



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

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM CATALISADORES GASTOS DA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

LETÍCIA ZIMERMANN PIRES

Florianópolis
Novembro/2015

Letícia Zimmermann Pires

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM CATALISADORES GASTOS DA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis
Novembro/2015

Letícia Zimmermann Pires

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM CATALISADORES GASTOS DA INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA À ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges
Orientador

Prof. Dr. Hérica Aparecida Magosso

Dra. Daiane Paula Cunha de Quadros

Florianópolis
Novembro/2015

Dedicatória

Dedico esse relatório de conclusão de curso a minha família, em especial minha mãe que sempre incentivou seus filhos a nunca desistir, mesmo nas horas mais difíceis.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me ter concebido o direito a vida e por ter me oferecido essa oportunidade.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram em todos os momentos dessa jornada, em especial minha mãe e meu irmão.

Ao meu namorado, Douglas Ismael Cadorin, pela paciência e pela ajuda diante dessa jornada.

Aos meus amigos que sempre me incentivaram a nunca desistir.

Ao aluno de doutorado, Juliano Ramos, o qual me auxiliou em toda iniciação científica.

Ao orientador Daniel Borges, pela oportunidade de ingressar no laboratório e contribuir com esse trabalho.

Aos membros do laboratório de espectrometria atômica e de massa que sempre me ajudaram nessa jornada.

E também ao CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

| | |
|---|------|
| LISTAS DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS | viii |
| LISTA DE ABREVIACÕES | ix |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 3 |
| 2.1. Elementos Terras Raras | 3 |
| 2.2. Microextração líquido-líquido dispersiva | 4 |
| 2.3. Espectrometria de absorção atômica | 6 |
| 2.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua | 7 |
| 2.5. Modificadores químicos | 9 |
| 2.6. Otimização multivariada | 9 |
| 2.6.1. Planejamento fatorial completo de dois níveis | 10 |
| 2.6.2. Planejamento Box-Behnken | 10 |
| 3. OBJETIVOS | 13 |
| 3.1. Objetivo geral | 13 |
| 3.2. Objetivos específicos | 13 |
| 4. METODOLOGIA | 14 |
| 4.1. Reagentes, materiais e soluções | 14 |
| 4.2. Instrumentação | 15 |
| 4.2.1. Programa de temperatura | 15 |
| 4.3. Procedimento experimental | 16 |
| 4.3.1. Preparo da DLLME | 16 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 18 |
| 5.1. Curvas de pirólise e atomização | 18 |
| 5.2. Otimizações multivariadas relacionadas à DLLME | 24 |
| 5.3. Parâmetros de mérito e quantificação | 28 |
| 6. CONCLUSÕES | 31 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 32 |
| 8. ANEXOS | i |

LISTAS DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação do procedimento da DLLME. ¹¹ | 5 |
| Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, tem-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (9) rede echelle e (10) detector CCD. ¹⁴ | 8 |
| Figura 3. Representações gráficas do planejamento Box-Behnken. ²² | 11 |
| Figura 4. Curvas de pirólise e atomização para Tm em (a) padrão aquoso contendo 10 mg L ⁻¹ do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl ₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina. | 19 |
| Figura 5. Curvas de pirólise e atomização para Gd. Em (a) padrão e contendo 10 mg L ⁻¹ do analito (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl ₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina. | 20 |
| Figura 6. Curvas de pirólise e atomização para Sm. Em (a) padrão contendo 10 mg L ⁻¹ do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl ₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina. | 21 |
| Figura 7. Curvas de pirólise e atomização para Tb. Em (a) padrão contendo 10 mg L ⁻¹ do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl ₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina. | 22 |
| Figura 8. Otimização com design Box-Benhken e gráfico de pareto avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, pH e tempo de centrifugação para amostra de catalisador gasto e padrão extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção..... | 27 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de Tm, Gd, Sm e Tb por HR-CS ET AAS após aplicação do procedimento da DLLME..... | 16 |
| Tabela 2. Parâmetros de mérito obtidos para Tm, Gd, Sm e Tb por HR-CS AAS com emprego da metodologia da DLLME com análise multivariada..... | 28 |
| Tabela 3. Resultados (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para concentrações de Tm, Gd, Sm e Tb em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica. | 29 |
| Tabela 4. Resultados (em %) para o teste de adição e recuperação de Tm, Gd, Sm e Tb em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica..... | 29 |

LISTA DE ABREVIATÖES

DLLME – Microextração líquido-líquido dispersiva

HR-CS AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

ICP MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

AAS – Espectrometria de absorção atômica

LLE – Extração líquido-líquido

CCD – Dispositivo de carga acoplada

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama

UV – Ultravioleta

RSM – Metodologia de superfície de resposta

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

RESUMO

Os elementos terras raras são constituídos, majoritariamente, por metais do bloco f da tabela periódica, sendo comumente encontrados em baixas concentrações em diversos minerais. Esses elementos são indispensáveis em diversos dispositivos eletrônicos, tais como computadores, celulares, televisores, entre outros. Devido à baixa concentração desses elementos, métodos analíticos apropriados para a determinação são requeridos. Neste âmbito, este trabalho propõe a utilização da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) aliada à espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) para a quantificação simultânea de Gd, Sm, Tb e Tm. As medições simultâneas foram possíveis na região da linha secundária do Gd em 378,305 nm, que abrange linhas secundárias de Sm, Tb e Tm. A fim de propor condições experimentais mais adequadas, considerando possíveis interações entre as variáveis estudadas (pH, tempo de centrifugação, concentração do agente complexante e proporção entre agente dispersor e extrator), as otimizações inerentes à DLLME foram realizadas por meio da metodologia de superfície de resposta, com *design* Box-Behnken. Diversas condições foram avaliadas, revelando que o forno de grafite com plataforma e com a adição de 10 µL de Pd tendo temperatura de pirólise de 1000 °C e temperatura de atomização de 2700 °C são as condições térmicas de compromisso. A otimização multivariada para a DLLME apresentou como condições ótimas concentração de 8-hidroxiquinolina de 2,9% (m/v), tempo de centrifugação de 10 minutos, volume de 900 µL para o etanol e 100 µL de clorofórmio e pH de 9,8. Limites de detecção de 0,1 a 2 µg g⁻¹ foram obtidos, com fator de melhoramento entre 33 e 38. Como aplicação analítica, alguns catalisadores da indústria petroquímica foram analisados.

Palavras chaves: Elementos terras raras, microextração líquido-líquido dispersiva, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

1. INTRODUÇÃO

O uso de tecnologias pela sociedade vem crescendo a cada ano, o que pode ser observado pela facilidade de acesso aos celulares, televisores, *tablets* e computadores. Por esse motivo, a busca por elementos químicos para a fabricação desses dispositivos tecnologicamente avançados vem aumentando, o que inclui o emprego de elementos terras raras. Os elementos terras raras são constituídos, majoritariamente, por metais do bloco f, sendo comumente encontrados em baixas concentrações nos minerais. Os elementos terras raras são amplamente distribuídos no planeta, estando presentes em diferentes continentes, com reservas disponíveis para fins industriais em cerca de 34 países. Segundo os últimos dados apresentados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral do Brasil, 40% das reservas mundiais de elementos terras raras são originárias da China, seguida pelo Brasil (16%) e Estados Unidos (10%). Além disso, a China também é líder na produção mundial, dominando cerca de 89% do mercado, ao passo que o Brasil produz apenas 0,5%.^{1,2}

A procura por esses elementos vem aumentando nos últimos anos, devido à sua crescente utilização em inúmeras aplicações de alta tecnologia, sendo indispensáveis e fundamentais em carros, turbinas eólicas, luzes fluorescentes compactas, televisores de tela plana, telefones, celulares, computadores e tecnologias de defesa. Além disso, também são amplamente utilizados em setores tradicionais, tais como indústria metalúrgica, petrolífera, têxtil e agrícola.³

Além das diversas aplicações dos elementos terras raras, nota-se dificuldades relacionadas à sua separação, obtenção e purificação, tornando-os ainda mais valiosos. Desta forma, a determinação dos elementos terras raras é de crucial importância. As técnicas instrumentais mais comuns para determinação desses elementos são análise por ativação de nêutrons, espectrometria de fluorescência de raios-X e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).⁴ A espectrometria de absorção atômica (AAS) não é usualmente considerada a técnica analítica ideal para a quantificação desses elementos. Com o intuito de tornar a AAS mais atrativa, modificações instrumentais foram propostas, resultando na espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), a qual

possui diversas vantagens em relação à técnica clássica, tal como a possibilidade de determinações simultâneas.

A determinação de terras raras por AAS, em especial com atomização eletrotérmica, é tipicamente caracterizada pela baixa sensibilidade. Assim, a adoção de metodologias que beneficiem a detectabilidade, tais como os métodos de extração/pré-concentração, tornam-se frequentemente necessários. Entre as metodologias atuais de pré-concentração, a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) vem se destacando devido à sua simplicidade, baixo custo, baixo consumo de solventes orgânicos e rapidez na extração, sendo eficaz para a determinação de muitos elementos. A DLLME em princípio foi introduzida em 2006 por REZAEI et al.,⁵ para a pré-concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de água usando a cromatografia gasosa com ionização em chama. Em um curto intervalo a DLLME foi difundida para outras áreas de pesquisa, sendo aliada a diversos instrumentos para atender espécies orgânicas e inorgânicas. Contudo, atualmente, têm-se poucos estudos empregando a DLLME para a determinação de elementos terras raras.

Assim, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um método analítico para a determinação simultânea de elementos terras raras utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva aliada à técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização eletrotérmica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras são constituídos por 17 elementos da tabela periódica, incluindo 15 elementos com números atômicos entre 57 a 71, ou seja, a partir do lantânio ao lutécio (chamado de lantanídeos), além de Sc e Y, que são elementos quimicamente semelhantes. Estes elementos são geralmente divididos em dois subgrupos, o subgrupo do Ce, que são os elementos terras raras "leves" que incluem os elementos que vão do La ao Eu e o subgrupo do Y, os elementos de terras raras "pesados", que incluem Gd ao Lu, bem como Y. ^{1,6}

Os elementos terras raras são eletropositivos, formando geralmente compostos com caráter iônico. Do ponto de vista mineralógico, estes elementos estão na forma de óxidos, halogenetos, carbonatos, fosfatos e silicatos, e eventualmente como borato ou arsenato. Devido ao grande raio iônico e pelo estado de oxidação trivalente ser predominante, os íons dos elementos terras raras possuem números de coordenação altos, comumente entre 6 a 10. Em sua forma de íon livre, são ácidos de Pearson duros, preferindo ligantes contendo oxigênio ou flúor (que são bases de Pearson duras). ^{7,8}

O raio iônico dos elementos na tabela periódica geralmente aumenta com o número atômico em um grupo e decrescem da esquerda para direita em um período, o que reflete o aumento da carga nuclear efetiva (Z_{ef}) que acompanha o aumento do número atômico, a qual é bastante pronunciada na série dos lantanídeos. Este efeito ocorre devido à blindagem fraca dos elétrons f sobre os demais elétrons desta subcamada. Assim, há uma diminuição no raio iônico do La ao Lu, o que é conhecido como contração lantanídica.⁹ Os elementos terras raras, devido à contração lantanídica, possuem similaridade em seus raios iônicos, o que significa que esses elementos são intercambiáveis na maioria dos minerais e é, conseqüentemente, muito difícil separá-los. ⁶

Entre os elementos terras raras, o cério é o elemento mais abundante, seguido do ítrio, neodímio e lantânio.¹⁰ Já em relação aos muitos minerais contendo terras raras, os que são comumente explorados são monazita $[(Ce,La)PO_4]$, um mineral fosfatado no qual predominam os elementos terras

raras leves, bastnaesita [(Ce,La)(CO₃)F], um fluorcarbonato com elementos terras raras leves e o xenotímio [YPO₄], um fosfato de ítrio e terras raras pesados.⁸

Os elementos terras raras possuem baixas sensibilidades o que sugere adoção de metodologias que beneficiem a sensibilidade, tais como os métodos de extração/pré- concentração.

2.2. Microextração líquido-líquido dispersiva

Atualmente a literatura relata diversas metodologias de extração/pré-concentração, as quais têm como objetivo extrair o analito em um menor volume do que o da amostra, aumentando artificialmente a concentração e diminuindo as interferências. Existem diversas metodologias de extração/pré-concentração, que estão, em sua maior parte, classificadas dentre procedimentos de extração líquido-líquido (LLE) ou extração em fase sólida. Dentre as técnicas de LLE, uma metodologia que vem ganhando destaque é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).⁴

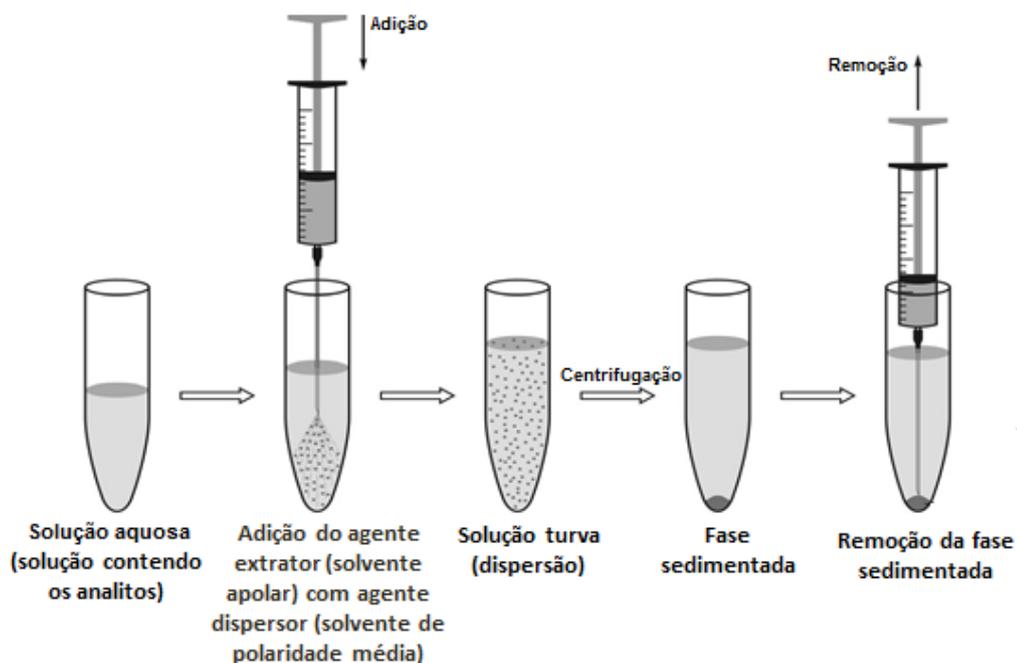
A DLLME é uma técnica de preparo de amostra que oferece alto fator de enriquecimento para amostras aquosas e orgânicas. Esta técnica tem sido bastante aceita devido às suas diversas vantagens, incluindo simplicidade de operação, baixo custo, baixo consumo de solventes orgânicos, elevado fator de pré-concentração e rapidez na extração.¹¹

Sucintamente, a DLLME é uma técnica que se baseia na geração de um sistema ternário de solventes, em que uma mistura adequada de um solvente extrator e um solvente dispersor são rapidamente injetados em um agente dispersivo, convencionalmente em amostras aquosas, através de uma seringa, gerando uma solução turva (agente dispersivo (amostra aquosa)/ solvente dispersor /solvente extrator). Em seguida, é realizada a centrifugação para que as gotículas finas do solvente extrator se acumulem no fundo do recipiente, efetivando assim a separação das fases, e então o solvente extrator contendo os analitos é coletado com uma microseringa e posteriormente analisado.^{12,13}

A técnica também pode ser utilizada para extrações de íons metálicos, em geral após a adição de um agente quelante, para aumentar a eficiência de extração. Com isso, os íons presentes na fase aquosa são extraídos para a

fase orgânica como complexos, para posterior análise por meio de uma ferramenta analítica adequada. O agente quelante é selecionado de acordo com o analito que está sendo analisado, com o intuito de obter-se maior extração, um exemplo de agente quelante é a 8-hidroxiquinolina.¹¹ A Figura 1 representa o procedimento da DLLME.

Figura 1. Representação do procedimento da DLLME.¹¹



Para a condução da DLLME convencional, alguns requisitos devem ser cumpridos para que ocorra com eficácia a extração do analito e para que se obtenha um fator de pré-concentração elevado. Assim, o solvente dispersor deve possuir uma polaridade intermediária, sendo miscível com a fase polar (aquosa) e com a fase apolar (solvente extrator), permitindo maior área de extração e interação entre as fases. Já o solvente extrator deve possuir baixa polaridade para extração dos analitos e baixa solubilidade no meio aquoso.^{11,13}

Por fim, a DLLME convencional é aplicável apenas para analitos hidrofóbicos, não podendo ser aplicada para analitos neutros ou com alta hidrofiliabilidade. O ajuste do pH, assim como o emprego de agentes complexantes podem aumentar a característica lipofílica do analito vindo a ser extraído por esta técnica.¹³

Após aplicação da DLLME a fase orgânica é coletada e levada para análise com uso de uma microseringa em um instrumento adequado para quantificar analitos em baixas concentrações.

2.3. Espectrometria de absorção atômica

Com o intuito de quantificar analitos presentes em baixas concentrações, técnicas analíticas sensíveis se fazem necessárias. A espectrometria de absorção atômica é uma técnica empregada para a determinação de elementos em baixas concentrações nas mais diversas amostras. A técnica utiliza, basicamente, o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece aos princípios da lei de Beer.¹⁴

Um espectrômetro de absorção atômica possui como principais componentes uma fonte de radiação, atomizador, seletor de comprimento de onda, detector e um processador de sinais. A fonte de radiação consiste em um dispositivo que gera radiação eletromagnética, emitindo linhas finas do espectro característico do analito. A fonte de radiação mais utilizada na espectrometria de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico recoberto internamente com o elemento a partir do qual se deseja produzir linhas espectrais, ou com um suporte recoberto com esse metal selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio à pressão de 1 a 5 torr.¹⁵

No atomizador, o analito é convertido a átomos no estado gasoso. Normalmente, utiliza-se atomizador por chama ou atomizadores eletrotérmicos. Nos atomizadores eletrotérmicos, a atomização ocorre em um tubo cilíndrico aberto nas duas extremidades feito de grafite eletrolítico recoberto com grafite pirolítico, com um orifício central para a introdução da amostra. Uma plataforma também pode ser inserida, e fica localizada abaixo do orifício de entrada da amostra. Convencionalmente esse tubos são chamados de forno de grafite.¹⁶

O componente seguinte é o monocromador, que possui uma fenda de entrada e uma fenda de saída, a qual é usada para isolar uma faixa espectral estreita. Já o detector converte o fluxo de fótons (radiação) em fluxo de elétrons

(corrente elétrica), que são convertidos em números proporcionais à quantidade original de fótons.¹⁵

A escolha do atomizador está relacionada com as características do elemento e com a concentração do analito presente na amostra. A técnica de espectrometria de absorção atômica utilizando como atomizador um forno de grafite (GF AAS) permite a análise de alguns microlitros ou de poucos miligramas da amostra. Antes da etapa de atomização, a amostra é submetida a um programa de temperaturas no forno que serve para eliminar os concomitantes. Programas típicos de temperaturas incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa de secagem, o solvente presente na amostra é evaporado a uma temperatura adequada, a pirólise é a etapa onde o analito é separado da matriz, sendo a temperatura adotada a maior temperatura na qual não há perda do analito. Após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura, na de atomização, e a temperatura ideal é, em geral, a menor temperatura na qual se obtenha o maior sinal analítico. Na etapa de limpeza, o forno é aquecido a uma temperatura maior que a de atomização, a fim de eliminar os resíduos que podem estar presentes e evitar efeitos de memória.¹⁵

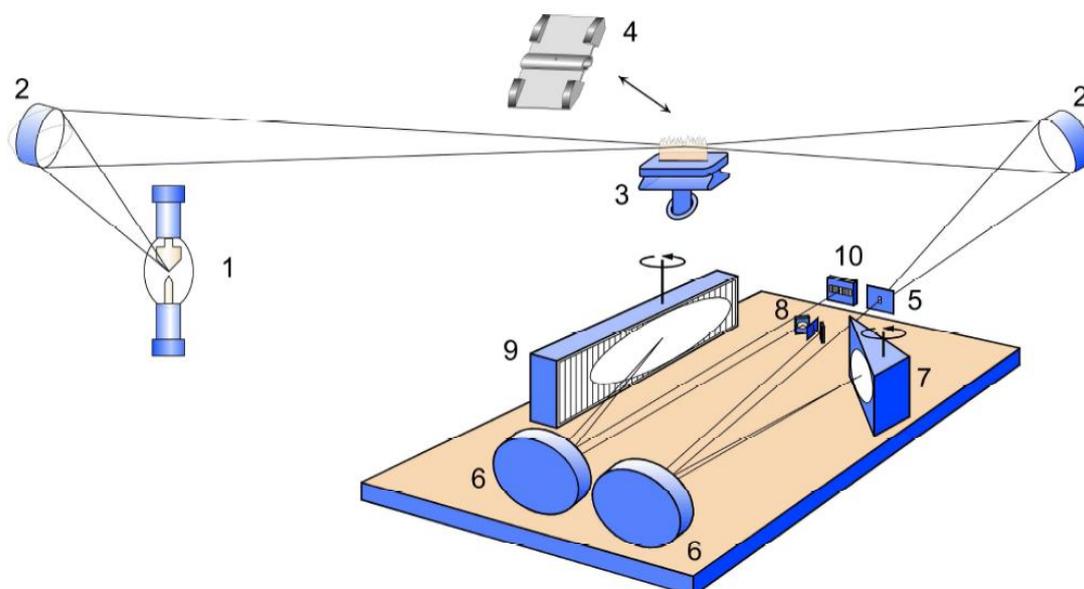
A técnica de GF AAS, possui algumas vantagens em relação à espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), se destacando pela pequena quantidade de amostra necessária, maior sensibilidade, possibilidade de análise de amostras sólidas ou sob a forma de suspensão, análise de amostras viscosas ou amostras com alto teor de sais dissolvidos, além de possuir controle térmico, o qual não é proporcionado pela F AAS.^{15,17}

2.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Com o objetivo de contornar algumas dificuldades associadas aos instrumentos tradicionais de espectrometria de absorção atômica, foi desenvolvido, na década de 90, o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) constituindo uma redefinição da técnica de AAS, sendo uma ferramenta extremamente útil para a análise de amostras complexas.^{14,18}

O primeiro espectrômetro que possui configuração mais próxima da versão comercial atualmente disponível foi proposto em 1996.¹⁴ A representação esquemática atual do HR-CS AAS está apresentada na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, tem-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) rede echelle e (9) detector CCD.¹⁴



As principais mudanças instrumentais comparadas ao equipamento convencional estão relacionadas à fonte de radiação, monocromador e detector. As fontes de radiação foram substituídas por uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm, beneficiando a medida de absorção em intervalos espectrais maiores, podendo-se determinar mais de um elemento por vez. Monocromadores duplos de alta resolução denominados DEMON (Double Echelle Monochromator) foram empregados, nos quais a radiação incidirá em um prisma e em uma rede de difração *echelle*, selecionando o comprimento de onda de interesse, sendo que o monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo spectral selecionado. Já o detector é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), similar aos dispositivos

utilizados em câmeras fotográficas digitais, sensível na região do UV. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, o que significa que todo o ambiente espectral a $\pm 0,2$ nm ao redor da linha analítica torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais.¹⁴

As principais vantagens do HR-CS AAS são uso de apenas uma lâmpada para monitoramento de todos os analitos, melhor razão sinal/ruído, três modos de visualização de dados, correções mais eficientes de fundo, capacidade de determinações multielementares, entre outras.¹⁴

2.5. Modificadores químicos

Os modificadores químicos são definidos de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), como reagentes que podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a altas temperaturas durante a pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização.¹⁷

Em GF AAS o reagente normalmente é utilizado para converter o analito para uma forma menos volátil e ou convertendo os concomitantes para uma forma mais volátil, ambos com intuito de realizar uma separação mais efetiva do analito de seus concomitantes durante a medida. Os elementos mais comumente empregados como modificadores químicos em GF AAS são do grupo da platina, além de elementos formadores de carbetos (W, Mo, Ta, Nb). Um dos modificadores químicos mais utilizados é a mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio, conhecido como modificador universal.¹⁷

2.6. Otimização multivariada

A otimização de procedimentos experimentais que envolvem a análise quantitativa possui como objetivo principal obter a máxima resposta para as variáveis que afetam o procedimento. Normalmente, são realizadas através de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez, o que, em alguns casos, impede o estabelecimento de ótimos verdadeiros, em razão da falta de correlação entre as variáveis, além de ser moroso e dispendioso. Por esse

motivo, otimizações multivariadas têm sido utilizadas com frequência, pois correlacionam as interações entre as variáveis, permitindo a variação simultânea de todos os fatores experimentais e levando a valores ótimos mais adequados.^{19, 20}

Em geral, o processo de otimização multivariada envolve diversas etapas. Primeiramente, é realizada uma seleção dos fatores envolvidos no processo, em geral uma avaliação prévia é realizada no sentido de selecionar de forma sistemática os principais fatores do processo, para posterior avaliação das condições ótimas. Normalmente, isso é feito usando um planejamento fatorial completo de dois níveis ou eventualmente um planejamento fatorial fracionário se o número de fatores estudados é grande.^{21,22}

2.6.1. Planejamento fatorial completo de dois níveis

O planejamento fatorial completo de dois níveis é uma das ferramentas quimiométricas mais empregadas para otimização de processos. Este planejamento é usado para investigação dos efeitos principais e dos efeitos das interações das variáveis em estudo sobre uma resposta analítica. A quantidade de experimentos necessários para o desenvolvimento deste planejamento é determinado pela expressão $n = 2^k$, onde n é o número de experimentos, k o número de fatores e 2 refere-se ao número de níveis. Os níveis dos fatores são codificados por -1 (nível inferior) e +1 (nível superior). Um nível central pode ser incluído, que é codificado como 0, para evitar o risco da perda da relação não linear durante o planejamento e também para determinação do erro.^{21, 23}

A avaliação dos resultados pelo planejamento fatorial completo pode ser feita de diversas formas. Dentre elas, destacam-se o cálculo e interpretação dos efeitos, gráficos de Pareto e gráfico das médias marginais.

2.6.2. Planejamento Box-Behnken

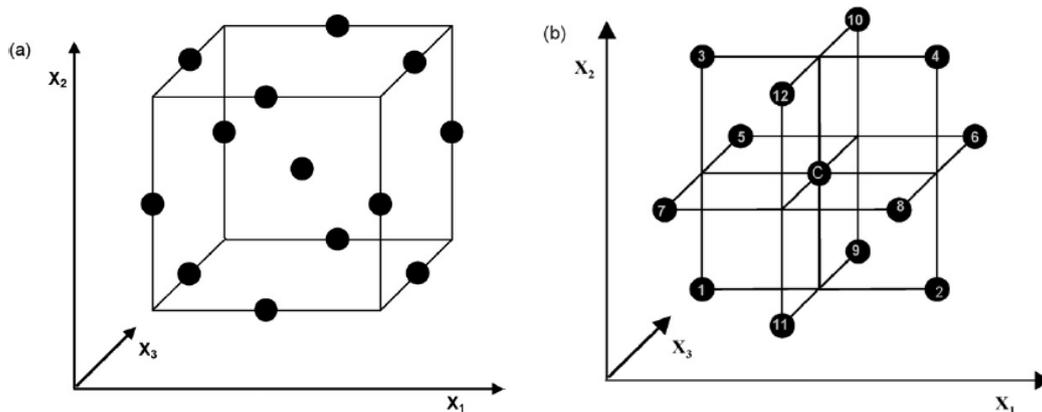
Os fatores considerados estatisticamente significativos para o processo são reestudados com a aplicação de metodologias de superfície de resposta (RSM), mediante o uso de planejamentos que estabelecem modelos quadráticos e lineares. Desta forma, os valores críticos são obtidos a partir dos

modelos gerados, sendo que as condições experimentais (máximo ou mínimo) são determinadas através da derivatização destes. As principais metodologias de resposta são planejamento fatorial de três níveis, planejamento Box-Behnken, planejamento composto central e matriz de Doehlert.^{21,24}

O planejamento Box-Behnken é uma ferramenta de metodologia de superfície de resposta baseada em planejamentos fatoriais incompletos de três níveis que tem boa eficiência em termos de número de experimentos necessários para a obtenção de modelos quadráticos. A representação gráfica para o planejamento Box-Behnken, para três fatores, pode ser vista de duas formas:²²

- a) Um cubo, sendo que as coordenadas da matriz são estabelecidas pelos pontos médios de três eixos e o ponto central, como observado na Figura 3(a).
- b) Interligação de três planejamentos fatoriais completos de dois níveis (um em cada eixo cartesiano) e o ponto central (Figura 3(b)).

Figura 3. Representações gráficas do planejamento Box-Behnken.²²



No planejamento Box-Behnken, os pontos experimentais são localizados numa hipersfera equidistantes do ponto central. Suas características principais incluem a exigência de um número de experimentos de acordo com $n = 2k(k-1) + CP$, onde k é o número de fatores e CP é o número de pontos centrais, além de que todos os níveis dos fatores devem ser ajustados apenas em três níveis (-1, 0, 1), com intervalos igualmente espaçados entre estes níveis.²⁴

Este planejamento está sendo bastante empregado na química analítica, com aplicações que abrangem a otimização de métodos espectrométricos, cromatográficos, eletroforéticos e eletroanalíticos, entre outros.²²

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um método analítico para a determinação simultânea de elementos terras raras utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva aliada à espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização eletrotérmica.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento térmico dos analitos, por meio de curvas de pirólise e atomização.
- Avaliar o efeito decorrente de diferentes condicionamentos do forno de grafite.
- Realizar otimização multivariada avaliando o pH, tempo de centrifugação, concentração do ligante e volumes do agente extrator e dispersor.
- Estabelecer condições de compromisso para a maior eficiência de extração.
- Determinar os parâmetros de mérito.
- Determinar os elementos Tm, Sm, Gd e Tb simultaneamente.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes, materiais e soluções

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza ou passaram por processo adicional de purificação. Para todas as diluições de padrões e amostras foi utilizada água desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. A partir de seus óxidos, soluções padrões dos metais Tm (Tm_2O_3), Sm (Sm_2O_3), Gd (Gd_2O_3) e Tb (Tb_4O_7) (Spex Industries, Nova Jersey, EUA) foram preparadas e foram utilizadas em todos os experimentos. Para ajuste de pH e digestão das amostras, foi feita a adição de HNO_3 (Labsynth, São Paulo, Brasil), bidestilado abaixo do ponto de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysetechnik, Rosenheim, Alemanha), assim como a adição, se necessário, de NaOH (Merck, Darmstadt, Alemanha) para aumento do pH. HCl e H_2O_2 “Suprapuro” (Vetec, Rio de Janeiro) também foram utilizados para digestão das amostras.

Foi avaliado como modificador químico em solução o Pd preparado a partir de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, Darmstadt, Alemanha), com o intuito de reduzir a extensão do sinal transiente. Para a microextração líquido-líquido dispersiva, clorofórmio P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado como agente extrator e etanol absoluto P.A. (Labsynth, São Paulo) como agente dispersor. A 8-hidroxiquinolina (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi utilizada como agente complexante.

Na preparação das soluções e nas misturas ternárias foram utilizados tubos de fundo cônico graduados de polipropileno (PP) de 15,0 ou 50,0 mL (Techno Plastic Products Ag., Zollstr, Suíça ou Ionlab, Paraná, Brasil). Para a adição do agente extrator e dispersor foi utilizada uma seringa, modelo “*gastight*” de 1,0 mL (Hamilton, NV, EUA). Para coletar o pequeno volume da fase orgânica e introduzi-la no tubo de grafite uma microseringa de 50 μL foi empregada (Hamilton). A descontaminação das seringas foi conduzida com propanona (Nuclear, São Paulo). Pipeta de Pasteur de 3,0 mL (J Prolab, São José dos Pinhais, PR) foi utilizada para descarte da fase aquosa.

Soluções tamponadas nos pHs $4,00 \pm 0,05$ (Labsynth), $6,86 \pm 0,05$ (Vetec) e $9,00 \pm 0,05$ (Labsynth, São Paulo) foram utilizadas para calibração do medidor de pH. Como aplicação analítica, alguns catalisadores gastos utilizados na indústria petroquímica foram analisados.

4.2. Instrumentação

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua utilizado foi o modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizador de forno de grafite e com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos. Fornos de grafite com ou sem plataforma, recobertos com grafite pirolítico (Analytik Jena), com aquecimento transversal, foram utilizados. As medidas simultâneas foram realizadas na linha secundária do Gd em 378,305 nm (100% de sensibilidade que possui a mesma sensibilidade que a linha principal, na linha com 2,69% de sensibilidade do Tm em 378,115 nm, na linha com 11 % de sensibilidade do Sm em 378,268 nm e na linha com 9,2 % de sensibilidade do Tb em 378,353 nm.

A digestão das amostras foi feita em forno digestor assistido por microondas, modelo MLS 1200 MEGA (Milestone, Sorisole, Itália) em frascos de perfluoroalcoxi (PFA). Para pesagem das amostras e reagentes, balança analítica modelo AG 204 (Mettler Toledo, Massachusetts, EUA) foi utilizada. Ácido nítrico bidestilado foi utilizado.

Para a determinação dos valores de pH das misturas foi utilizado medidor de pH modelo Q-400A (Quimis, São Paulo) com eletrodo combinado de vidro. Após a realização do procedimento da DLLME foi utilizada centrífuga (Quimis) para acelerar a separação das fases.

4.2.1. Programa de temperatura

Para a determinação simultânea de Tm, Gd, Sm e Tb foi utilizada a técnica de HR-CS AAS com atomização eletrotérmica. O programa de temperaturas empregado está exposto na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de Tm, Gd, Sm e Tb por HR-CS ET AAS após aplicação do procedimento da DLLME.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C/s) | Permanência (s) | Vazão de Ar (L min ⁻¹) |
|------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------------|
| Secagem | 80 | 6 | 5 | 2,0 |
| Secagem | 120 | 3 | 15 | 2,0 |
| Pirólise | 1000 | 300 | 10 | 2,0 |
| Atomização | 2700 | 1350 | 10 | 0,0 |
| Limpeza | 2800 | 500 | 5 | 2,0 |

4.3. Procedimento experimental

4.3.1. Preparo da DLLME

Para a DLLME utilizando os padrões foi adicionado em um frasco de PP de 15,0 mL, uma alíquota de uma solução padrão de Tm, Gd, Sm e Tb, com o objetivo de obter a concentração de 0,5 mg L⁻¹ no volume final de 5 mL. Antes de completar o volume final o pH foi medido, sendo o mesmo ajustado para pH 9,8 com NaOH ou HNO₃. Somente após estes ajustes o volume da solução foi completado com água desionizada. Com o uso da seringa “*gastight*”, a mistura do agente complexante, extrator e dispersor foi introduzida na solução, seguida por centrifugação. Em seguida, a fase aquosa foi descartada com auxílio da uma pipeta de Pasteur e a fase orgânica foi recolhida com uma microseringa, sendo introduzidos 20 µL desta solução no forno de grafite para análise. Para as amostras de catalisadores, procedimentos similares aos dos padrões foram realizados.

Para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, extrações líquido-líquido convencionais foram realizadas, com o intuito de extrair os constituintes majoritários. Cerca de 1,0 g de agente complexante foi pesado em um frasco de PP de 50,0 mL, seguido da adição de alíquotas dos padrões de Tm, Gd, Sm e Tb para obter a concentração desejada para o volume final de 15 mL. Para os padrões, a concentração final foi de 10,0 mg L⁻¹. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de agente extrator e 2,5 mL de agente dispersor e a mistura foi agitada manualmente por 10 minutos. Por fim, a fase aquosa foi

descartada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e a fase orgânica recolhida com uma microseringa, sendo introduzidas alíquotas de 20 μL da fase orgânica no tubo de grafite, para análise. Para extração da amostra, foi adicionado 1 mL da amostra digerida e enriquecida com 5 mg L^{-1} de Tm e 10,0 mg L^{-1} de Gd, Sm e Tb. O restante do procedimento é idêntico ao relatado anteriormente para a realização da DLLME em padrão aquoso.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento do método envolveu a otimização de diversos parâmetros experimentais, com o intuito de viabilizar a determinação simultânea de Gd, Sm, Tb e Tm.

Com o intuito de avaliar o comportamento dos analitos no padrão e na amostra, otimizações foram realizadas para ambas, levando à adoção de condições de compromisso mais adequadas. Catalisadores gastos da indústria petroquímica foram as amostras selecionadas para serem avaliadas. Essas amostras foram selecionadas devido à elevada quantidade de elementos terras raras presentes em sua composição. É importante também relatar que todas as otimizações foram realizadas introduzindo 20 μL do extrato orgânico no forno de grafite, por meio de uma microsseringa.

5.1. Curvas de pirólise e atomização

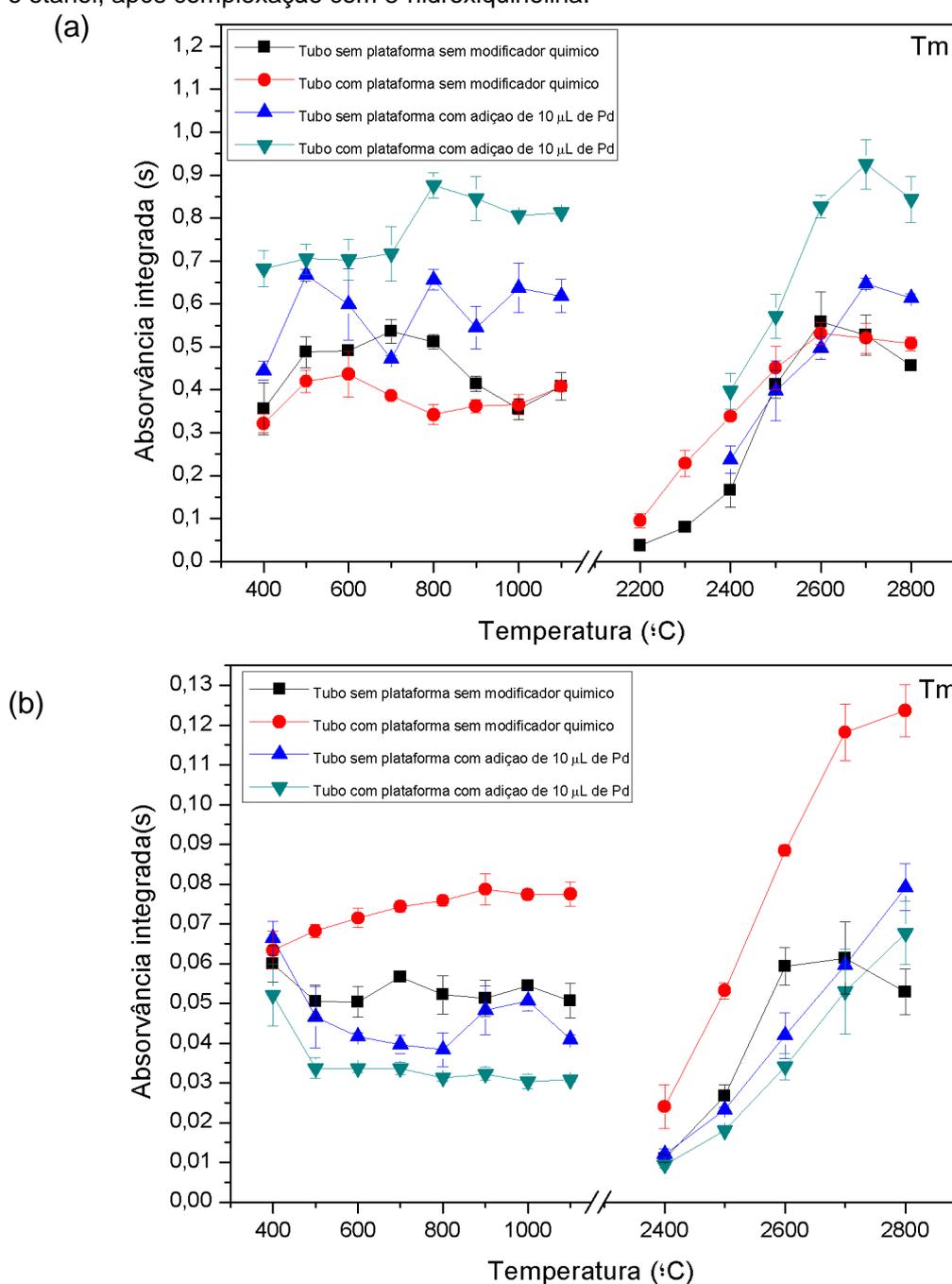
As otimizações em HR-CS GF AAS consistem na avaliação das condições térmicas (construção de curvas de pirólise e atomização para adoção adequada das temperaturas correspondentes) e avaliação referente ao forno de grafite sob diferentes condicionamentos (com e sem uso de plataforma). É necessário ressaltar que as otimizações foram realizadas para o padrão e amostra, ambos submetidos à extração mediada por clorofórmio e etanol após adição de 8-hidroxiquinolina. Alguns modificadores químicos (Pd e Pt) em solução também foram avaliados, com o intuito de melhorar o perfil do sinal transiente. Entretanto, apenas o Pd permitiu reduzir a largura do sinal transiente. Modificadores químicos permanentes como Zr e W também foram testados, mas causaram, aparentemente, a supressão completa do sinal.

Ao total, foram construídas 8 curvas de pirólise e atomização para cada analito monitorado, resultando em 32 curvas de pirólise e atomização para os quatro analitos avaliados. A faixa de temperatura avaliada na etapa de pirólise foi de 400 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ e na etapa de atomização de 2400 a 2800 $^{\circ}\text{C}$, em intervalos de 100 $^{\circ}\text{C}$.

Em relação às curvas de pirólise e atomização, a temperatura de pirólise ideal é a maior temperatura na qual não há perda significativa do sinal analítico,

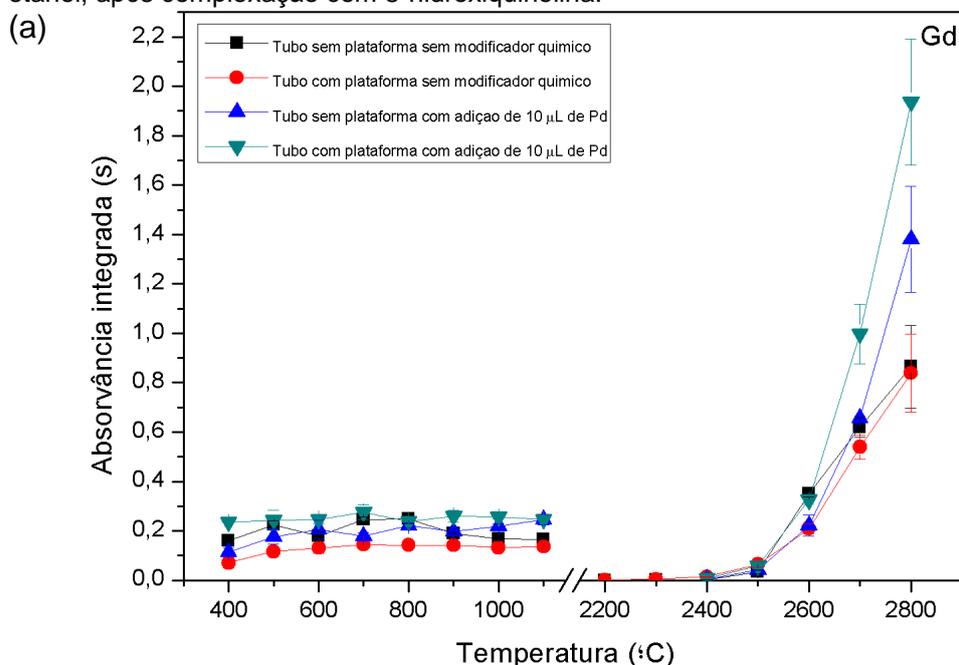
o que implica em eliminação mais eficiente da matriz. Já a temperatura de atomização ideal é a menor temperatura na qual obtêm-se o maior sinal analítico ou o perfil mais favorável de sinal transiente, especialmente para elementos refratários. Essas condições são base para escolha das temperaturas ideais de pirólise e atomização, sendo as condições que proporcionam as melhores condições de estabilidade e sensibilidade. As curvas de pirólise e atomização para Tm, Gd, Sm e Tb com e sem adição de Pd como modificador químico em solução são mostradas nas Figuras 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

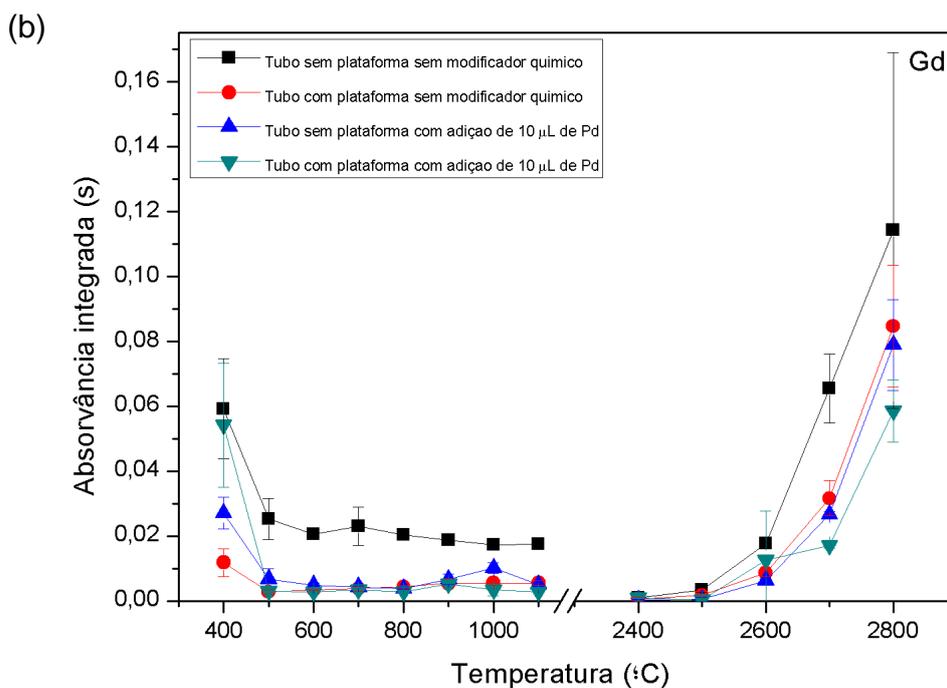
Figura 4. Curvas de pirólise e atomização para Tm em (a) padrão aquoso contendo 10 mg L^{-1} do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl_3 e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina.



A Figura 4 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Tm, onde a temperatura de atomização fixada foi de 2600 °C e a temperatura de pirólise fixada foi de 1000 °C, para padrão e amostra. Avaliando a Figura 4(a), pode-se observar que para o padrão aquoso temperaturas de pirólise de até 1100 °C puderam ser utilizadas, independentemente da condição adotada para a análise no tubo de grafite. A exceção é o uso do tubo sem modificador e sem plataforma, condição na qual o sinal manteve-se estável até 700 °C, e após esta temperatura observou-se uma perda significativa do sinal analítico. Observa-se, ainda, que o uso de modificador químico foi necessário para a obtenção de maior sensibilidade. As curvas de pirólise e atomização para Tm obtido a partir da amostra de catalisador (Figura 4(b)) mostram que alta estabilidade térmica foi obtida em qualquer condição avaliada. Contudo, observa-se que a partir de temperaturas de pirólise de 400 °C ocorre diminuição do sinal analítico, o que é devido à eliminação insuficiente da matriz, gerando fundo no qual não é corrigido. Apenas em temperaturas superiores a 500 °C este fundo é eliminado. Este mesmo efeito foi observado para os demais elementos, como pode ser observado nas Figuras 5(b), 6(b) e 7(b). Na Figura 4(a), também se observa que o uso da plataforma propiciou aumento na sensibilidade quando associado com o Pd, ao passo que para a amostra o uso de plataforma sem modificador químico resultou em uma maior sensibilidade. A diferença significativa que é observada no comportamento térmico nas amostras e no padrão, evidenciam o efeito de estabilização térmica que é proporcionado pela matriz da amostra.

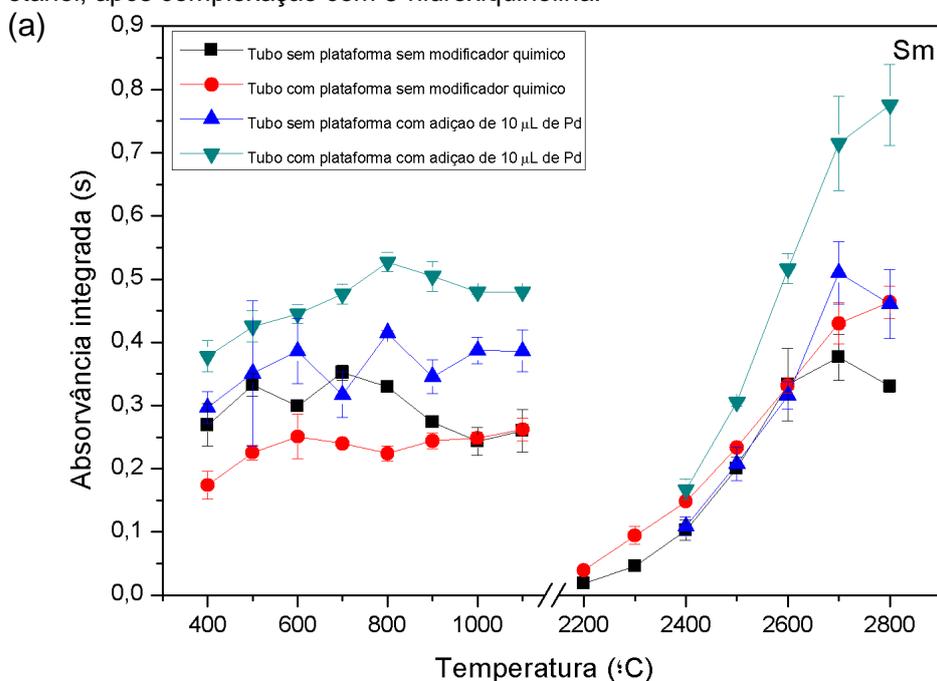
Figura 5. Curvas de pirólise e atomização para Gd. Em (a) padrão contendo 10 mg L⁻¹ do analito (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina.

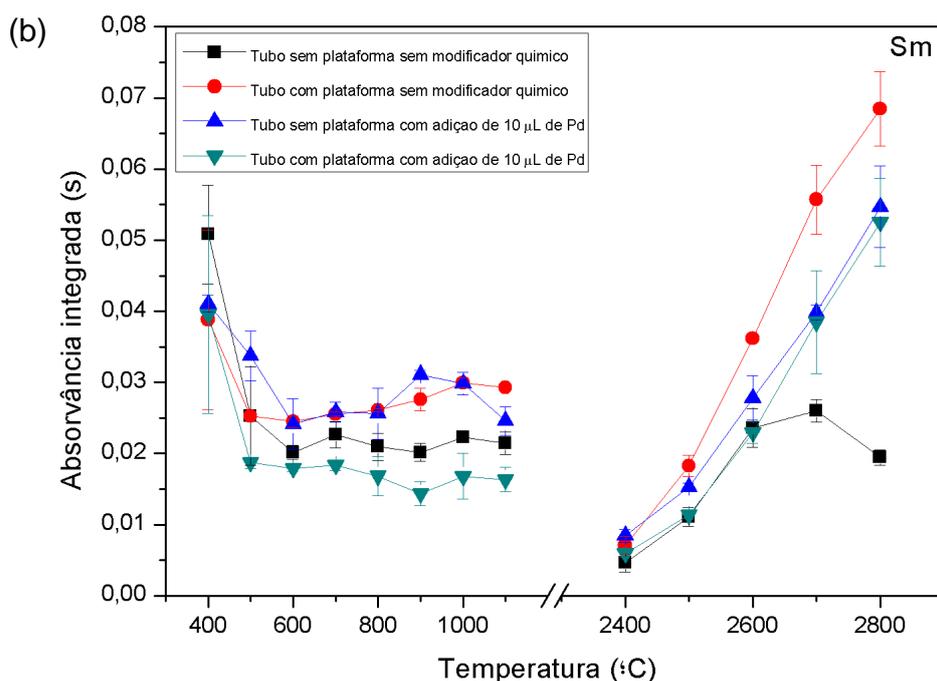




A Figura 5 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Gd, onde a temperatura de atomização fixada foi de 2600 °C e a temperatura de pirólise fixada foi de 1000 °C, para padrão e amostra. Avaliando os gráficos da Figura 5, na etapa de pirólise, observou-se elevada estabilidade térmica, tanto para a amostra como para o padrão. No caso da etapa de atomização para o padrão, o uso de tubo com plataforma e adição de Pd resultou em maior sensibilidade se comparado às outras condições avaliadas. Para a amostra, o uso de tubo sem plataforma e sem modificador propiciou maior sensibilidade, evidenciando que tem uma diferença entre o padrão e amostra no comportamento térmico, indicando que a matriz da amostra proporciona estabilidade térmica.

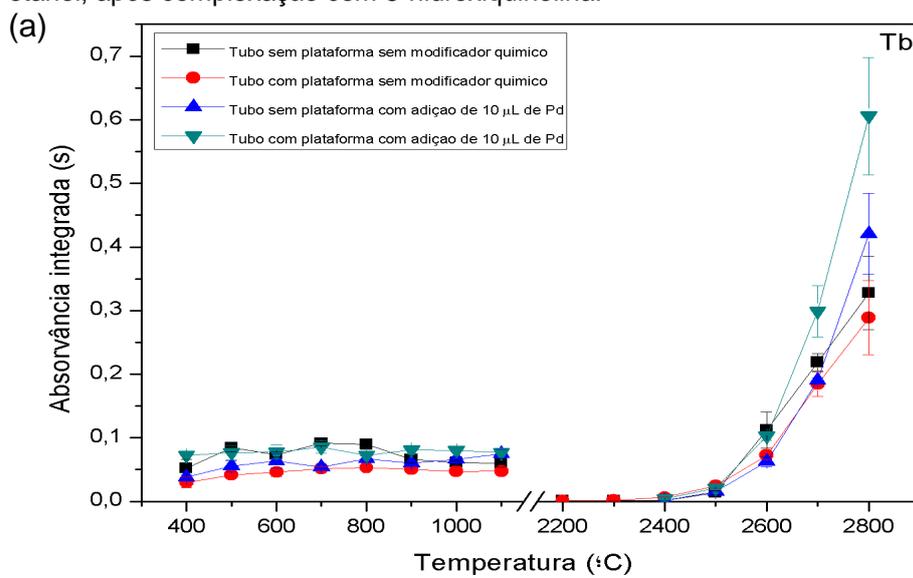
Figura 6. Curvas de pirólise e atomização para Sm. Em (a) padrão contendo 10 mg L⁻¹ do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina.

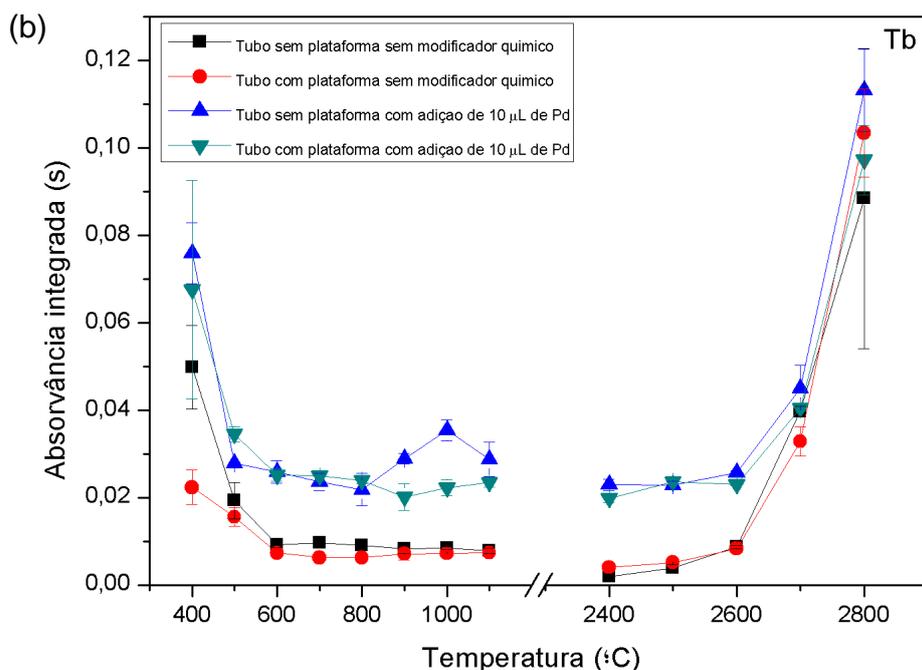




A Figura 6 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Sm, onde a temperatura de atomização fixada foi de 2600 °C e a temperatura de pirólise fixada foi de 1000 °C, para padrão e amostra. Observando os gráficos da Figura 6, nota-se que as curvas apresentaram comportamento similar aos apresentados na Figura 4. A condição para o padrão que propiciou maior sensibilidade foi uso de tubo com plataforma com adição de Pd. Já para a amostra, a maior sensibilidade foi observada em tubo com plataforma sem uso de modificador. A diferença significativa que é observada no comportamento térmico nas amostras e no padrão evidencia o efeito de estabilização térmica que é proporcionado pela matriz da amostra.

Figura 7. Curvas de pirólise e atomização para Tb. Em (a) padrão contendo 10 mg L⁻¹ do analito e (b) catalisador. As curvas foram obtidas para o analito extraído em meio de CHCl₃ e etanol, após complexação com 8-hidroxiquinolina.





A Figura 7 representa os perfis das curvas de pirólise e atomização para o Tb, onde a temperatura de atomização fixada foi de 2600 °C e a temperatura de pirólise fixada foi de 1000 °C, para padrão e amostra. Observando os gráficos da Figura 7, nota-se que para o padrão e para a amostra (Figuras 7(a) e 7(b)) os perfis das curvas de pirólise foram semelhantes aos obtidos para o padrão aquoso contendo Gd, mostrados na Figura 5(a). Já para as curvas de atomização, o uso de tubo com plataforma associado à adição de Pd resultaram em aumento na sensibilidade. Para a amostra a maior sensibilidade foi obtida com o uso de tubo sem plataforma com adição de Pd, evidenciando o efeito de estabilização térmica que é proporcionado pela matriz da amostra.

Embora as avaliações individuais das condições térmicas possam fornecer informações acerca do comportamento de cada analito, a análise multielementar requer a adoção de uma única condição ótima. A obtenção de condições ideais idênticas é difícil, e devem ser selecionadas condições que se aproximam da idealidade. De acordo com os dados observados, pode-se dizer que o melhor condicionamento para o padrão Tm, Gd, Sm e Tb foi o tubo com plataforma com adição de Pd, já para as amostra com exceção da amostra para o Tb, de acordo com os perfis observados tem-se que os resultados foram mais satisfatórios sem o uso de modificador químico. Para a determinação simultânea do Tm, Gd, Sm e Tb o melhor condicionamento foi o tubo com plataforma com adição de Pd, sendo que o tubo com plataforma melhorou a

sensibilidade em alguns casos. O efeito principal, entretanto, é a diminuição nos desvios em relação ao tubo sem plataforma. O uso de Pd foi escolhido por ele beneficiar o melhor perfil do sinal transiente, onde para amostra e para o padrão de Tm, Gd, Sm e Tb observou-se que sem o uso de Pd o sinal se apresentava alargado, sugerindo efeito de memória.

Em relação às temperaturas de pirólise e atomização, observou-se uma tendência de aumento do sinal analítico com o aumento da temperatura, o que possivelmente deve estar relacionado à atomização tardia, a qual provoca sinais mais alargados, acredita-se que a alta interação dos elementos terras raras com o carbono (formação de óxidos e carbetos) seja a responsável. Embora para a maioria dos analitos a temperatura de 2800 °C seja a ideal, pode-se observar desvios elevados nesta temperatura, favorecendo a obtenção de maiores incertezas nas medidas. Assim, a temperatura de atomização adotada foi de 2700 °C, sendo esta a menor temperatura em que se obteve o maior sinal analítico sem desvios elevados. Já para a pirólise, a temperatura adotada foi de 1000 °C, sendo esta a maior temperatura sem decréscimo significativo de sinal analítico, o que também sugere a decomposição mais eficiente da amostra.

Deste modo, a condição térmica que mais se aproxima das condições ideais para os quatro analitos monitorados deve empregar tubo de grafite com plataforma com adição de 10 µg de Pd, tendo temperatura de pirólise de 1000 °C e de atomização de 2700 °C, assumida como condição de compromisso entre o padrão e amostra.

5.2. Otimizações multivariadas relacionadas à DLLME

Considerando a grande quantidade de parâmetros inerentes à DLLME e a possibilidade de correlação entre as muitas variáveis estudadas, a escolha de uma otimização multivariada pode revelar resultados mais completos do que aqueles apresentados pela otimização univariada. Deste modo, foi realizada a otimização multivariada com planejamento fatorial completo, servindo como base para selecionar os fatores estatisticamente significativos que seriam estudados, seguida da otimização com superfície de resposta utilizando o *design* Box-Benhken, onde os fatores significativos seriam reestudados, a fim

de obter valores críticos com o uso de modelo quadrático. Essas otimizações foram realizadas para os quatro elementos monitorados.

Com o intuito de estudar os efeitos das variáveis que influenciam na DLLME, a primeira otimização foi realizada avaliando-se quatro fatores em três níveis: pH (5,0; 7,0; 9,0), concentração do ligante (0,5; 1,0; 2,0 % m/v), razão entre agente extrator e agente dispersor (100+900; 150+850; 200+800 μ L) e tempo de centrifugação (0; 2; 5 min). Assim, analisando visualmente as superfícies de resposta obtidas, foi possível notar que quanto menor a razão entre o agente extrator e dispersor, maior o sinal gerado, e que o sinal também aumenta com o aumento da concentração de 8-hidroxiquinolina. Em relação ao pH e ao tempo de centrifugação, pôde-se observar uma tendência de aumento de sinais acima de pH 9, sendo preciso estender a faixa de estudo. Porém, a otimização multivariada com planejamento fatorial completo não fornece os valores ótimos, sendo que nesta otimização o que se deseja é apenas verificar se os níveis dos fatores sugeridos no estudo inserem-se em um possível valor ótimo e também se as variáveis são relevantes.

Baseado nos resultados preliminares obtidos, todas as variáveis estudadas se mostraram importantes. Assim, para um estudo mais detalhado, foi proposta a otimização através da metodologia de superfície de resposta utilizando o *design* Box-Benhken. Neste novo planejamento, as variáveis estudadas foram avaliadas 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.

Para cada analito monitorado, foram geradas superfícies de resposta com design Box- Benhken tanto para a amostra como para o padrão. Porém, devido ao grande número de superfícies geradas, serão apresentados apenas os resultados finais que surgiram da combinação entre o padrão e a amostra. Para essa combinação foi utilizado o modelo matemático de respostas múltiplas, no qual as condições ideais podem ser determinadas com o uso de superfície de resposta, e a função de Derringer é aplicada para otimizar as respostas simultaneamente. Este procedimento envolve a construção de uma função para cada indivíduo; em seguida, obtém-se uma função geral e esta função maximiza a capacidade de escolher as melhores condições para as variáveis estudadas.²⁶ Assim, será obtida a condição de compromisso a fim de

encontrar condições satisfatórias para o padrão e amostra, beneficiando a quantificação.

As superfícies de resposta e o gráfico de Pareto advindos da resposta múltipla da amostra e do padrão estão presentes na Figura 8.

A Figura 8 demonstra que as condições ótimas foram atingidas, sendo que foi possível observar para algumas superfícies regiões contendo ponto de sela, ou seja, regiões da superfície de resposta que apresentam a resposta máxima para os níveis de algumas variáveis e simultaneamente a resposta mínima para os níveis de outras variáveis do sistema estudado.¹² Assim, observando as superfícies de respostas, na Figura 8(a) tem-se que a concentração de 8-hidroxiquinolina próxima de 3,0 % e o tempo de centrifugação de 10 min constituem-se em regiões de máximo.

Na Figura 8(b) observa-se uma superfície gaussiana, na qual uma região de máximo foi alcançada em pH na faixa de 8,5 a 10 e em concentrações de 8-hidroxiquinolina próximas de 3,0 %. No caso da Figura 8(c), em pH entre 8,5 a 10 e a partir de 6 minutos obtêm-se regiões de máximo.

Através das respostas múltiplas, os pontos críticos (ideais) foram obtidos, sendo pH de 9,8; concentração de 8-hidroxiquinolina de 2,9% (m/v) e no caso do tempo de centrifugação, valores negativos foram encontrados devido à função matemática obtida, mas pelas superfícies de respostas geradas nota-se que tempos superiores há 10 minutos seriam ideais. Contudo, como o tempo máximo estudado foi de 10 minutos, o tempo de centrifugação escolhido foi este. Além disso, tempos superiores a 10 minutos não seriam interessantes pela morosidade nas análises.

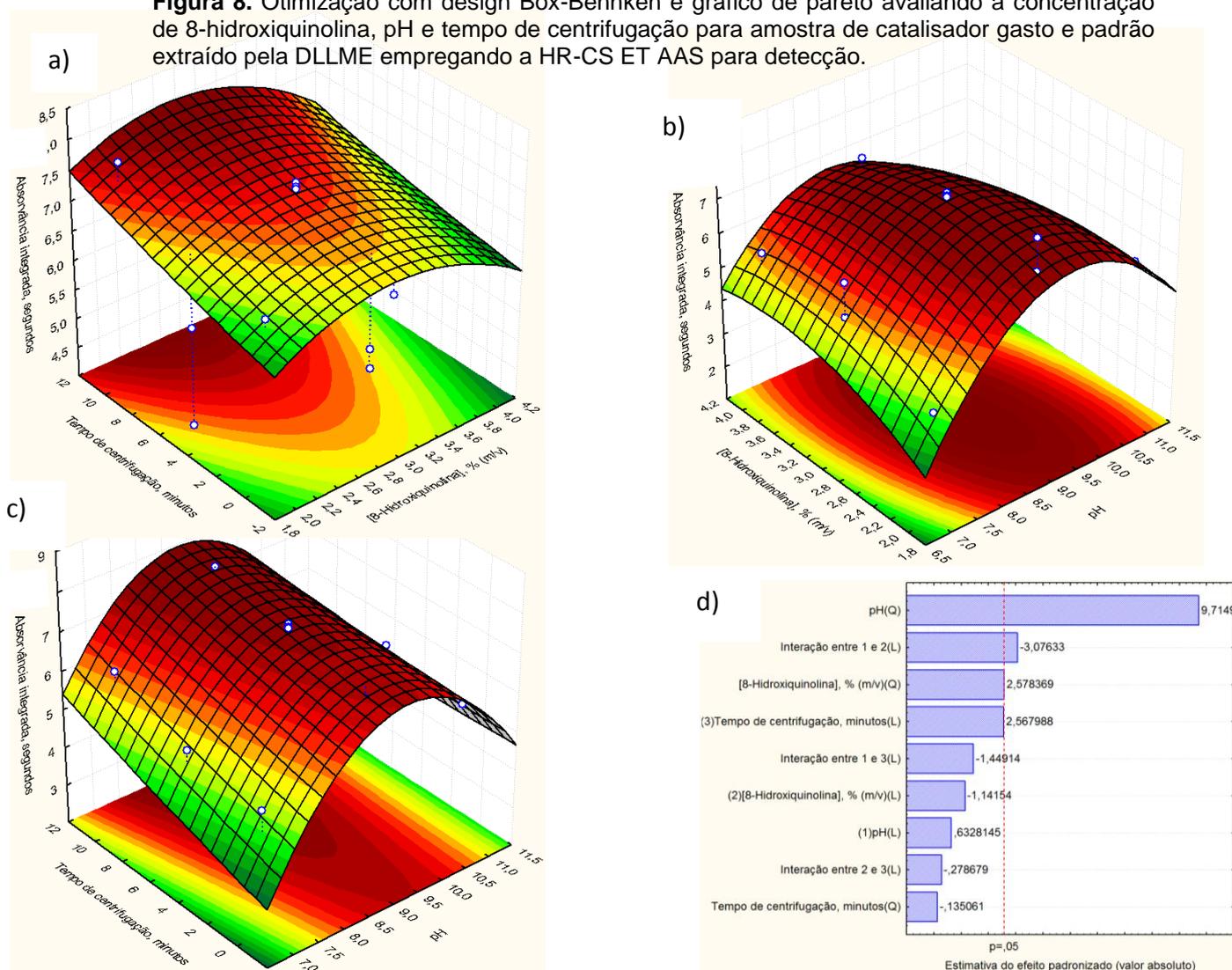
O gráfico de Pareto (Figura 8(d)) também revela informações importantes acerca dos parâmetros significativos da DLLME. No gráfico de Pareto, a linha vertical pontilhada em vermelho é conhecida como linha de referência, sendo que efeitos que estão na linha ou excedem esta linha devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica e tidos como significativos para a DLLME. Assim, nota-se que o pH é o fator mais importante, estando o mesmo com um efeito estimado positivo, ou seja, quanto maior o pH melhor a resposta obtida dentro do intervalo experimental estudado.

A relevância do pH na DLLME está relacionado com a complexação, levando em consideração que a 8-hidroxiquinolina possui dois pKa, em 4,91 e

9,81.²⁷ Assim em pH inferior a 4,91 a 8-hidroxiquinolina está sob forma protonada (átomo de nitrogênio protonado) e, portanto, incapaz de se ligar como quelato a um íon metálico. Com isso há apenas um sítio de coordenação. Em pH superior a 9,81, há perda do H fenólico, originando a molécula aniônica, que representa a forma mais eficientemente coordenável a um íon metálico. Assim, o pH de 9,8 condiz com as expectativas.²⁸ Além disso, a interação entre a concentração de 8-hidroxiquinolina.

Outros fatores que apresentaram significância para a DLLME foram a concentração de 8-hidroxiquinolina, com um valor estimado positivo, revelando que a complexação é mais eficaz com concentrações altas de 8-hidroxiquinolina, provavelmente pela baixa constante de formação do complexo entre os elementos em questão e o ligante. A alta concentração de 8-hidroxiquinolina pode estar relacionada também às altas concentrações (ppm) dos elementos nos experimentos. Por fim, o tempo de centrifugação também se mostrou importante, provavelmente devido à melhor separação entre a fase orgânica e a aquosa.

Figura 8. Otimização com design Box-Benken e gráfico de pareto avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, pH e tempo de centrifugação para amostra de catalisador gasto e padrão extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção.



5.3. Parâmetros de mérito e quantificação

Após otimizar os programas de temperatura e as condições experimentais da DLLME, o método proposto foi aplicado a quatro amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria petroquímica., com o intuito de quantificar Tm, Gd, Sm e Tb.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de mérito obtidos pela metodologia adotada nas condições otimizadas. O fator de melhoramento foi calculado pela razão entre a sensibilidade obtida pela curva de calibração com padrões submetidos à DLLME e a sensibilidade da curva de calibração aquosa, sem pré-concentração. O limite de detecção foi calculado utilizando o desvio padrão de dez medidas do branco multiplicado por três e dividido pela sensibilidade da curva de calibração orgânica, ao passo que o limite de quantificação foi calculado multiplicando o limite de detecção por 3,33.

Tabela 2. Parâmetros de mérito obtidos para Tm, Gd, Sm e Tb por HR-CS AAS com emprego da metodologia da DLLME com análise multivariada.

| Parâmetro | Tm | Gd | Sm | Tb |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Faixa de trabalho (mg L⁻¹) | 0,025 a 2 | 0,025 a 2 | 0,025 a 2 | 0,025 a 2 |
| Coefficiente de correlação | 0,994 | 0,992 | 0,991 | 0,994 |
| Fator de melhoramento | 38 | 36 | 37 | 33 |
| Sensibilidade (L mg⁻¹) | 1,07 | 0,536 | 0,770 | 0,138 |
| Limite de detecção (µg g⁻¹) | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 2 |
| Limite de quantificação (µg g⁻¹) | 0,9 | 0,4 | 0,6 | 6 |

Em resumo, os parâmetros de mérito revelam apreciável sensibilidade relacionada à metodologia proposta, com limite de detecção na ordem de µg g⁻¹, valores adequados de coeficientes de correlação linear (superior a 0,99) e fatores de melhoramento satisfatórios (variando de 33 a 38 vezes).

Como aplicação analítica, quatro amostras reais de catalisadores gastos da indústria petroquímica foram selecionadas para a quantificação. A Tabela 3 expõe os resultados obtidos a partir das quantificações.

Tabela 3. Resultados (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para concentrações de Tm, Gd, Sm e Tb em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica.

| Amostra | Tm | Gd | Sm | Tb |
|-------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| CAT1 | $4,8 \pm 0,7$ | $15,7 \pm 3,4$ | $3,8 \pm 0,4$ | 27 ± 5 |
| CAT2 | $4,1 \pm 0,4$ | $14,2 \pm 1,3$ | $3,1 \pm 0,2$ | 26 ± 3 |
| CAT3 | $3,6 \pm 0,3$ | $10,7 \pm 0,7$ | $2,7 \pm 0,2$ | 29 ± 7 |
| CAT4 | $3,8 \pm 0,2$ | $8,5 \pm 1,2$ | $3,2 \pm 0,3$ | $6,9 \pm 0,4$ |

Para verificação da exatidão do método, método de adição e recuperação foi utilizado, onde uma quantidade conhecida do padrão foi adicionado à amostra para testar se a resposta da amostra corresponde ao esperado a partir da curva de calibração. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos na adição e recuperação.

Tabela 4. Resultados (em %) para o teste de adição e recuperação de Tm, Gd, Sm e Tb em amostras de catalisadores gastos da indústria petroquímica.

| Amostra | Tm (%) | Gd (%) | Sm(%) | Tb (%) |
|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| CAT 1Recuperação (0,1 mg L⁻¹) | 98 a 103 | 56 a 84 | 95 a 100 | 82 a 86 |
| CAT1Recuperação (0,2 mg L⁻¹) | 93 a 101 | 59 a 62 | 94 a 103 | 69 a 74 |
| CAT 2Recuperação (0,1 mg L⁻¹) | 90 a 101 | 78 a 85 | 86 a 96 | 84 a 96 |
| CAT2Recuperação (0,2 mg L⁻¹) | 92 a 102 | 58 a 62 | 93 a 151 | 71 a 80 |

Os resultados obtidos na adição e recuperação revelam que o método foi adequado para o Tm e o Sm, onde uma recuperação acima de 92% foram conseguidas, o método também se mostrou adequado para o Tb onde uma recuperação acima de 70% foi obtida para maioria dos casos. Já para o Gd o método não se mostrou adequado, sendo que foi recuperado cerca de 60%, tal

fato pode estar relacionado ao efeito de memória, onde observasse que sinal transiente se apresentava alargado.

6. CONCLUSÕES

A microextração líquido-líquido dispersiva utilizando 8-hidroxiquinolina como agente quelante, etanol e clorofórmio como agentes dispersor e extrator, respectivamente, mostrou-se viável para a extração e pré-concentração de Tm, Gd, Sm e Tb a partir de soluções aquosas. O procedimento otimizado quimiometricamente mostrou-se adequado e eficaz, permitindo verificar interações entre variáveis e obter valores ótimos de trabalho.

O presente trabalho também mostra que é possível a determinação simultânea de elementos terras raras por microextração líquido-líquido dispersiva aliada à HR-CS AAS, devido ao fato de os analitos possuírem linhas de absorção no mesmo intervalo espectral. A combinação da DLLME com a 8-hidroxiquinolina apresentou ótimos resultados, demonstrando que a metodologia é relativamente rápida e adequada para quantificação de elementos terras raras, exibindo apreciáveis fatores de melhoramento. Como aplicação analítica, a metodologia foi aplicada em catalisadores gastos da indústria petroquímica, revelando que investigações adicionais devem ser necessárias, assim método de adição e recuperação foi realizado revelando que o método foi adequado para Tm, Sm e Tb.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHANHENG, C. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, China, v. 29, p. 1-4, 2011.
2. ANDRADE, R. H. P. Terras raras – Sumário Mineral 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral2014/view>>. Acesso em: 19/06/2015.
3. 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.
4. CELIK, 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.
5. REZAEI, M.; ASSADI, Y., AGHAEE, M.R.M., FARDIN, A., BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography**, v. 1116, p. 1-9, 2006.
6. JORDENS, A.; CHENG, Y.P.; WATERS, K.E. A review of the beneficiation of rare Earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, Canada, v. 41, p. 97-114, 2013.
7. JONES, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T. **Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits**. 1ª ed., Chapman e hall, London, p. 377, 1996.
8. KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare Earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Japão, v. 408-412, p. 1339-1343, 2006.
9. JONES, C.J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. 1ª ed., Bookman, São Paulo, p. 42-44, 2002.
10. ALCÍDIO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. 1ª ed., Cetem, Rio de Janeiro, p. 1-52, 1994.

11. GRZESKOWIAK, A.; GRZESKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in analytical chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1382- 1386, 2011.
12. 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. 1024-1031, 2012.
13. ZANG, X.; WU, Q.; ZHANG, M.; XI, G.; WANG, Z. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 37, n. 2, p. 161-168, 2009.
14. BORGES, D.L.G.; CURTIUS, A.J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista analytica**, n. 18, 58-67, 2005.
15. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a ed., Cengage Learning, São Paulo, p. 797-823, 2006.
16. HOLLER, F.J.; DOUGLAS, A. S.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. 6^a ed., Bookman, p. 244-262, 2009.
17. LEPRI, F.G. **Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru**. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 5-22, 2005.
18. DITTERT, I.M. **Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de cromo e ferro e de cobalto e vanádio em óleo cru usando análise direta por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite**. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 9-14, 2009.
19. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J.L.; NAGATA, N. Porque otimização multivariada?. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, p. 106, 2005.

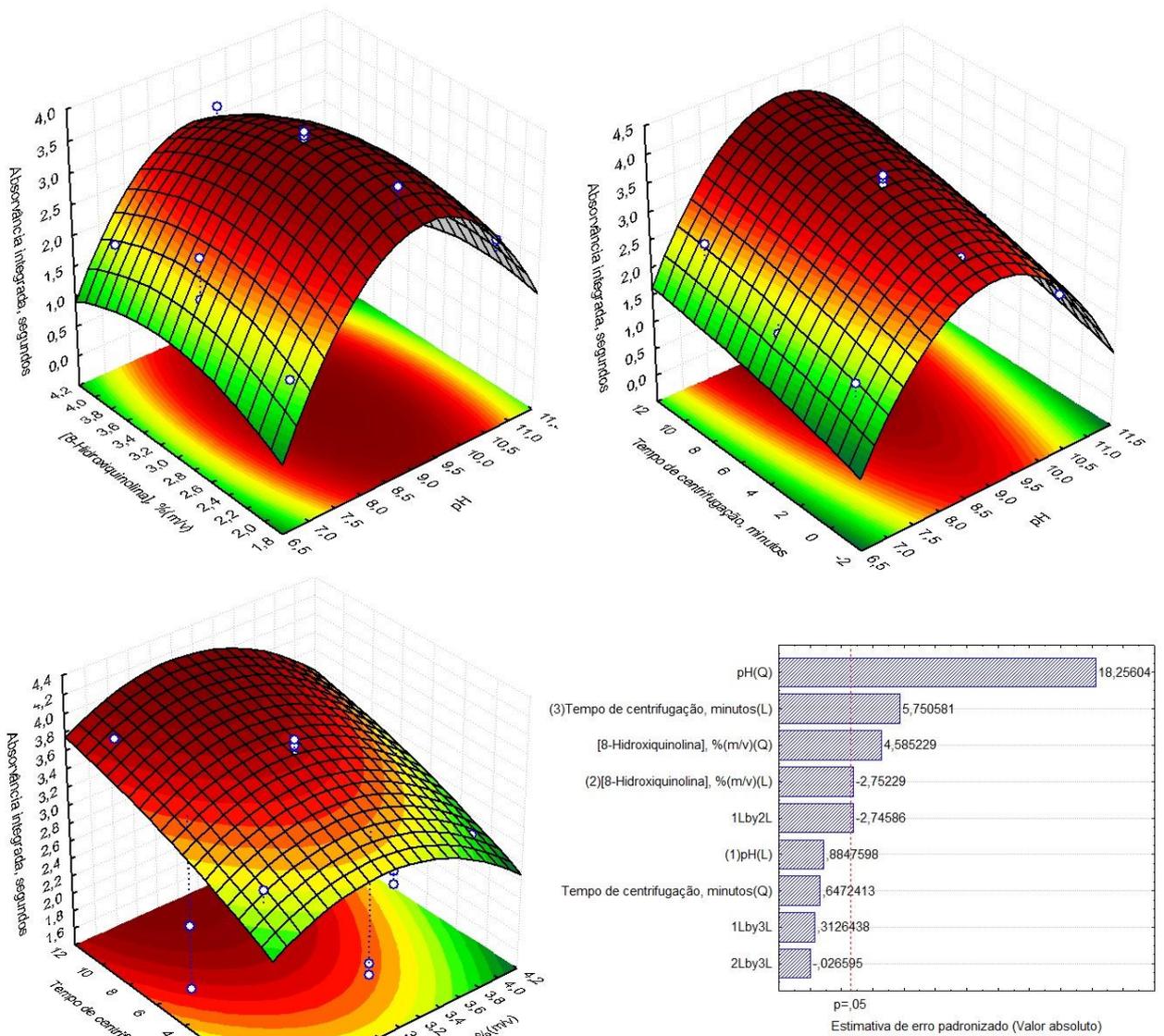
20. NIAZI, A.; KHORSHIDI, N.; GHAEMMAGHAMI, P. Microwave-assisted of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric determination of uranium after optimization based on Box-Behnken design and chemometrics methods. **Spectrochimia Acta Part A**, v. 135, p. 70-72, 2014.
21. FERREIRA, S.L.C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. 1ª ed., Vento Leste, Bahia, p. 26-27, 2015.
22. FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; SANTOS, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, p. 179-186, 2007.
23. LUNDSTEDT, T.; STEIFER, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 42, p. 7, 1998.
24. 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.
25. 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.
26. YUAN, J.; HUANG, J.; WU, G.; TONG, J.; XIE, G., DUAN, J.; QIN, M. Multiple response optimization of ultrasonic-assisted extraction by surface methodology (RSM) for rapid analysis of bioactive compounds in the flower head of *Chrysanthemum morifolium* Ramat. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 192-199, 2015.
27. LIDE, D.R. **Crc handbook of chemistry and physics**. 89ª ed., Taylor and Francis, p. 8-50, 2009.
28. SOUSA, A. R. E. **Estudo da complexação da 8-hidroxi-5-sulfoquinolina com os metais de alumínio e gálio em solução aquosa**. Dissertação de mestrado, Universidade de Coimbra, p. 3-5, 2011.

29. VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química nova**, v. 32, p. 1278-1287, 2009.

30. 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 Brazilian chemical society**, v. 25, p. 1062-1070, 2014.

8. ANEXOS

ANEXO A - Otimização com design Box-Benhenk e gráfico de pareto avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, pH e tempo de centrifugação para padrão extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção.



ANEXO B - Otimização com design Box-Benken e gráfico de pareto avaliando a concentração de 8-hidroxiquinolina, pH e tempo de centrifugação para amostra de catalisador gasto extraído pela DLLME empregando a HR-CS ET AAS para detecção.

