKERT, D., van den BOOGAART, K. G. The development of the market for rare earth elements: Insights from economic theory. **Resources Policy**, v. 46, p. 272-280, 2015.

SEILER, H. G.; SIGEL, A.; SIGEL, H. **HANDBOOK ON METALS IN CLINICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY**. Basel, Marcel Dekker, 1994.

SEN GUPTA, J. G. Determiation 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 backgroud correction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, p. 93-101, 1993.

SEN GUPTA, J. G. Determiation of yttrium and rare-earth elements in rocks by graphite –furnace atomic –absorption spectrometry. **Talanta**, Great Britain, v. 28, p. 31-36, 1981.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; FILHO, P. C. S. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 242-266, 2015.

SHARMA, R. K. **Chemistry of Chemical Bonding**. Discovery Publishing House. New Delhi. 2007.

SHIBATA, N.; FUDAGAWA, N., KUBOTA, M. Electrothermal Vaporization Using a Tugsten Furnace for the Determination of Rare-Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 636-640, 1991.

SHIBATA, N.; FUDAGAWA, N.; KUBOTA, M. Oxide formation in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta part B**, v. 48, p. 1127 – 1137, 1993.

SHIZHONG, C.; TIANYOU, P.; ZUCHENG, J.; ZHENHUAN, L.; BIN, H. Direct determination of rare earth impurities in lanthanum oxide by fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**. v. 14, p. 1723 – 1726, 1999.

SILVA, J. C. J.; GARCIA, E. E.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 55, p. 847-854, 2001.

SILVA, J. S. A. **Determinação de elementos terras raras em amostras de catalisadores gastos e estudo de interferências por íons poliatômicos em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e célula de reação**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

SILVA, J. S. A.; MARANHÃO, T. A.; OLIVEIRA, F. J. S.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Determination of rare Earth elements in spent catalyst samples from oil refinery by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1062-1070, 2014.

SILVA, J. S.; De JESUS-NETO, R. M.; Jr FIUZA, R. A.; GONÇALVEZ, J. P.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO<sub>2</sub> capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 1-12, 2016.

SIZHIZUKA, T.; SUHARA, H. Atomic absorption spectrometric determination of europium and ytterbium in air-hydrogen flame. **Japan Analyst**, v. 22, p. 899 - 904, 1973.

SKOOG, D. A.; West, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, ed. 8<sup>a</sup>, Cengage Learning, São Paulo, p. 701-740, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, p. 262, 2009.

SLAVIN, W.; MANNING, D. C. The L'vov Platform for furnace atomic absorption analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 35B, p. 701-714, 1980.

SLINGH, G. **Chemistry of Lanthanides and Actinides**. Discovery Publishing House. 2007.

SMITH, M. R. **Stone: Building stone, rock fill and armourstone in construction**, The Geological Society, London, 1999.

SNEDDON, J.; BET-PER, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma emission spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 110-114, 1986.

SOUZA, V. T. R. **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 continua e forno de grafite**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SOYLAK, M.; ONAL, G. Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1130 – 1134, 2006.

STALIKAS, C.; FIAMEGOS, Y.; SAKKAS, V.; ALBANIS, T. Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 175 – 189, 2009.

STARY, J. CRITICAL EVALUATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS INVOLVING 8-HYDROXYQUINOLINE AND ITS METALS CHELATES. **IUPAC CHEMICAL DATA SERIES No. 24 - Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution: Part B: Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Systems**. 1979.

STARY, J. **The Solvent Extraction of Metal Chelates**, Pergamon Press, Oxford, 1964.

<sup>a</sup>STARY, J.; **Equilibrium Constants of Liquid –Liquid Distribution Reaction – PART IV: CHELATING EXTRACTANTS**, IUPAC CHEMICAL DATA SERIES No. 19, Pergamon Press, Oxford. 1978

<sup>b</sup>STARY, J.; FREISER, H. **Equilibrium Constants of Liquid –Liquid Distribution Reaction – PART IV: CHELATING EXTRACTANTS**, IUPAC CHEMICAL DATA SERIES No. 18, Pergamon Press, Oxford. 1978

SUN, Y.; SUN, S.; WANG, C. Y.; ZU, P. Determination of Rare Earth Elements and Thorium at Nanogram Levels in Ultramafic Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass –Spectrometry Combined with Chemical Separation and Pre-concentration. **GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH**, v. não informado, p. 1 – 12, 2012.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; dos SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; da SILVA, E. G. P.; EL\_, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 58 – 67, 2009.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques**. San Diego: Academic Press, p. 1-3, 2001.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker, 2004.



TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, ROMEU, C. ALGUNS ASPECTOS HISTÓRICOS DA CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS. **Química Nova**, v. 20, p. 103-117 1997.

TOMASIK, P.; RATAJEWICZ, Z. **PYRIDINE-METAL COMPLEXES**. John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1985.

TORMEN, L. **Utilização do nebulizador micro-concêntrico para a introdução de solventes orgânicos em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado. Determinação de metais traço em álcool combustível**. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TORMEN, L.; GIL, R. A.; FRESCURA, V. L. A.; MARTINEZ, L. D.; CURTIUS, A. J. The use of electrothermal vaporizer coupled to the inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic, selenium and transition metals in biological samples treated with formic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 717, p. 21-17, 2012.

TRUJILLO-RODRÍGUEZ, M.; ROCÍO-BAUTISTA, P.; PIO, V.; AFONSO, A. M. Ionic liquid in dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**. v.51, p.87-106, 2013.

TSAI, C.; TONG, L.; WANG, C. Optimization of Multiple Responses Using Data Envelopment Analysis and Response Surface Methodology. **Tamkang Journal of Science and Engineering**, v. 13, p. 197 – 203, 2010.

TURKEL, N. Complex formation reactions of Scandium (III), Yttrium (III) and Lanthanum (III) complexes with 8-Hydroxyquinoline. **Science Journal of Chemistry**, v. 1, p. 21 – 25, 2013.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and soil**, v. 267, p. 191-206, 2004.

U.S. Geological Survey, 2016, **Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey**, <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>, Virginia, p. 134-135, 2016.

UCHINO, T.; EBIHARA, M.; FUKUTA, N. Determination of Rare Earth Elements in Precambrian Sediments atisua by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 10, p. 25 – 30, 1995.

VAS, G.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 39, p. 233-254, 2004.

VENABLE, J. D.; HOLCOMBE, J. A.; Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 55, p. 753-766, 2000.

VERREPT, P.; GALBÁCS, G.; MOENS, L.; DAMS, R. Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ETV-ICP-AES): influence of some ICP operating parameters. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 48B, n. 5, p. 671-680, 1993.

VILLEMIN, D.; DIDI, M. A. Extraction of Rare Earth and Heavy Metals, Using Ionic Solvents as Extraction Medium (A Review). **Oriental Journal of Chemistry**. v. 29, p. 1267-1284, 2013.

VIÑAS, P.; CAMPILLO, N.; LÓPEZ-GARCIA, I.; HERDÁNDEZ-CORDOBA, M. Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2067-2099, 2014.

VOLYNSKI, A. B. Chemical Modifiers in Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, p. 905-921, 2003.

VOLYNSKI, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, p. 1607-1645, 1998.

VOLYNSKI, A. B. Mechanism of action platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 103-150, 2000.

WANG, Y.; KE, X.; ZHANG, J.; DU, X.; MA, K.; LI, J. A Novel separation/preconcentration technique based on ultrasonic dispersion liquid-liquid microextraction for determination of trace cobalt by flame atomic absorption spectrometry. **Chemical Society of Ethiopia**, v. 26, p. 9-18, 2012.

WANG, Z.; CHEN, G. Studies on Simultaneous Spectrophotometric Determination of Traces of Cerium (IV), Europium (III), and Ytterbium (III) Using Several Chemometrics Methods. **Microchemical Journal**, v. 53, p. 122 – 129, 1996.

WASS, J. A. **Process Design Understanding the Product and Process Lifecycle Approach to Process Validation – FDA Stage 1**. The Journal of Validation Technology, Special Edition, 2013.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITAMANN, U. **High-Resolution Continuum Source AAS. The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005.

WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – An analytical and diagnostic for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, p. 873-883, 2007.

WELZ, B.; High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 69–71, 2005.

WELZ, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. ed. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

WERCINSKI, S. A. S. **SOLID PHASE MICROEXTRACTION A Practical Guide**. MARCEL DEKKER, INC. United States of America. 1999.

WIZEMANN, H. D.; HAAS, U. The rare earth elements as candidates for isotope selective graphite furnace applications. **Spectrochimica Acta Parte B**, v. 58, p. 931-947, 2003.

WU, H.; WATANABE, N.; TSUKAHARA, R.; ITOH, T.; GOHSHI, Y.; OWARI, M. Highly sensitive determination of trace rare-earth elements in ultra pure rare-earth compounds by combining ICP-MS with HPLC and electrothermal vaporization. **Buseki Kagaku**, v. 49, p. 91-97, 2000.

XIANG, G.; JUANG, 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. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, p. 1342-1348, 2005.

XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, p. 10-28, 2014.

XUE, J.; ZHUNG, L.; FAN, Y.; LI, X. Determination of Rare Earth Elements in Orchard Soil Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, p. 752 – 754, 2013.

YAN, W. Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 1-15, 2013.

YENISOY-KARAKAS, S.; GAGA, E. O.; DOGANGUN, A.; TUNCEL, S. G. Determination of Major and Rare Earth Elements in Bastnasite Ores by ICP-AES. **Atomic Spectroscopy**, v. 37, p. 2701 – 2709, 2004.

YUNGENG, G.; BO, D. Experimental study on the reasons for flow sensitivity and memory effects in the determination of lanthanum and samarium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.51, p. 1147 – 1153, 1996.

ZANG, X.; WU, Q.; ZHANG, M.; XI, G.; WANG, Z. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 37, n.2, p. 161-168, 2009.

ZARE-DORABEI, R.; JALALAT, V.; TADJARODI, A. Central composite design optimization of Ce (III) ion removal from aqueous solution using modified SBA-15 mesoporous silica. **The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique**, v. 40, p. 5128 – 5134, 2016.

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KIYA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373-2390, 2011.

ZEPF, V. **Rare Earth Elements A new Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets**. Springer, ed. 1, Berlin, 2013.

ZGOLA-GRZÉSKOWIAK, A.; GRZÉSKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1382-1399, 2011.

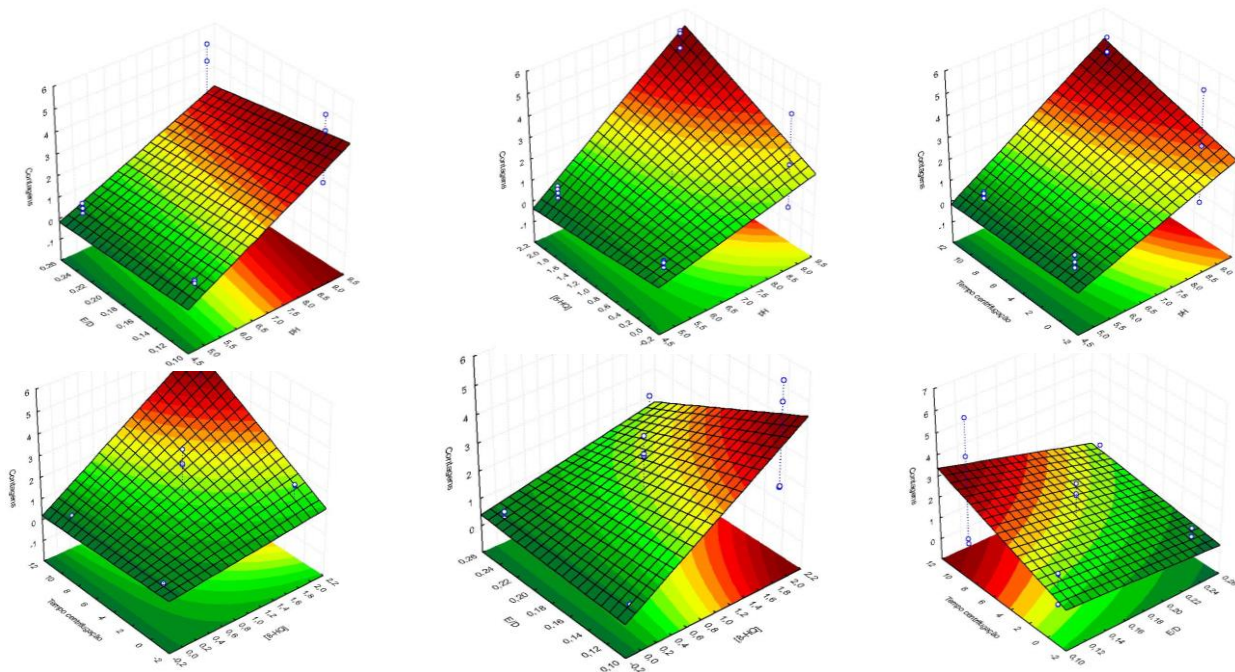
ZHANG, Y.; HU, B.; Determination of some refractory elements and Pb by fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with platform and wall vaporization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 163-169, 2011

ZHAO, E.; ZHAO, W.; HAN, L.; JIANG, S.; ZHOU, Z. Application of dispersive liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber. **Journal of Chromatography A**, v. 1175, p. 137-140, 2007.

ZHERNOKLEEVA, K. V.; BARANOVSKAYA, V. B. Analysis of pure scandium and yttrium and their oxides by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and the inductively coupled plasma mass spectrometry. **Zavodskaya Laboratoriya Diagnostika materialov**, v. 76, p. 20 -26, 2010.

ZIMINA, G. V.; NIKOLAEVA, I. I.; TAUKE, M. V. Separation of rare-earth metals by liquid extraction. **Tsvetnye Metally**, v. 2015, p. 64-70, 2015.

ZUBIANI, E. M. I.; CRISTIANI, C.; DOTELLI, G.; STAMPINO, P. G. Solid Liquid Extraction of Rare Earth from Aqueous Solutions: A Review. **Procedia Environmental Science, Engineering and Management**, v. 2, p. 231-237, 2015



**APENDICE A - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb por ETV-ICP-MS. Perfis obtidos por meio da resposta global.**

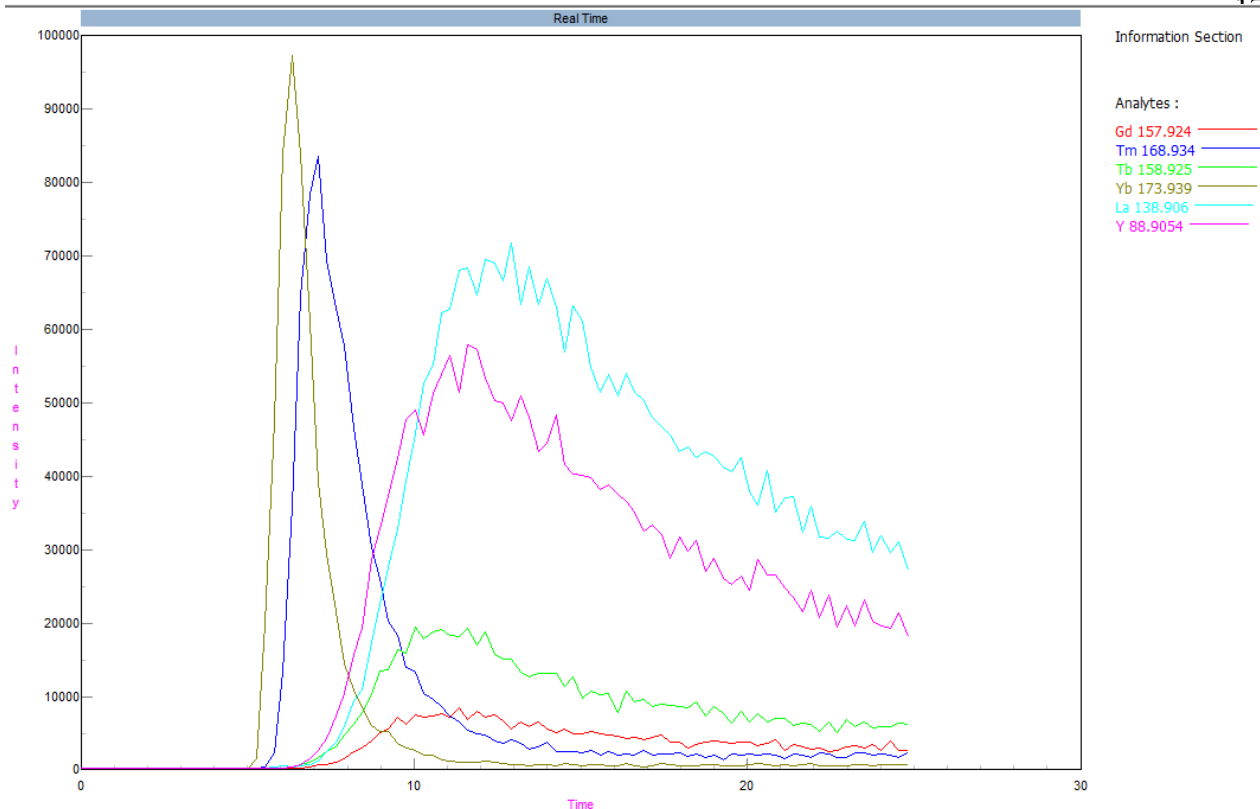




**APENDICE B - Resultados da verificação da exatidão para Gd, Tm, Tb, Yb, La e Y por DLLME usando ETV-ICP-MS como ferramenta de detecção. Tubo recoberto com Zr (500 µg) e adição de PTFE (0,6 µg) entre as medidas. Temperatura de pirólise de 700 °C e de vaporização de 2900 °C.**

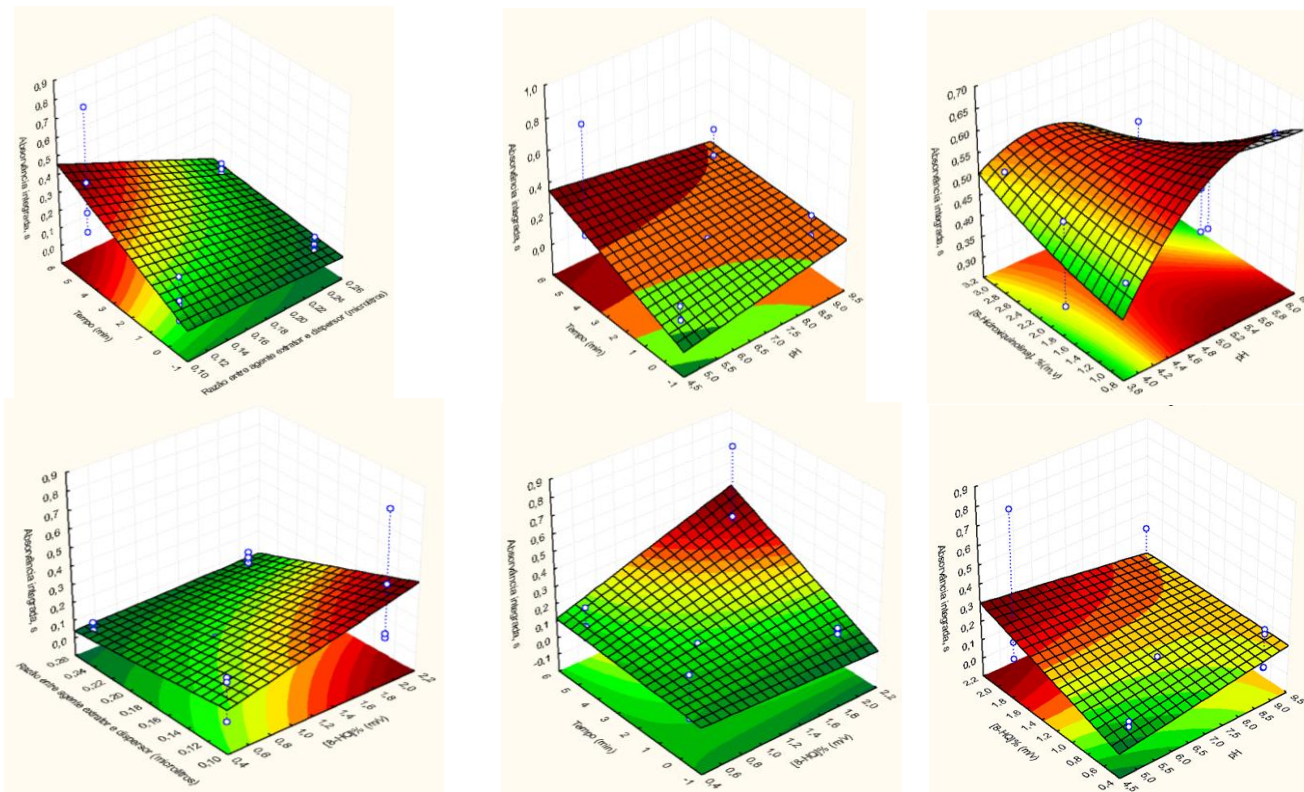
Amostra	Gd		Tm		Tb		Yb		La		Y	
	Determinado	Informado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado
TDB-1	2,7 ± 0,5	7	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,4	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,9	3,4 ± 0,4	5,6 ± 4,3	17 ± 2	7 ± 2	36 ± 4
JG-2	5,12 ± 0,04	8,01 ± 2,13	0,77 ± 0,34	1,16 ± 0,74	0,82 ± 0,16	1,62 ± 0,32	6,3 ± 0,4	6,85 ± 2,15	4,5 ± 0,4	19,9 ± 2,6	37 ± 1	86,5 ± 8,0
WGB-1	1,0 ± 0,1	2,5 á 3,5	0,40 ± 0,06	0,15 á 0,30	0,14 ± 0,03	0,4 á 0,6	0,97 ± 0,15	1,42 ± 0,18	Não quantificável	8,7 ± 1,1	2,0 ± 0,4	14,6 ± 2,7





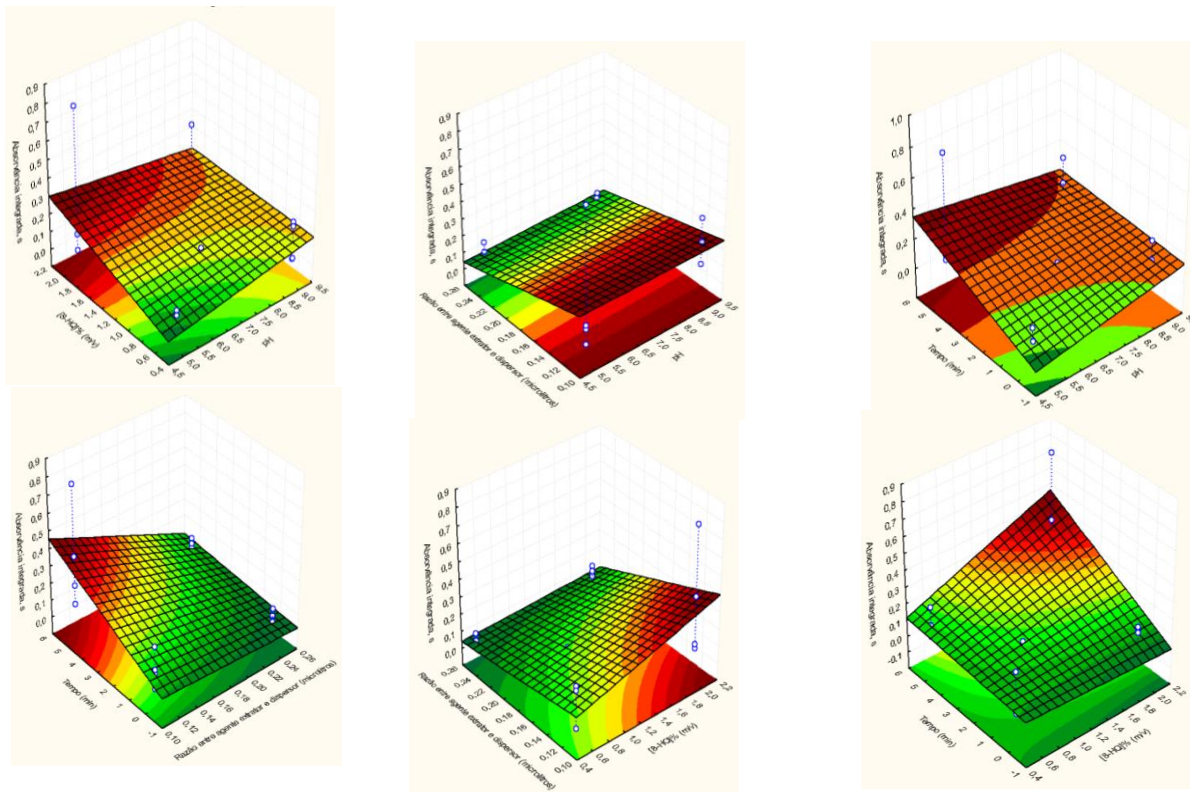
**APENDICE C - Perfil dos sinais transientes para Gd, La, Tb, Tm, Y e Yb extraídos por DLLME usando ETV-ICP-MS para detecção.**





**APENDICE D - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Gd, Sm, Tb e Tm por HR-CS ET AAS. Perfis obtidos por meio da resposta global.**

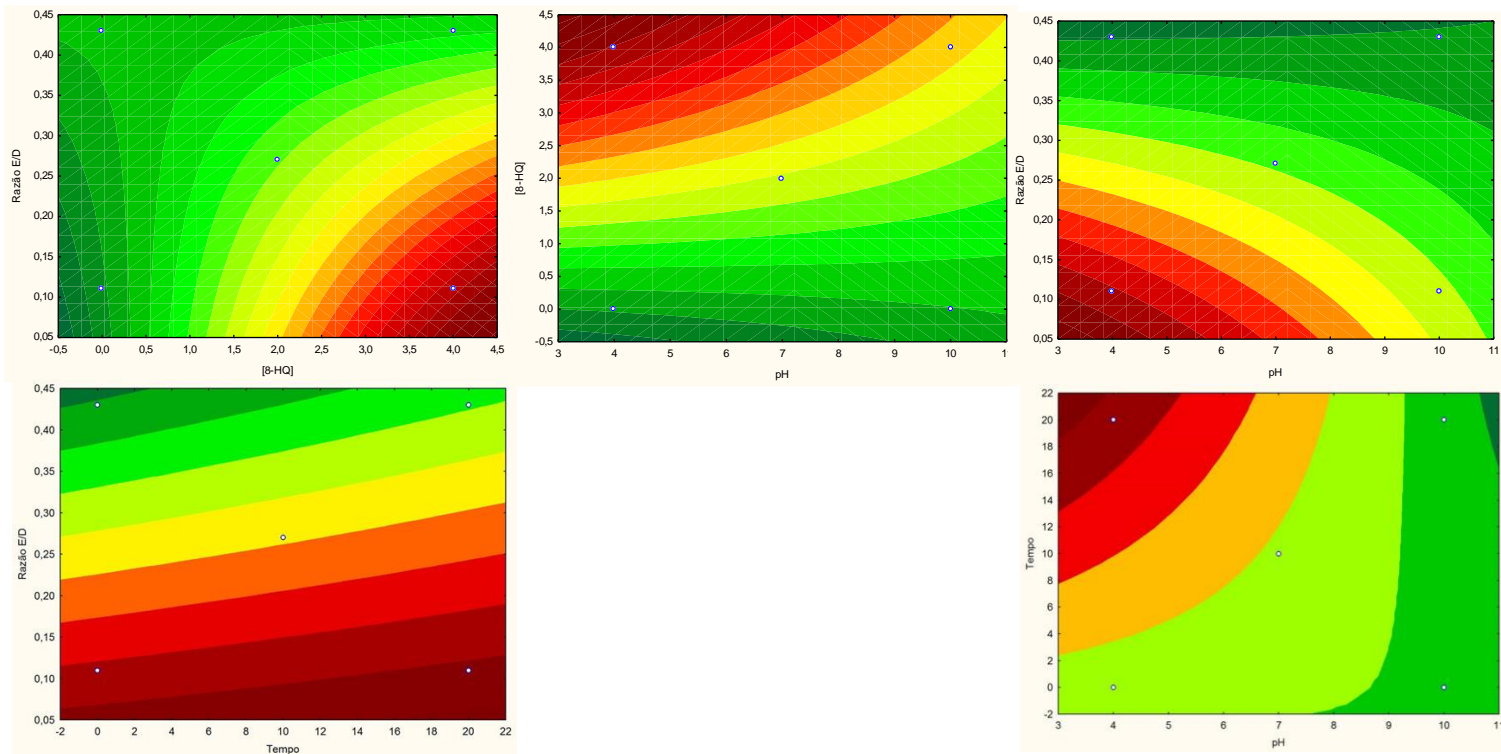




**APENDICE E - Otimização multivariada preliminar avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, volume entre os agente extrator e dispersor, pH e tempo de centrifugação para padrão de Yb  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção.**







**APENDICE F - Tendências gráficas obtidas da análise preliminar da otimização multivariada na DLLME para Eu por HR-CS ET AAS.**



**APENDICE G - Publicação, participação e premiação em eventos científicos vinculados ao trabalho da tese**

RAMOS, JULIANO CARVALHO; BORGES, DANIEL L. G. . Simultaneous determination of six rare earth elements in geological and spent catalyst samples using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following dispersive liquid-liquid microextraction. JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY **JCR**, v. 32, p. 1893-1904, 2017.

Melhor Pôster, XVIII Encontro Nacional de Química Analítica, 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RAMOS, J. C ; BORGES, D. L. G. . MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO VAPORIZADOR ELETROTÉRMICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS. 2016. XVIII Encontro Nacional de Química Analítica, 2016 (Apresentação de Trabalho/Congresso)

RAMOS, J. C.; PIRES, L. Z.; BORGES, D. L. G. . DETERMINAÇÃO DE ITÉRBIO POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA. 2016. XVIII Encontro Nacional de Química Analítica, 2016 (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PIRES, L. Z.; RAMOS, J. C. ; BORGES, D. L. G. . Determinação simultânea de elementos terras raras em catalisadores gastos da indústria petroquímica por DLLME e aliada à HR-CS ET AAS. 2016. XXIII Encontro de Química da Região Sul, 2016 (Apresentação de Trabalho/Congresso).