

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**BRUNA AVILA WIETHAN**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
POR CHAMA**

SANTA MARIA, RS

2018

**Bruna Avila Wiethan**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
POR CHAMA**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

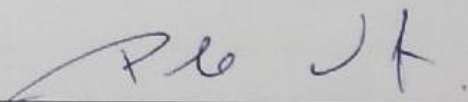
2018

Bruna Avila Wiethan

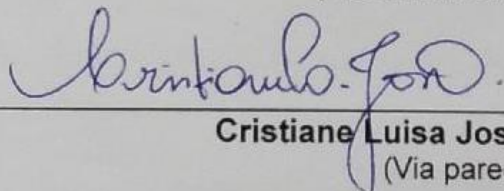
**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
POR CHAMA**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

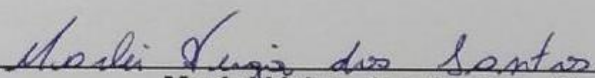
Aprovada em 29 de agosto de 2018:



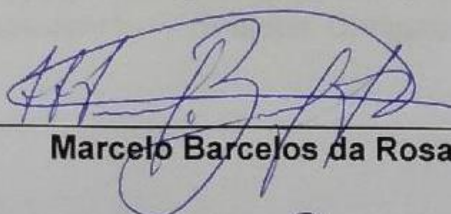
**Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



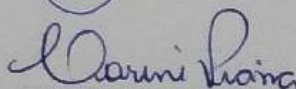
**Cristiane Luisa Jost, Dra. (UFSC)**  
(Via parecer)



**Marlei Veiga dos Santos, Dra. (UFFS)**



**Marcelo Barcelos da Rosa (UFSM)**



**Carine Viana Silva (UFSM)**

## **Dedico**

**À minha família**, pelo incansável apoio e amor incondicional, fundamentais para que eu pudesse concluir esta etapa. Obrigada pai e mãe, pelos valores a mim transmitidos.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a minha família por todo suporte emocional ao longo desse período. Eu jamais teria conseguido se meus pais e irmãos não estivessem ao meu lado, insistindo em dizer que era possível e que eu conseguiria. Toda minha gratidão e amor por vocês. Nos últimos meses em especial, precisei diariamente das doses de apoio e confiança que sempre me acalentaram, e vocês me transmitiram isso de forma impecável.

Agradeço aos queridos amigos que fiz durante esta trajetória, e que levarei sempre comigo. Minha vida é mais feliz porque vocês fazem parte dela. Alex, Ananda e Thaís: obrigada por tudo. Vou lembrar de vocês sempre com muito carinho, e quero sempre ter vocês por perto. Alex, obrigada pelo ombro nos momentos mais difíceis, e pelas risadas nos momentos de descontração. Deixo aqui registrado o meu profundo carinho e respeito pelo ser humano que és.

Professor Paulo, agradeço pela oportunidade de me aceitar como sua aluna de iniciação científica, e posteriormente na pós-graduação. Agradeço pela convivência harmoniosa ao longo destes dez anos de Lachem, és para mim um exemplo de profissional.

Aos demais professores e colegas do grupo, e em especial as professoras Denise Bohrer, Criastiane Jost, Marlei dos Santos e ao professor Marcelo da Rosa, que participaram como membros da banca de qualificação, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e ensinamentos. Suas contribuições foram valiosas para o desenvolvimento deste trabalho e também para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço a Deus. Perdi as contas de quantas vezes recorri a Ele durante esta trajetória. Como sempre, valeu a pena.

Obrigada a Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade do aperfeiçoamento acadêmico, bem como a CAPES e ao CNPq (projeto número 405806/2013-2) pelo auxílio e suporte financeiro.

*“Só levo a certeza de que muito pouco eu sei. Ou nada sei.”*

Almir Sater

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA POR CHAMA

AUTORA: Bruna Avila Wiethan

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

No presente trabalho foram desenvolvidos dois métodos de determinação de elementos terras raras por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama, sendo um método sequencial e outro simultâneo. O método sequencial permitiu a determinação de érbio, escândio, európio, hólmio, itérbio, ítrio, neodímio, samário, térbio e túlio em amostras de águas naturais, as quais não precisaram de pré-tratamento. Apresentou limites de detecção entre  $0,003 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $0,473 \mu\text{g mL}^{-1}$  para as medidas mais sensível (Yb) e menos sensível (Tb), respectivamente. A exatidão foi avaliada através da análise comparativa por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. O método para determinação simultânea de Ca e Gd apresentou, respectivamente, limites de detecção iguais a  $9 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $1,824 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Foi desenvolvido visando a aplicação em amostras de contraste para ressonância magnética a base de quelatos de gadolínio, como ferramenta na determinação de impurezas/contaminantes presentes em tais amostras. Linhas de absorção bem menos sensíveis de disprósio e hólmio também puderam ser identificadas na mesma janela espectral, permitindo a visualização do sinal correspondente a estes quatro elementos simultaneamente.

*Palavras-chave: elementos terras raras, absorção atômica, sequencial, simultâneo*

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY HIGH-RESOLUTION CONTINUUM SOURCE FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

AUTHOR: Bruna Avila Wiethan

ADVISOR: Prof. Dr, Paulo Cícero do Nascimento

In the present work, two methods of determination of rare earth elements by high resolution continuum source flame AAS was developed, being a sequential and a simultaneous method. The sequential method allowed the determination of an erbium, scandium, europium, holmium, ytterbium, yttrium, neodymium, samarium, terbium and thulium in natural water samples as having no pre-treatment. Limits of detection were between  $0.003 \mu\text{g mL}^{-1}$  and  $0.473 \mu\text{g mL}^{-1}$  for the most sensitive (Yb) and less sensitive (Tb) measurements, respectively. Accuracy was assessed through comparative analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. The method for simultaneous determination of Ca and Gd presented, respectively, detection limits equal to  $9 \mu\text{g mL}^{-1}$  and  $1,824 \mu\text{g mL}^{-1}$ . This was developed for the application in magnetic resonance contrast samples based on gadolinium chelates as a tool in the determination of impurities / contaminants present in such samples. Less sensitive absorption lines of dysprosium and holmium could also be identified in the same spectral window, allowing the visualization of the signal corresponding to these four elements simultaneously.

*Keywords: rare earth elements, atomic absorption, sequential, simultaneous*



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Distribuição geográfica das reservas minerais de ETR.....	16
<b>Figura 2</b>	– Reservas minerais de ETR no Brasil.....	16
<b>Figura 3</b>	– Relação entre o número atômico e o tamanho do raio nos ETR.....	17
<b>Figura 4</b>	– Técnicas empregadas na determinação de ETR em diferentes tipos de amostras.....	20
<b>Figura 5</b>	– Técnicas analíticas utilizadas na determinação de ETR.....	22
<b>Figura 6</b>	– Lâmpada de arco curto de xenônio.....	26
<b>Figura 7</b>	– Representação esquemática de um HR-CS AAS.....	27
<b>Figura 8</b>	– Relação das absorções obtidas para os ETR com a variação da altura do queimador para o método sequencial.....	43
<b>Figura 9</b>	– Valores de absorvância obtidos para os ETR por HR CS FAAS no modo sequencial em função da concentração de KCl.....	46
<b>Figura 10</b>	– Análise de regressão obtida pela comparação entre ICP-MS e HR-CS FAAS.....	51
<b>Figura 11</b>	– Sinal analítico obtido por HR-CS FAAS em modo sequencial para determinação de ETR.....	55
<b>Figura 12</b>	– Imagem tridimensional dos espectros obtidos na determinação de Eu e Ho em água natural.....	56
<b>Figura 13</b>	– Otimização do fluxo de N <sub>2</sub> O para determinação de Ca e Gd.....	60
<b>Figura 14</b>	– Otimização da altura do queimador para determinação simultânea de Ca e Gd.....	61
<b>Figura 15</b>	– Variação da absorvância de Ca e Gd em função da concentração de KCl.....	62
<b>Figura 16</b>	– Espectro obtido na determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS FAAS.....	63
<b>Figura 17</b>	– Espectro obtido na determinação de Ca e Gd por HR-CS FAAS em solução contendo Dy e Ho.....	65
<b>Figura 18</b>	– Espectro obtido na análise da amostra de agente de contraste para ressonância magnética pelo método simultâneo.....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Vantagens da HR-CS AAS frente à LS AAS.....	27
<b>Tabela 2</b>	– Concentração das espécies metálicas adicionadas nas amostras artificiais preparadas contendo ETR.....	30
<b>Tabela 3</b>	– Concentrações dos padrões utilizados nas curvas de calibração.....	32
<b>Tabela 4</b>	– Absorvâncias obtidas para Dy, Eu e Ho por LS FAAS e HR-CS FAAS.....	40
<b>Tabela 5</b>	– Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) testados para determinação dos ETR por HR CS FAAS no modo sequencial.....	42
<b>Tabela 6</b>	– Parâmetros instrumentais do método sequencial por HR-CSFAAS...	45
<b>Tabela 7</b>	– Características analíticas para a determinação sequencial de elementos terras raras por HR-CS FAAS.....	47
<b>Tabela 8</b>	– Comparação entre os limites de detecção obtidos com HR-CS FAAS e com LS FAAS e ICP-MS .....	48
<b>Tabela 9</b>	– Otimização do número de pixels utilizados no método sequencial.....	50
<b>Tabela 10</b>	– Recuperação e precisão obtidas na determinação de ETR por HR-CS FAAS.....	52
<b>Tabela 11</b>	– Valores de concentração das demais espécies presentes nas amostras de água naturais analisadas.....	53
<b>Tabela 12</b>	– Valores de concentração encontrados para os ETR por ICP-MS e pelo método sequencial por HR-CS FAAS.....	58
<b>Tabela 13</b>	– Otimização do número de pixels utilizados no método simultâneo.....	62
<b>Tabela 14</b>	– Parâmetros instrumentais para a determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS FAAS.....	63
<b>Tabela 15</b>	– Faixa linear obtida para Ca e Gd no método simultâneo.....	64

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

<b>AAS</b>	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>AAS CS</b>	<i>Atomic Absorption Spectrometry Continuum Source</i>
<b>CCD</b>	<i>Charge-Coupled device</i>
<b>ETR</b>	<i>Elementos Terras Raras</i>
<b>FAAS</b>	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>GF AAS</b>	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>HMDE</b>	<i>Hanging Mercury Drop Electrode</i>
<b>HR-CS FAAS</b>	<i>High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>ICP-OES</b>	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
<b>ICP-MS</b>	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>
<b>LCO</b>	<i>Lâmpada de Cátodo Oco</i>
<b>LOD</b>	<i>Limit of Detection</i>
<b>LOQ</b>	<i>Limit of Quantification</i>
<b>LS AAS</b>	<i>Line source Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>LS FAAS</b>	<i>Line Source Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>MCR</b>	<i>Material de Referência Certificado</i>
<b>NAA</b>	<i>Neutron Activation Analysis</i>
<b>TR</b>	<i>Terras Raras</i>
<b>UV</b>	<i>Ultra-Violeta</i>
<b>XRF</b>	<i>X-Ray Fluorescence</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
3.1 Elementos Terras Raras.....	15
3.2 Espectrometria de Absorção Atômica .....	23
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
4.1 Instrumentação.....	28
4.2 Reagentes e Soluções.....	29
4.3 Amostras e Preparo de amostras.....	29
4.4 Procedimento Experimental.....	31
4.5 Parâmetros de Mérito.....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
5.1 Espectrometria.....	34
5.2 Voltametria.....	35
5.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	38
5.4 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua por Chama.....	39
<b>5.4.1 Otimização dos parâmetros instrumentais para             determinação sequencial de ETR em água natural.....</b>	<b>41</b>
<b>5.4.2 Tampão de ionização.....</b>	<b>45</b>
<b>5.4.3 Parâmetros de Mérito.....</b>	<b>47</b>
<b>5.4.4 Aplicação em amostras reais.....</b>	<b>56</b>
<b>5.4.5 Determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS             FAAS.....</b>	<b>59</b>
<b>5.4.6 Parâmetros Instrumentais.....</b>	<b>60</b>
<b>6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>
<b>9. APÊNDICE.....</b>	<b>77</b>
9.1 Apêndice A.....	78
9.2 Apêndice B.....	80

## 1. INTRODUÇÃO

As características dos elementos que fazem parte do grupo chamado terras raras potencializa seu emprego nos mais diversos ramos da indústria, alavancando seu comércio e o desenvolvimento científico. Todavia, a determinação dos elementos terras raras é considerada uma tarefa analítica complexa, principalmente devido a suas semelhanças químicas, baixas concentrações nas matrizes e interferência de elementos concomitantes.

Em virtude da necessidade e dificuldade de determinação desses elementos em diversos tipos de amostras, esta tese propõe métodos de determinação destas espécies por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama (HR-CS FAAS, do inglês, *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*).

Via de regra os elementos terras raras não são determinados por absorção atômica, serão então expostas as razões que motivaram o desenvolvimento dos dois métodos bem como seu uso como alternativa aos métodos tidos como convencionais. As amostras utilizadas no trabalho não necessitaram de tratamento prévio, mas o método mostra-se promissor na análise de diferentes amostras desde que sejam devidamente tratadas previamente à análise. Os métodos foram comparados com outros previamente relatados na literatura, de forma a mostrar suas vantagens e desvantagens.

Para uma melhor compreensão, após a revisão bibliográfica será apresentado o caminho percorrido ao longo do período de doutoramento, no sentido de apresentar as técnicas utilizadas visando a determinação dos terras raras, bem como as razões que culminaram com o desenvolvimento dos métodos via HR-CS FAAS.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de métodos de determinação de elementos terras raras por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama. De maneira a atender a atual demanda de determinação de elementos terras, em virtude do crescente interesse por estes metais, busca-se desenvolver métodos sequenciais e simultâneos de determinação. Procura-se assim avaliar a presença de tais elementos em amostras ambientais da região de Lavras do Sul, antiga área de mineração, como possível área de exploração de terras raras. Ainda, procura-se avaliar a presença de terras raras e outros elementos em amostras de contraste para ressonância magnética, de forma a avaliar a presença de contaminantes em tais formulações.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Elementos Terras Raras

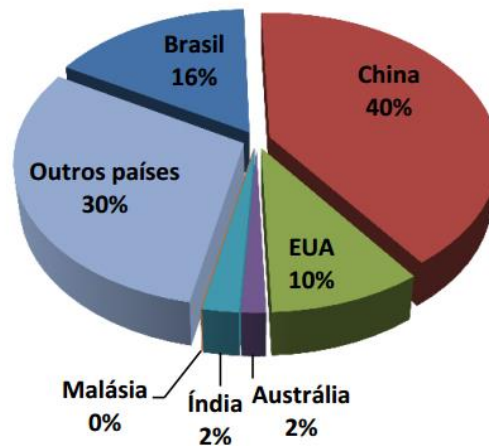
O grupo de elementos químicos conhecidos como terras raras (ETR ou TR) referem-se a escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La), bem como os 14 elementos químicos seguintes ao lantânio, conhecidos como lantanídeos: cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), ytérbio (Yb) e lutécio (Lu). Totalizam então, dezessete elementos químicos, com propriedades físico-químicas e características de ocorrência muito semelhantes.

De acordo com Dean e Dean (1996) os primeiros ETR foram descobertos por volta de 1792 quando o professor Johann Gadolin, em Estocolmo, chamou de “íttria” o que para ele seria um óxido de ítrio puro. Hoje sabe-se que ítria é uma mistura de óxidos de ETR.

Fato é que ao longo do século XIII e XIX os ETR foram sendo descobertos, bem como seus minerais. Na época, a nomenclatura baseava-se na aparência dos óxidos (a semelhança dos metais alcalinos terrosos) o que justificaria o termo “terras”. O termo “raras” também é inapropriado, uma vez que este termo foi empregado em decorrência da dificuldade de isolamento desses elementos na forma de seus óxidos. Acreditava-se que não eram abundantes na natureza, mas o aperfeiçoamento de métodos de análise permitiu mais tarde conhecer as abundâncias relativas, e hoje sabe-se que alguns são mais abundantes na crosta terrestre do que elementos como chumbo, estanho e metais do grupo da platina (MARTINS; ISOLANI, 2005; SPEDDING, 1978; SERRA, 2011; FRANÇA, 2012).

Percebe-se então, que os elementos terras raras não são raros, apenas não são encontrados naturalmente na forma metálica, nem em concentração suficiente para uma fácil recuperação de seus minérios (C-TEMPO, 2011). A Figura 1 mostra como as reservas minerais de terras raras estão distribuídas geograficamente.

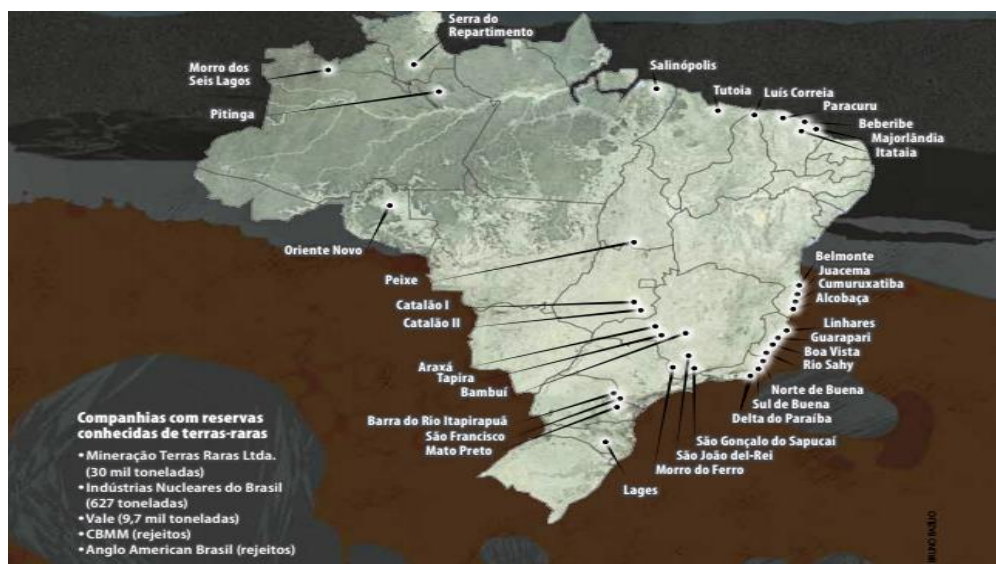
**Figura 1** – Distribuição geográfica das reservas minerais de terras raras no mundo.



Fonte: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral. Brasília, 2014.

De acordo com o gráfico, o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial de reservas de minerais contendo terras raras. No país, essas jazidas estariam distribuídas conforme mostra a Figura 2, que indica os principais pontos de reserva mineral para exploração de ETR.

**Figura 2** – Reservas minerais de ETR conhecidas no Brasil



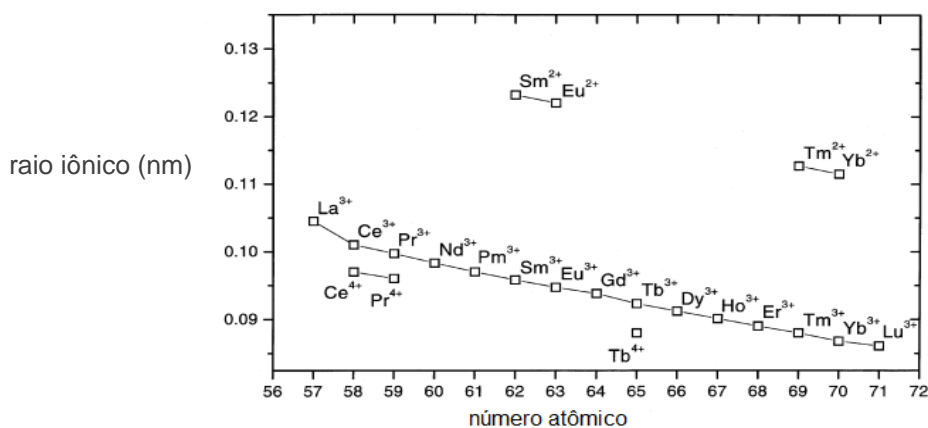
Fonte: SENADO FEDERAL. Terras-raras: Estratégia para o futuro. 2013.



Mais de duzentas espécies de minerais contém ETR, entretanto em baixas concentrações o que dificulta sua exploração. Os minerais que possuem interesse comercial são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita (ZIANI, 2015).

A exploração, separação e comercialização desses elementos é muito dispendiosa e isso é reflexo das características muito semelhantes que os terras raras apresentam. O fenômeno conhecido como contração lantanídica é responsável pelas propriedades físicas e químicas tão semelhantes entre os elementos do grupo. A distribuição eletrônica permite entender esse fenômeno, que ocorre devido ao aumento do número atômico e diminuição do raio atômico e iônico. A contração lantanídica ocorre devido à uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Conforme o número atômico aumenta, os orbitais 4f vão sendo preenchidos, sua natureza interna e menor capacidade de blindagem quando comparados aos orbitais s, p ou d, promovem uma repulsão intereletrônica que é superada pelo aumento da carga nuclear. Então, a blindagem imperfeita dos orbitais 4f faz com que cada novo elétron adicionado aumente a carga nuclear efetiva sobre os orbitais mais externos e essa atração intensa ocasiona a diminuição no tamanho do raio (Figura 3). Conseqüentemente, a basicidade também decresce ao longo da série (ABRÃO, 1994; SOUZA FILHO; REDLING, 2006; SERRA, 2014) e essa diferença influencia a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais e a separação por métodos de fracionamento (C-TEMPO, 2011).

**Figura 3** – Relação entre o número atômico e o tamanho do raio nos ETR.



Fonte: Gupta; Krishnamurthy, 2004

A contração lantanídica é vista como a principal responsável pela semelhança química entre os lantanídeos, o que torna muito difícil o processo de separação para a obtenção dos elementos individuais. Por apresentarem-se predominantemente no estado trivalente, e seus raios iônicos serem bastante próximos, a substituição entre os ETR é encontrada nos retículos cristalinos, o que justifica o encontro simultâneo destas espécies em um mesmo mineral (ABRÃO, 1994; LEE, 2003). A química de coordenação destes elementos também é reflexo da proteção dos elétrons dos orbitais 4f, o que ocasiona um pequeno envolvimento desses orbitais no estabelecimento de ligações químicas, levando os lantanídeos a formarem complexos com alto caráter iônico, com elevada labilidade nos compostos de coordenação (ABRÃO, 1994).

Os lantanídeos via de regra são classificados em leves, médios e pesados de acordo com seus números atômicos. Fazem parte do grupo dos elementos terras raras leves (ETRL) lantânio, cério, praseodímio, neodímio e promécio; dos médios (ETRM) samário, európio, gadolínio e térbio; e o grupo dos terras raras pesados (ETRP) conta com disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio.

O consumo mundial de terras raras tem crescido significativamente nos últimos anos, juntamente com o número de suas aplicações. A ampla empregabilidade dos ETR deve-se a exploração das propriedades magnéticas, ópticas e redox características, aliadas a leveza, resistência e eficiência energética. São elementos considerados fundamentais para o desenvolvimento tecnológico e industrial. Seu uso nas mais diversas áreas como, metalurgia, química, engenharia de materiais, aeronáutica, eletrônica, entre outras, está intimamente ligada a pureza dos respectivos óxidos (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; ABRÃO, 1994; LOUREIRO, 1994).

Dentre as inúmeras aplicações dos ETR podemos citar: metalurgia (aços e ligas especiais), craqueamento do petróleo, fibras ópticas, supercondutores, reatores nucleares, lâmpadas, lasers, etc. Fertilizantes têm sido enriquecidos com lantanídeos a fim de melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas. É sabido que as plantas absorvem os ETR do solo, podendo com isso, introduzi-los na cadeia alimentar (ICHIHASHI; MORITA; TATSUKAWA, 1992; ZHANG, 2000; WANG et al., 2008; CHEN, 2013; LI et al., 2013). Nos sistemas fisiológicos sabe-se que os lantanídeos afetam algumas rotas bioquímicas, onde os efeitos parecem vir principalmente da similaridade entre os raios iônicos dos lantanídeos com os íons

Ca<sup>2+</sup>. Essa semelhança estimulou pesquisas e inclusive o desenvolvimento de alguns medicamentos que já foram testados no tratamento da aterosclerose, artrite reumatoide e câncer (FRICKER, 2006). A toxicidade desses elementos ainda é alvo de estudo, mas pesquisas apontam que podem ser citotóxicos a alguns tecidos como pulmão e fígado, acarretam alteração na estrutura óssea além de bloquear os canais de cálcio. Entre efeitos tóxicos e terapêuticos, o uso clínico fica dependente da intensidade dos efeitos colaterais (ZIANI, 2015).

Ainda não se sabe ao certo o potencial tóxico e o risco que os ETR podem causar no ambiente, mas sabe-se que são usados na agricultura e que as plantas conseguem absorver-los do solo, introduzindo-os na cadeia alimentar.

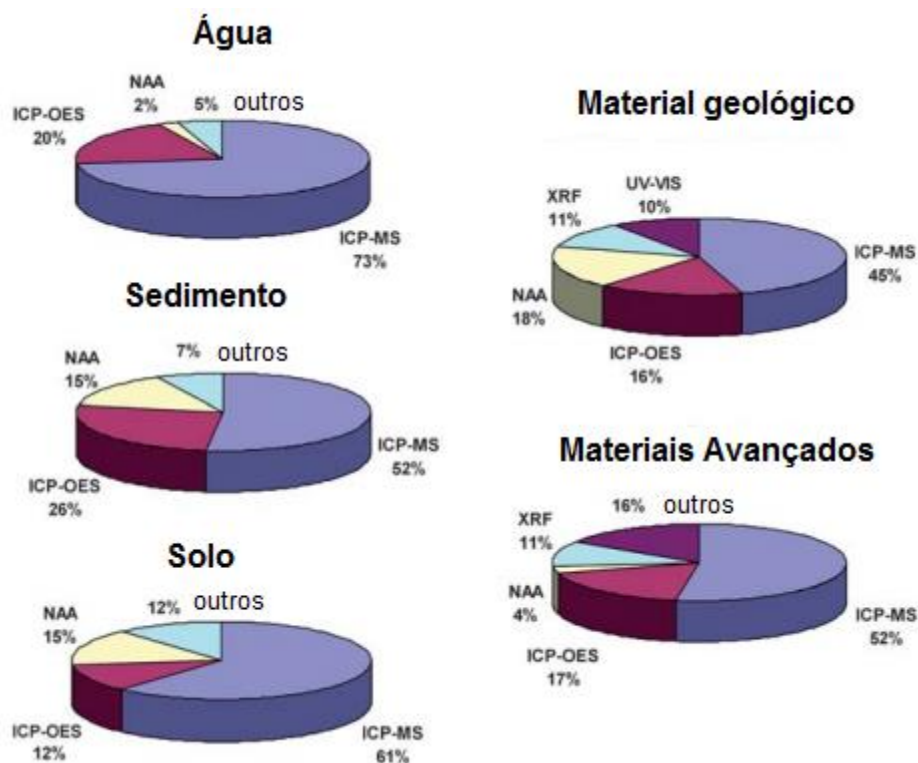
Fica evidenciada então a vasta aplicabilidade desde elementos, considerados essenciais para o ramo industrial e tecnológico, bem como no âmbito agrícola e medicinal. No entanto, independente da finalidade, o emprego dos terras raras é dependente de processos de separação para obtenção dos óxidos individuais. Processo esse que vem ganhando cada vez mais espaço no cenário político e econômico mundial. A China, detentora de grande parte das reservas, e também líder na produção, vem impondo restrições ao comércio e alavancando o valor do produto sob o qual tem domínio na oferta mundial. Essa situação vem preocupando vários países como Estados Unidos, Canadá, Austrália, Brasil e África que passaram a retomar as pesquisas de desenvolvimento de produção (SENADO FEDERAL, 2013). A oferta não consegue atender a demanda mundial que só faz crescer, à exemplo do que ocorre com os preços, que para alguns elementos em 2011 tiveram aumento de 600% (ZIANI, 2015). A diminuição no fornecimento conduziu os terras raras à lista dos elementos críticos. A escassez dos produtos não está ligada somente a mineração, mas a melhora na eficiência do processamento e refino (LIMA, 2012).

Com a vasta aplicação, aumenta a exposição e a provável incorporação dos seres vivos a esses elementos. Torna-se então de fundamental importância o desenvolvimento de métodos que permitam a determinação destes elementos nos mais diferentes tipos de amostras, seja para confirmar a pureza dos óxidos, a concentração em matrizes biológicas e ambientais, procedimentos de separação, em rochas/sedimentos/minerais com interesse geoquímico, entre outros exemplos.

As técnicas frequentemente empregadas para a determinação de ETR em amostras incluem a Análise por Ativação Neutrônica (NAA, do inglês *Neutron*

Activation Analysis), Fluorescência de Raios-X (XRF, do inglês *X-Ray Fluorescence*), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer*) conforme pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4** – Técnicas geralmente empregadas na determinação de ETR em diferentes tipos de amostras.



Fonte: adaptado de Zawisza; et al., 2011.

Como os ETR possuem tamanho e carga similares, a separação de um elemento dos outros é uma tarefa bastante difícil, fundamentada nas pequenas diferenças de basicidade, estabilidade e solubilidade dos seus compostos. Além da dificuldade de separação, os métodos geralmente apresentam eficácia limitada. As rotas de separação empregam várias técnicas, onde primeiramente deve ocorrer a

separação dos ETR dos demais elementos presentes no mineral com posterior separação dos ETR por grupos (leves, médios e pesados) e finalmente a obtenção dos óxidos individuais. Esta marcha analítica é complexa e cara, cuja tecnologia empregada não está totalmente disponível, o que torna a pesquisa a respeito dos parâmetros desse processo tão importante (MORAIS; CIMINELLI, 2002; CTEM, 2013).

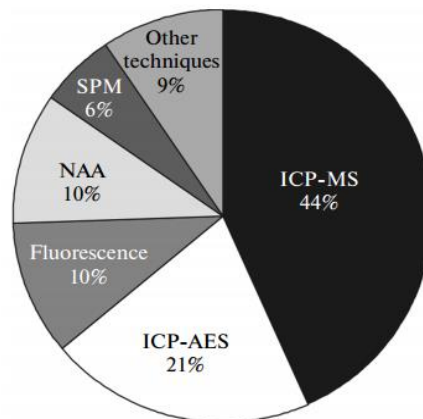
Zawisza e colaboradores (2011) publicaram uma revisão sobre a determinação de ETR por técnicas espectroscópicas a partir dos anos 2000, ressaltando as vantagens e os inconvenientes dentre as técnicas exploradas. O levantamento feito pelos autores permitiu a discussão sobre a determinação dos ETR em amostras biológicas, ambientais, geológicas e materiais avançados. Foram abordados os diferentes tipos de tratamento de amostra bem como a análise direta. Os dados compilados mostram que as técnicas comumente utilizadas são ICP-MS, ICP-OES, XRF e NAA independente da natureza da amostra e da necessidade ou não de separação e pré-concentração dos analitos (Figura 4). ICP-MS é, dentre as técnicas supracitadas, a mais empregada e também a mais sensível, o que aliado à determinação multielementar, torna a técnica de fato muito atrativa. Entretanto, segundo o trabalho de revisão, as interferências espectrais ainda são um problema a ser resolvido. Por serem refratários, os ETR formam óxidos cujos íons interferem na determinação, além dos sinais referentes ao  $BaO^+$ , que também causa sérios problemas de sobreposição, sendo que o bário está presente na maioria das matrizes em concentração superior à dos ETR. A análise por XRF também amplamente utilizada e permite análise direta e multielementar. Porém não é tão sensível e também apresenta interferências espectrais. A NAA é utilizada principalmente na determinação dos ETR em amostras geológicas, devido à sensibilidade e também por ser multielementar. Todavia, necessita de equipamento especializado (reator nuclear) e gera resíduos radioativos. É a mais dispendiosa das técnicas, tanto em tempo quanto em custo de operação, não sendo aconselhada em rotinas analíticas (ZAWISZA et al., 2011).

O trabalho de revisão publicado por Rao e Biju (2000) aborda os vários procedimentos envolvidos na determinação de ETR em amostras metalúrgicas, ambientais e geológicas. Novamente têm-se as técnicas de ICP-MS, NAA e XRF como as mais empregadas na análise de amostras que visam a determinação de ETR, sejam elas diretas ou com etapa de pré-concentração. Os autores relatam que

na década de 70 as técnicas de absorção atômica por chama e forno de grafite foram utilizadas em amostras geológicas, rochas e minerais, mas devido a menor sensibilidade e determinações sucessivas, foram se tornando cada vez menos populares (RAO; BIJU, 2000).

Gorbatenko e Revina (2015) publicaram trabalho de revisão também sobre a determinação de ETR por diferentes técnicas em amostras variadas, e compilaram os dados em gráficos como o da Figura 5, onde é possível observar a contribuição relativa dos métodos instrumentais para a determinação de ETR. No referido trabalho, os autores comparam as técnicas quanto à sensibilidade, preparação da amostra, interferências, tempo e custo das análises.

**Figura 5** – Técnicas analíticas utilizadas na determinação de ETR.



Fonte: Garbatenko; Revina, 2015.

Especificamente quanto a absorção atômica de chama, diversos autores (JAWOROWSKY; WEBERLIN; BRACCO, 1967; VAN LOON; GALBRAITH; AARDEN, 1971; THOMERSON; PRICE, 1974; GUPTA, 1976) publicaram trabalhos que objetivaram melhorar a determinação dos TR pela técnica, tentando contornar os inconvenientes que a mesma apresentava. Nota-se que estes não são trabalhos atuais, uma vez que a técnica não vem sendo empregada na determinação dos ETR em virtude da baixa sensibilidade que se obtinha. Ainda assim, foram testados, para uma variedade de amostras, diferentes queimadores bem como o uso de solventes

orgânicos e tampões de ionização e os resultados por eles obtidos, foram comparados com os de outras técnicas. A conclusão geral dos trabalhos é que, em virtude dos ETR serem bastante refratários, o uso de alguns artifícios (tampão de ionização, adição de padrão, solventes orgânicos, ácidos, etc.) se faz necessário para que a determinação possa ser feita.

Essa breve revisão da literatura deixa clara a importância dos elementos conhecidos como terras raras, utilizados nas mais diversas aplicações com ênfase aos produtos tecnológicos. Fica evidente também, que a similaridade desse conjunto de elementos torna sua separação e obtenção bastante dificultada, o que os coloca entre os elementos mais caros atualmente. Também em virtude da similaridade que apresentam as técnicas analíticas cada vez mais buscam aperfeiçoar-se para conseguir a adequada determinação destas espécies em diferentes amostras. O uso da FAAS para essa finalidade foi praticamente abandonado a partir dos anos 80, em virtude das limitações que esta apresentava. Entretanto, com o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS) as possibilidades de sucesso na determinação deste conjunto de elementos aumentaram consideravelmente. Uma breve revisão sobre esta técnica é o assunto do próximo tópico.

### **3.2 Espectrometria de Absorção Atômica**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) pode ser definida como uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos, baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso e fundamental (WELZ; SPERLING, 1999).

Na AAS, em temperaturas suficientemente altas, uma substância é decomposta em átomos, e a quantidade de cada elemento é medida pela absorção ou emissão de radiação visível ou ultravioleta dos átomos gasosos. Uma vez no estado gasoso, as concentrações são determinadas pelas medidas em comprimentos de onda característicos de absorção e de emissão. Os espectros dos átomos gasosos consistem em linhas muito estreitas, acarretando geralmente uma sobreposição entre espectros de diferentes elementos na mesma amostra. Alguns instrumentos se valem dessa característica para medir mais de um elemento

simultaneamente. Vale ressaltar que linhas estreitas de absorção do analito, exigem linhas estreitas também da fonte de radiação. Uma vez que os átomos absorvem radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos, a técnica de absorção atômica necessita de uma fonte de radiação que emita um espectro com linhas estreitas no comprimento de onda de interesse. A fonte de alta intensidade, é responsável pela especificidade da técnica. Amplamente empregadas com essa finalidade, as lâmpadas de catodo oco (LCO) são estáveis e funcionam muito bem para a maioria dos elementos. Para que o constituinte seja atomizado ele deve ser aquecido o suficiente em um atomizador, que pode ser uma chama, um forno de grafite ou um plasma. A sensibilidade e as interferências obtidas na análise são dependentes da etapa de atomização (HARRIS, 1999; WELZ; SPERLING, 1999; SKOOG, 2008).

A maioria dos espectrômetros de chama (FAAS) utiliza um queimador de pré-mistura onde amostra e gases, combustível e oxidante são misturados antes de serem introduzidos na chama. As chamas comumente empregam a mistura ar-acetileno, que atingem temperaturas de até 2700°C. Na atomização de elementos ditos refratários (com elevados pontos de ebulição) utilizam-se chamas mais quentes, como óxido nitroso-acetileno, que produzem chamas com temperaturas superiores a 3000°C (HARRIS, 1999; SKOOG, 2008).

A história da espectrometria tem início com os estudos desenvolvidos por Bunsen e Kirchoff, na segunda metade do século XIX, que culminou com a publicação de um manuscrito que postulava “qualquer material que possa emitir radiação em um determinado comprimento de onda, também pode absorver radiação nesse comprimento de onda”. Este enunciado é o cerne da absorção atômica. Experimentos espectroscópicos anteriores, realizados no início do mesmo século, usavam a faixa na região do visível e fontes contínuas, que eram as fontes disponíveis na época. A descoberta da radiação ultravioleta (UV) no século XX corrobora para a intensificação de pesquisas, as quais buscavam desenvolver monocromadores e policromadores, para utilizar esta faixa do espectro. A partir da metade do século XX os primeiros espectrômetros foram comercializados, e utilizavam preferencialmente a técnica de emissão atômica. Isto porque com a instrumentação da época, era mais fácil visualizar uma emissão em ambiente escuro, do que uma pequena redução na radiação em ambiente luminoso. Esta é a



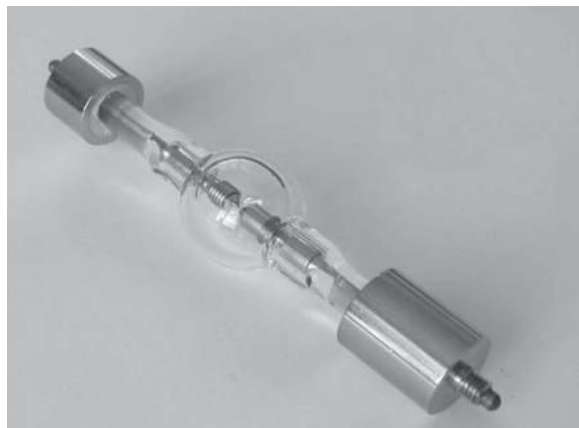
razão pela qual a absorção atômica foi preterida na primeira metade do século XX (WELZ, 2005; WELZ et al., 2010; WELZ et al., 2014).

Porém, na segunda metade do século XX, Alan Walsh percebeu que não havia razões para não usar a absorção atômica, uma vez que bastaria usar uma fonte de radiação de linha específica. A lâmpada de cátodo oco (LCO) atenderia aos requisitos, fornecendo a resolução necessária. Esta lâmpada é preenchida com argônio ou neônio (1-5 torr) e quando uma tensão é aplicada entre cátodo e ânodo, o gás é ionizado e “arranca” os átomos do cátodo para a fase gasosa. As colisões com os elétrons altamente energizados excitam esses átomos, que emitem energia ao retornarem para o estado fundamental. A utilização de uma fonte de radiação contínua foi descartada, em virtude da necessidade de um monocromador de alta resolução (cerca de 2 picômetros), indisponível na época. Assim, a fonte de radiação de linha foi utilizada, com o uso de modulação na radiação primária e um amplificador seletivo. A radiação emitida pela lâmpada tornou a AAS específica para o elemento e seletiva para a radiação emitida. Os monocromadores disponíveis apenas isolavam as linhas analíticas, das demais emitidas pela fonte. Desde seu desenvolvimento, a AAS com fonte de linha vem sendo empregada com todas as vantagens e limitações (WELZ; SPELING, 1999; WELZ et al., 2005; WELZ, 2005; FERREIRA et al., 2008; WELZ et al., 2010; WELZ et al., 2014).

Mesmo com o sucesso da técnica de AAS, a ideia de utilização de uma fonte contínua não foi completamente abandonada. A principal limitação encontrada pelos trabalhos que tentavam utilizar uma fonte contínua era a lâmpada de xenônio de 150W que tinha energia relativamente baixa em comprimentos de onda onde a maioria dos elementos possui as linhas mais sensíveis (abaixo de 320nm). Até meados da década de 90, os instrumentos de absorção atômica com fonte contínua (AAS CS) estavam sendo construído com os componentes comercialmente disponíveis para outros fins, o que prejudicava o aperfeiçoamento da técnica. Entretanto, em 1996, o grupo de Becker-Ross projetou e construiu um espectrômetro de alta resolução para a AAS CS, otimizando todos os componentes instrumentais. O conceito por eles desenvolvido é a base dos instrumentos disponíveis comercialmente para HR-CS AAS (WELZ et al., 2005; WELZ et al., 2010, WELZ et al., 2014). O trabalho do grupo redesenhou o conceito de CS AAS, e isto somente foi possível porque os envolvidos resolveram sistematicamente todos os

problemas que estavam associados à técnica. Foi desenvolvida uma lâmpada de arco curto de xenônio cujo espectro compreende a faixa contínua de 190 a 850nm (Figura 6), operando em modo hot-spot em temperatura de 10.000 K, o que aumenta significativamente a intensidade da mesma, inclusive no UV distante. Um monocromador de alta resolução também foi desenvolvido, fornecendo uma largura de banda espectral correspondente a meia largura da linha de absorção atômica. Entre as diversas melhorias, também pode-se citar a matriz CCD com várias centenas de pixels, cada um equipado com um amplificador individual, o que faz o instrumento operar com 512 detectores independentes. Destes, geralmente 200 são usados para fins analíticos, o que permite a visualização do ambiente espectral. O software faz a correção automática dos eventos contínuos, ou seja, aqueles que afetam todos os pixels do detector. Sendo os pixels iluminados e lidos simultaneamente, até mesmo pequenas e rápidas mudanças na fonte de emissão são corrigidas (WELZ et al., 2005; WELZ et al., 2010; WELZ et al., 2014). A Figura 7 traz a representação esquemática de um HR-CS AAS.

**Figura 6** – Lâmpada de arco curto de xenônio, usada em HR-CS AAS.

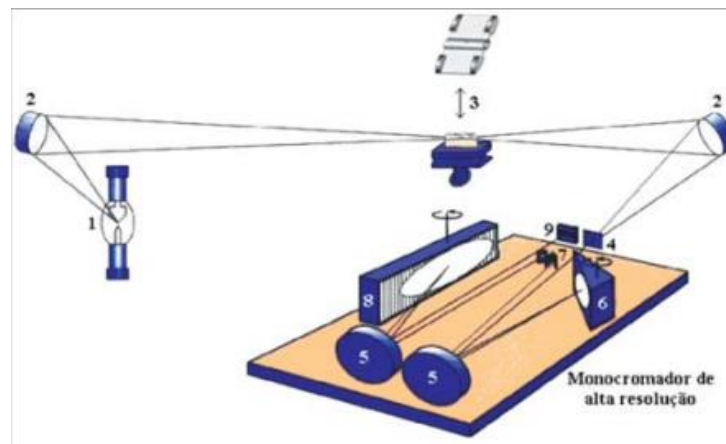


Fonte: Welz; et al., 2005.

Em HR-CS AAS a intensidade da fonte de radiação é uma a três ordens de magnitude maior que em LS AAS, o que proporciona significativa melhora na relação sinal/ruído (S/N) e no limite de detecção (LOD) por fatores de três a dez vezes (WELZ et al., 2005). Pode-se então fazer uma comparação (Tabela 1) entre os

métodos LS AAS e HR-CS AAS, de forma a sumarizar algumas vantagens deste último.

**Figura 7** – Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).



\* (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle e (9) detector CCD.

Fonte: Welz; et al., 2005.

**Tabela 1** - Vantagens da HR-CS AAS frente à LS AAS.

LS AAS	HR-CS AAS
Utilização de uma lâmpada para cada elemento	Uma única fonte de radiação para todos os elementos
Incapacidade de análise multielementar	Determinações multielementares
Pouca informação do ambiente espectral	Análise multielementar sequencial rápida automatizada com atomização em chama
Lâmpadas com baixa energia para uma série de elementos (não metais e ETR)	Melhor razão sinal/ruído
	Visualização do ambiente espectral
	Correção automática de eventos contínuos
	Eficiente correção do fundo espectral

Fonte: AAS Welz; et al., 2005.

Além das vantagens supracitadas, um importante aspecto do HR-CS AAS é a possibilidade de determinações simultâneas nos casos em que as linhas dos analitos situam-se dentro da janela espectral do detector. Na técnica de chama (HR-CS FAAS) a determinação sequencial multielementar tem ganhado destaque. Um número ilimitado de analitos podem ser determinados sem a necessidade da troca de lâmpadas, sendo a mudança dos comprimentos de onda muito rápida, assim como todas as etapas de otimização (como composição e estequiometria da chama e altura do queimador) (WELZ et al., 2010; WELZ et al., 2014). Esse recurso, além do relativo baixo custo, torna a técnica competitiva em relação ao ICP-OES na relação custo benefício, fazendo da HR-CS FAAS uma ferramenta no desenvolvimento de novos métodos (WELZ et al., 2005).

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Instrumentação**

As determinações analíticas foram realizadas usando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio operando no modo hot spot. As linhas atômicas foram escolhidas para obter a absorbância máxima dos ETR. As medições foram feitas em triplicata utilizando a válvula de injeção em fluxo SFS 6 (*segmented flow star* - Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) que permite a aspiração controlada da amostra para a redução do consumo da amostra. Para a atomização dos analitos, uma chama óxido nitroso – acetileno com queimador de 50 mm em ângulo de 0° em relação ao feixe luminoso. Para a remoção dos resíduos acumulados no queimador, utilizou-se o scraper, acessório específico para esse tipo de chama. A área do pico dos sinais de absorção atômica foi sempre empregada para a quantificação do sinal analítico (transiente) com tempo de integração de 3s, obtendo-se assim maior precisão dos resultados se comparados com a precisão obtida avaliando a altura do pico.

Também fizeram parte do desenvolvimento da pesquisa os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de absorção atômica Analytikjena equipado com lâmpadas de cátodo oco e atomização por chama, modelo novAA 300;
- Polarógrafo 693 VA Processor combinado com um Stand 694 Va Stand (Metrohm);
- Espectrofotômetro UV-Vis HP 8453 (Hewlett Packard);

#### **4.2. Reagentes e soluções**

Para todos os procedimentos foram utilizados somente reagentes de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Toda vidraria utilizada para preparar ou armazenar amostras e soluções, foi lavada e descontaminada através da imersão em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) e cuidadosamente lavados com água purificada antes da utilização.

Soluções padrão para absorção atômica de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Y e Sc foram obtidas da SpecSol (Quimlab, São Paulo, Brasil). Estas foram usadas para preparar as soluções de trabalho dos ETR. Preparou-se uma solução-mãe de KCl a 10% (m/v) para utilização como tampão de ionização. A concentração de KCl nas soluções de trabalho de ETR foi de 0,5%, obtida pela adequada diluição da solução-estoque.

#### **4.3. Amostras e Preparo de amostras**

As três amostras de água natural (AAN) utilizadas na determinação dos ETR pelo método sequencial foram coletadas na região do Camaquã (Lavras do Sul, RS, Brasil). Esta região é uma antiga área de mineração e as amostras foram coletadas em poças de água junto às minas. Nesses locais, estudos biogeoquímicos sugerem que há possibilidade de elevadas concentrações de terras raras, o que justifica a coleta em tais pontos. Coletou-se, em setembro de 2015, 200 mL de água de superfície de três poças. Foi realizada uma expedição até o local das minas, no município de Lavras do Sul, de forma que em apenas uma ocasião foi realizada a

coleta nos três pontos (amostragem única de cada ponto). Estas amostras foram acidificadas com ácido nítrico concentrado até uma concentração final de 0,5% (v/v), seguindo-se da filtração com filtro de membrana de acetato de celulose 0,45 µm. Todas as amostras foram devidamente armazenadas em frascos plásticos lacrados e guardadas na geladeira, para preservação das mesmas até as análises. Estas amostras de água também foram analisadas por ICP-MS, no Laboratório ActLab (Canadá) para fins de comparação dos resultados.

Amostras de água artificial (AAA) contendo as quantidades de ETR e os íons metálicos normalmente encontrados nesse tipo de amostra (RATHOD et al., 2018; ARSLAN; OYMAK; WHITE, 2018) foram preparadas para testar a especificidade do método sequencial. A concentração destas espécies metálicas varia de acordo com o tipo de água e a origem das mesmas, entretanto são as espécies presentes em maior quantidade frente a outros elementos. As concentrações utilizadas no preparo das amostras artificiais foram baseadas nas concentrações encontradas nas amostras de águas naturais, medidas por ICP-MS e por FAAS. A Tabela 2 mostra a composição final das águas artificiais em termos das espécies metálicas comumente encontradas que foram adicionadas no preparo, bem como a concentração dos terras raras.

**Tabela 2** – Composição das duas amostras artificiais confeccionadas. Concentração das espécies metálicas adicionadas nas amostras artificiais preparadas contendo ETR.

		Composição ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )									
Amostra 1	Fe	Ca	Al	Na	K	Cu	Ni	Zn	Pb	Ba	
	0,02	3,09	1,52	1,85	0,87	10,00	0,20	0,06	0,30	0,05	
	Elementos Terras Raras ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )										
	Tm	Sc	Yb	Er	Y	Ho	Tb	Eu	Sm	Nd	
	1,94	1,30	4,10	6,70	74,00	1,45	3,70	1,90	15,10	39,00	
		Composição ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )									
Amostra 2	Fe	Ca	Al	Na	K	Cu	Ni	Zn	Pb	Ba	
	0,47	5,38	0,92	4,27	1,20	20,00	1,30	0,02	0,05	1,00	
	Elementos Terras Raras ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )										
	Tm	Sc	Yb	Er	Y	Ho	Tb	Eu	Sm	Nd	
	0,95	0,55	2,13	2,84	32,00	2,22	5,28	0,90	3,78	6,15	

Após o preparo, as amostras artificiais foram acidificadas e filtradas, de forma a passar pelos mesmos procedimentos que as amostras naturais, e também foram armazenadas em frascos lacrados na geladeira.

Amostra de agente de contraste para ressonância magnética, da marca Omniscan®, foi utilizada na determinação de cálcio e gadolínio pelo método simultâneo. Amostras sintéticas também foram preparadas, contendo os analitos (Ca  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  e Gd  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e elementos considerados contaminantes: alumínio, bário, cádmio, chumbo, cromo, ferro, magnésio, níquel, potássio, sódio e zinco (em concentração igual a  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Outra amostra sintética contou com a mesma concentração dos analitos, porém na presença dos outros ETR: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e escândio (em concentração igual a  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

#### **4.4 Procedimento Experimental**

Para a medida de cada padrão e amostra por HR-CS FAAS seguiu-se sempre a mesma ordem de determinação Tm, Sc, Yb, Er, Y, Ho, Tb, Eu, Sm, Nd em chama óxido nitroso – acetileno. A organização dos elementos baseou-se na ordem crescente de comprimento de onda. A ordem de determinação pode ser realizada por vários critérios: vazão do gás, altura do queimador, etc. Em virtude de a lâmpada de xenônio já estar no final da vida útil, optou-se por fazer as determinações em ordem crescente dos comprimentos de onda, uma vez que assim o tempo para o ajuste desse parâmetro era menor. O comprimento de onda selecionado para todos os analitos foi escolhido experimentalmente com base na máxima absorvância obtida. As condições da chama foram alteradas automaticamente para cada analito, conforme prévia otimização. A otimização dos parâmetros da chama foi realizada separadamente para cada analito, a partir do uso das soluções de trabalho. A concentração apropriada de KCl utilizada como tampão de ionização foi definida experimentalmente, e antes das medidas todas as soluções e amostras foram enriquecidas com KCl na concentração final de 0,5% (m/v).

As curvas analíticas para os analitos foram obtidas a partir de soluções de trabalho multielementares, contendo os dez ETR, com as concentrações apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Concentrações ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos padrões utilizados na confecção das curvas de calibração.

	<b>Tm</b>	<b>Sc</b>	<b>Yb</b>	<b>Er</b>	<b>Y</b>	<b>Ho</b>	<b>Tb</b>	<b>Eu</b>	<b>Sm</b>	<b>Nd</b>
<b>Branco</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Padrão 1</b>	0,25	0,50	0,05	0,50	3,00	0,25	5,00	0,05	1,00	3,00
<b>Padrão 2</b>	0,50	1,00	0,10	1,00	5,00	0,50	7,00	0,10	3,00	5,00
<b>Padrão 3</b>	1,00	3,00	0,50	3,00	10,00	1,00	10,00	0,50	5,00	10,00
<b>Padrão 4</b>	3,00	5,00	1,00	5,00	20,00	5,00	20,00	1,00	10,00	20,00
<b>Padrão 5</b>	5,00	10,00	3,00	10,00	30,00	10,00	30,00	3,00	15,00	30,00

#### 4.5 Parâmetros de mérito

Os resultados apresentados nas tabelas e figuras são referentes a média de três replicatas, e a incerteza é apresentada como  $\pm$  desvio padrão.

A especificidade (ou seletividade) do método refere-se à capacidade que este apresenta de quantificar o analito na presença de outros analitos, matrizes ou materiais potencialmente interferentes. Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo (INMETRO, 2016). Foram preparadas amostras com três diferentes níveis de concentração dos analitos em presença de outros elementos (amostra artificial) para realização deste ensaio.

A faixa linear é o parâmetro que indica o intervalo de concentração onde a resposta analítica, no caso a absorvância, é diretamente proporcional a concentração do analito (INMETRO, 2016). Para avaliar a linearidade foram preparadas soluções com concentrações crescentes dos analitos, e observada a resposta da absorvância para cada analito.

O limite de detecção (LOD) é definido como a menor quantidade detectável. É geralmente determinado através de 11 medidas do branco da amostra (mesmo branco da curva de calibração), conforme a equação:

$$LOD = 3\sigma / s$$



onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas do branco e  $s$  é o coeficiente angular da curva de calibração, também conhecido como sensibilidade (INMETRO, 2016).

O limite de quantificação (LOQ) é definido como a menor quantidade de analito que pode ser determinada quantitativamente. É geralmente determinado através de seguinte equação:

$$LOQ = 10\sigma / s$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão das 11 medidas do branco e  $s$  o coeficiente angular da curva de calibração (INMETRO). Cabe ressaltar que o branco é composto por água ultrapura, 0,5% KCl (m/v) e acidificado com  $\text{HNO}_3$  para concentração final de 0,5% (v/v).

A concentração característica,  $C_o$ , representa a quantidade de analito que corresponde a uma absorvância integrada de 0,0044 (1% de absorção), e foi calculada dividindo esse valor (0,0044) pela inclinação da curva de calibração (BEATY; KERBER, 1993).

A precisão é um parâmetro que avalia a dispersão dos resultados entre ensaios. Geralmente é expressa em termos do desvio padrão relativo (DPR) da repetitividade (precisão intermediária) e da reprodutibilidade. Como é dependente da concentração do analito, deve ser determinada em diferentes valores de concentração. Neste trabalho a precisão foi avaliada em três diferentes níveis de concentração para cada analito.

Já a exatidão de um método é definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e seu valor verdadeiro. Para avaliar a exatidão pode-se usar um material de referência certificado (MRC), ensaios de recuperação e comparação de métodos (INMETRO, 2016). Neste trabalho, a exatidão foi avaliada pela análise das três amostras de águas naturais coletadas em Lavras do Sul por comparação dos métodos (HR-CS FAAS *versus* ICP-MS). Assim, as três amostras de águas naturais foram analisadas tanto pelo método desenvolvido por HR-CS FAAS como por ICP-MS, e através do ensaio de regressão foi possível avaliar a exatidão do método. A exatidão também foi avaliada através de ensaios de recuperação em amostras de águas artificiais.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo começa mostrando as diversas mudanças que ocorreram durante o andamento desta pesquisa. O objetivo do trabalho sempre esteve relacionado à determinação dos terras raras, e várias técnicas foram utilizadas buscando essa finalidade. Os resultados obtidos por estas técnicas foram fundamentais para o desenvolvimento do método por HR-CS FAAS. Durante a primeira metade do curso de doutoramento a espectrofotometria, a voltametria e a absorção atômica com forno de grafite foram investigadas como possíveis técnicas analíticas para a determinação das espécies em estudo.

A seguir, um breve relato a respeito de cada uma dessas técnicas que antecederam o desenvolvimento do método por HR-CS AAS é descrito.

### 5.1 Espectrofotometria

Um dos objetivos iniciais deste trabalho de doutorado foi o estudo das constantes cinéticas das reações de transmetalção dos ETR presentes em amostras de contraste para ressonância magnética (RM). Este interesse surgiu devido ao fato do Gadolínio (Gd) ser a base de muitos meios de contraste, e do fato de os óxidos de Gd utilizados na fabricação de tais formulações serem contaminados pelos demais ETR. Esta contaminação é reflexo da dificuldade de separação dos ETR e obtenção dos óxidos puros, anteriormente relatada.

Nestas formulações, pressupõe-se que todo o Gd presente esteja complexado por quelantes, de forma a evitar a presença de  $Gd^{3+}$  que é tóxico. No entanto, estudos realizados por Santos (2013) mostraram que os contrastes estão contaminados não só com os demais ETR, mas também por elementos como Al, As, Pb, Ba, Zn, Fe, Cr, Cu e Si, sendo a quantidade de quelante presente na formulação, insuficiente para complexar todos os elementos. Fica evidente então, a preocupação dos pesquisadores com possíveis reações de transmetalção (MÖLLER; KERBER, 2010; KUNNEMEYER et al., 2009; PORT et al., 2008; PALINKÁS et al., 2009; TOTH et al., 1994; RABIET et al., 2014).

Como a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura estudava as reações de estabilidade do quelante com o Gd, ou ainda, as reações de

transmetalção a partir das constantes de estabilidade termodinâmica e condicional, faltavam estudos relacionados às constantes cinéticas de tais reações. As constantes cinéticas tornam-se mais adequadas para prever as reações de transmetalção, uma vez que levam em consideração o fator tempo. O estudo das constantes cinéticas das reações de transmetalção envolvendo ETR, elementos endógenos e complexantes, presentes nos agentes de contraste a base de gadolínio, tornava-se importante.

O primeiro passo para determinar a constante cinética por espectrofotometria UV-Vis, é descobrir o comprimento de onda do complexo ETR-ligante. A partir de então, esse sinal pode ser monitorado em função do tempo com a adição de outro elemento no meio reacional. Buscando essa informação, foram obtidos os espectros de soluções que continham: (i) apenas os ligantes, DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e DOTA (ácido tetra azociclododecano tetra-acético); (ii) apenas os ETR; (iii) o complexo formado entre os ligantes e os ETR. As figuras referentes a esses espectros encontram-se no Apêndice A. Para o preparo destas soluções foi realizado estudo de qual melhor faixa de concentração das espécies envolvidas e o melhor pH de formação do complexo. Independente da condição utilizada, apenas era observado o espectro de absorção do ligante, não sendo possível a visualização do complexo. A certeza de que o mesmo estava sendo formado, se dava através da visualização do sinal no espectro do ligante, que tinha um decréscimo na presença dos ETR. A não visualização dos complexos, que impossibilitava o estudo da cinética, pode ser resultado das transições f-f, características deste grupo de elementos, que possuem baixos coeficientes de absorvidade molar (ABRÃO, 1994). Uma vez que esta parte do trabalho se tornou inviável, deu-se continuidade ao objetivo principal que era o desenvolvimento de metodologias para a determinação dos ETR.

## 5.2 Voltametria

Conforme já mencionado, várias técnicas analíticas têm sido utilizadas na determinação de traços de ETR, como XRF, NAA e ICP-MS. No entanto, estas técnicas exigem instrumentação cara, muitas vezes não disponíveis em laboratório,

além de um alto custo de funcionamento e manutenção. Desta forma, as técnicas eletroquímicas apresentam-se como uma alternativa eficaz e econômica. Dentre elas, a voltametria de redissolução é a mais adequada para a análise de traços, pois possui excepcional sensibilidade. Isto ocorre porque tanto a pré-concentração dos analitos quanto a determinação destes é realizada no mesmo eletrodo e no mesmo recipiente que contém a solução, evitando desta forma perdas e contaminações.

A determinação de ETR por métodos voltamétricos pode ser dificultada em virtude dos potenciais extremamente negativos necessários à sua redução (mais negativos do que -1.8V (vs. SCE) no eletrodo de mercúrio). Então via de regra, a determinação é realizada a partir da análise indireta destes elementos. Assim, existem duas formas de determinar ETR por voltametria, ambas indiretas: através da formação de um complexo do lantanídeo com um ligante orgânico, ou através de reações de deslocamento entre os íons lantanídeos com EDTA/DTPA quelado à elementos como zinco ou cobre (WANG et al., 1985; RONG et al., 1993; ABOLLINO et al., 1997; LI et al., 2001; LEVYTSKA; POPERECHNA, 2001; MLAKAR, 2003; TANG; JOHANNESSON, 2003; DUBENSKA; YANTASEE; FRYXELL; LIN, 2006; KUMRIC et al., 2008; ALIZADEH; AMJADI, 2013; JUNG et al., 2014; SHARMA et al., 2014; SUYANTA et al., 2014).

Uma vez que não existem ligantes específicos para os ETR, outros elementos podem sofrer a complexação e dificultar a análise. Mais uma vez ressalta-se a necessidade de separar os ETR não apenas entre si, mas também de elementos interferentes.

Com base na literatura pesquisada, foram testados métodos já descritos na literatura que usam quelantes como cupferron, ácido salicílico, violeta de solocromo, alizarina, ácidos húmicos e EDTA. A melhor estabilidade da linha base, bem como maior sensibilidade e melhor sinal de pico foi com o método indireto envolvendo o EDTA.

O método voltamétrico utilizado para a determinação de ETR, foi baseado no método desenvolvido por Kumrić e colaboradores (2008) que realizaram a determinação indireta de lutécio por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial em eletrodo de mercúrio (HMDE). O método baseia-se na diferença entre as constantes de estabilidade do EDTA ( $Zn-EDTA K = 3.8 \cdot 10^{16}$  e  $Lu-EDTA K = 1.1 \cdot 10^{19}$ ). Como o Lu forma complexo mais estável com o EDTA que o Zn, ao ser

adicionado Lu na célula, uma quantidade equivalente de Zn é liberada do complexo e facilmente medido.

O mecanismo pode ser assim resumido: adiciona-se na célula voltamétrica quantidades adequadas de eletrólito suporte (KCl) e tampão acetato juntamente com uma alíquota da solução de trabalho de Zn. A célula é então purgada e ocorre a determinação de Zn total. Depois, faz-se a adição de quantidades apropriadas de EDTA para formar o complexo Zn-EDTA, acarretando a ausência de sinal voltamétrico. A corrente de pico devido ao Zn livre, dissociado do complexo, é medida como branco. Na sequência, adiciona-se uma concentração de ETR na célula, e uma quantidade equivalente de Zn é liberada do complexo Zn-EDTA, aumentando a corrente de pico. Os voltamogramas obtidos constam no apêndice B.

Testes foram realizados para ver o comportamento dos demais terras raras no método, e estes apresentaram semelhante comportamento. Curvas mistas foram então confeccionadas de modo a avaliar se os incrementos eram independentes do ETR. Os resultados indicaram que não houve efeito particular de cada ETR, o que caracterizava o método como não seletivo, mas útil na determinação deste conjunto de elementos, ou seja, na determinação do somatório de ETR presentes na célula. As curvas de calibração dos analitos eram da ordem de  $\mu\text{M}$  (primeiro ponto das curvas na ordem de  $0,05 \mu\text{M}$ ) e proporcionaram correntes da ordem de nA (primeiro ponto da curva  $0,03 \text{ nA}$ ), evidenciando a sensibilidade do método.

Todavia, ao adicionar na célula elementos interferentes, percebeu-se que uma grande quantidade de elementos interferia na determinação, em virtude do EDTA complexar muitos elementos. Ficou evidenciada a necessidade de separar os ETR dos demais elementos, que geralmente encontram-se nas amostras reais em quantidades superiores aos analitos. A aplicabilidade do método em amostras reais deveria ser posterior ao pré-tratamento das mesmas e da prévia separação dos elementos concomitantes e interferentes. Também por apresentarem a mesma carga (trivalentes) e pouca diferença no tamanho dos seus íons, a seletividade entre os ETR não era conseguida por voltametria, o que limitava o uso da técnica à determinação do somatório dos ETR.

O estudo da separação de elementos TR dos demais elementos era assunto da tese de outra pesquisa do grupo, e estava em fase de desenvolvimento. As separações, ou o *clean up*, das amostras (artificiais, águas naturais), após

otimização, eram feitas por cromatografia de troca iônica. Porém, as recuperações deste método de separação apresentaram-se muito baixas. Enquanto esta etapa permanecia em fase de otimização, a busca por um método que permitisse a determinação dos ETR de forma individual continuou.

### 5.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno De Grafite

Para avaliar a qualidade das separações e também das recuperações obtidas, que estava sendo desenvolvida em paralelo, fez-se necessário o desenvolvimento de um método que permitisse a determinação individual dos ETR. Dentre as técnicas frequentemente utilizadas para a determinação de lantanídeos relata-se a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), embora pouco recomendada, principalmente devido a formação de carbetos. (GUPTA, 1980; FLETCHER, 1981; GUPTA, 1993).

Qualquer tentativa de reprodução das medidas mostrava-se falha. Não se obtinha sucesso nem mesmo na confecção de curvas de calibração. Os ETR formam óxidos que são termodinamicamente estáveis e carbetos refratários, que resultam na considerável diminuição da sensibilidade e efeitos de memória (BYRNE, 1996; RAO; BIJU, 2000; ZAWISZA et al., 2011; GORBATENKO; REVINA, 2014). Modificadores de matriz foram testados no intuito de minimizar os efeitos negativos, bem como a tentativa de otimização das etapas (secagem, pirolise, atomização). Todavia, a baixa sensibilidade e reprodutibilidade, aliada à pouca duração dos fornos de grafite, que suportavam cerca de cem queimas, resultou na interrupção do desenvolvimento do método por esta técnica. Neste contexto entende-se porque a GF AAS deixou de ser popular na determinação de ETR a partir da década de 90, dando lugar a XRF, NAA e ICP-MS (RAO; BIJU, 2000). Assim, optou-se por migrar para a técnica de chama (FAAS).

Sendo assim, a LS FAAS foi utilizada para monitorar o tratamento das amostras realizada em paralelo. O acompanhamento do *clean up* pela técnica de chama convencional (fonte de linha) se mostrou inconveniente, principalmente devido aos baixos limites de detecção e curvas analíticas, ocasionados pela baixa intensidade de emissão das lâmpadas de cátodo oco dos ETR (WELZ; et al, 2014).

Então foi utilizada a técnica de HR-CS FAAS para desenvolver o método, uma vez que tem vantagens significativas sobre a fonte de linhas, contribuindo para o ineditismo do trabalho. Cabe salientar que não foram encontrados trabalhos que relatassem a utilização desta técnica analítica para a determinação sequencial dos elementos em estudo nas fontes bibliográficas consultadas.

Embora os terras raras totalizem dezessete elementos químicos, destes apenas dez foram contemplados no método desenvolvido. Isto se deve a baixa sensibilidade apresentada pelos demais elementos, o que inviabilizaria a aplicação do método. Além disso, o promécio não ocorre naturalmente motivo pelo qual este elemento também não faz parte dos escolhidos. Os elementos que apresentaram relativa sensibilidade, possibilitando a determinação em amostras reais foram então selecionados para compor o método sequencial.

#### **5.4 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua por Chama**

Primeiramente reiteramos as razões pelas quais a LS FAAS não foi utilizada no desenvolvimento do método. Conforme anteriormente citado, a determinação de ETR por LS AAS apresenta uma série de inconvenientes. De fato, isto foi comprovado neste trabalho, onde a determinação de Ho, Dy, Eu e Nd, elementos para os quais havia lâmpadas de cátodo oco disponíveis, apresentava baixa sensibilidade. Mesmo com a adição do tampão de ionização e otimização dos parâmetros da chama, a sensibilidade era inadequada aos propósitos do trabalho, que objetivava a determinação individual dos ETR em baixas concentrações. A análise ficava ainda mais comprometida na presença de amostras que continham outros elementos, onde as recuperações não eram muito boas (entre 15 e 40%). A Tabela 4 mostra um comparativo entre as absorvâncias obtidas a partir da mesma solução, com as mesmas condições operacionais, por LS FAAS e por HR-CS FAAS.

**Tabela 4** – Absorvâncias obtidas para disprósio, európio e hólmio por LS FAAS e HR-CS FAAS. Concentração individual dos elementos: 10 µg.mL<sup>-1</sup>.

	<b>Nd</b>	<b>Dy</b>	<b>Eu</b>	<b>Ho</b>
<b>LS FAAS</b>	-	0,01390	0,14385	0,01075
<b>HR-CS FAAS</b>	0,00638	0,03755	0,27514	0,07816

Sendo assim optou-se pelo uso do espectrômetro de alta resolução com fonte contínua, uma vez que esta técnica vem sendo largamente empregada para a determinação de diversos elementos nas mais variadas amostras. Porém, ressaltamos que não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a determinação sequencial de ETR por tal técnica.

As vantagens da HR CS AAS sobre os instrumentos convencionais AAS já foram relatadas por pesquisadores (WELZ et al., 2010; WELZ et al., 2005; WELZ, 2005; WELZ et al., 2014; WELZ et al., 2007). Entre elas, a possibilidade de determinações multielementares com medidas sequenciais (WELZ et al., 2013; KRAWCZYK; SKOWRON; MATUSIEWICZ, 2014; VÁZQUEZ et al., 2015; WELZ et al., 2017) ou simultâneas (WELZ et al., 2009; OZBEK; OZCAN, 2016; NASCIMENTO et al., 2016) são as mais atraentes, considerando também a redução no tempo e custos da análise.

Para a determinação sequencial dos dez ETR utilizou-se HR-CS FAAS ao invés de HR-CS GFAAS, pois apesar da maior sensibilidade alcançada com a atomização eletrotérmica quando comparada com a atomização em chama, a formação dos carbetos refratários durante o processo de atomização no forno de grafite é uma grande desvantagem (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2004; BYRNE, 1996; ZAWISZA et al., 2011). Este inconveniente torna-se ainda mais significativo no caso da análise multielementar, em que várias espécies refratárias podem ser formadas simultaneamente no forno. Além disso, considerando a amostra a ser utilizada com seus possíveis efeitos da matriz, bem como a baixa concentração de ETR em diversos tipos de amostras, tanto a atomização eletrotérmica quanto por chama podem precisar de etapas prévias de separação e pré-concentração (GUPTA, 1993; JURAS et al., 1987; GUPTA, 1976; GUPTA, 1980; GUPTA, 1984; GUPTA, 1985; HORSKY; FLETCHER, 1981).



Como a técnica de chama mostrou-se mais adequada para a determinação dos ETR, o acessório SFS6 foi utilizado objetivando reduzir o consumo da amostra. Com este acessório a chama se mantém mais estável, uma vez que a válvula controla a injeção da solução, evitando variações na temperatura da chama. A utilização do SFS6 tornou possível a determinação sequencial de dez ETR, com medidas em triplicata para cada analito, utilizando apenas 15 mL de solução. O elevado consumo da amostra é, evidentemente, uma desvantagem importante da técnica de chama que por sua vez foi adequadamente contornada.

Na sequência, os parâmetros experimentais para a determinação sequencial dos ETR por HR-CS FAAS são discutidos.

#### **5.4.1 Otimização dos Parâmetros Instrumentais para Determinação Sequencial de ETR em Água Natural**

Os parâmetros comprimento de onda, altura do queimador, composição e estequiometria da chama e foram investigados. As condições selecionadas foram baseadas no maior sinal analítico para cada elemento.

Soluções aquosas de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada ETR sem o tampão de ionização (KCl 0,5%) foram utilizadas na seleção do melhor comprimento de onda. A Tabela 5 mostra dados experimentais obtidos.

**Tabela 5** – Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) testados para determinação dos ETR por HR CS FAAS no modo sequencial rápido em soluções aquosas sem tampão de ionização.

TR	$\lambda^a$ (nm)	Absorvância	$\lambda^b$ (nm)
<b>Tm</b>	371,7920	0,2037	371,7920
	410,5840	0,1380	
	374,4060	0,1265	
<b>Sc</b>	391,1810	0,5507	391,1810
	402,3677	0,3005	
	390,7488	0,2963	
<b>Yb</b>	398,7994	0,6720	398,7994
	346,4370	0,2191	
	246,4500	0,1502	
<b>Er</b>	400,7967	0,1191	400,7967
	386,2850	0,0859	
	415,1110	0,0546	
<b>Y</b>	410,2376	0,0281	407,7370
	407,7370	0,0321	
	414,2840	0,0228	
<b>Ho</b>	410,3840	0,1446	410,3840
	405,3930	0,0895	
	416,3030	0,0451	
<b>Tb</b>	432,6430	0,0083	432,6430
	431,8830	0,0064	
	433,8410	0,0051	
<b>Eu</b>	459,4020	0,2861	459,4020
	462,7220	0,1264	
	466,1880	0,0988	
<b>Sm</b>	429,6750	0,0126	476,0270
	476,0270	0,0136	
	511,7160	0,0072	
<b>Nd</b>	463,4240	0,0076	492,4531
	492,4531	0,0135	
	489,6930	0,0055	

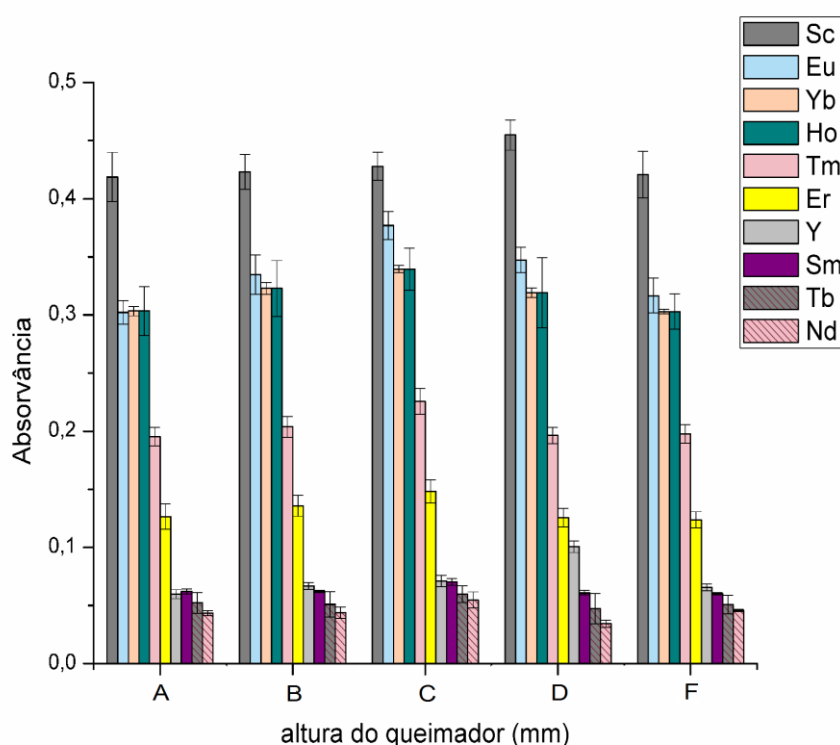
$\lambda^a$  =  $\lambda$  testado;  $\lambda^b$  =  $\lambda$  selecionado

Os três comprimentos de onda testados para cada ETR foram escolhidos com base nas informações do equipamento, que indica os  $\lambda$  de maior sensibilidade para

os elementos. Como geralmente os ETR são encontrados em baixas concentrações nas amostras, as linhas mais sensíveis foram escolhidas.

Após a definição do comprimento de onda, procedeu-se o estudo para definir a altura do queimador. O equipamento faz automaticamente a otimização, compreendendo a faixa entre 5 e 9 mm para cada um dos analitos. Os melhores sinais analíticos definem a escolha deste parâmetro. Como os ETR apresentaram diferenças significativas de sensibilidade, a otimização dos demais parâmetros foi realizada com soluções que apresentavam concentrações diferentes dos ETR, sendo que os tidos como menos sensíveis estavam em concentrações maiores, e os mais sensíveis em soluções menos concentradas. A Figura 8 mostra as absorvâncias obtidas na otimização da altura de queimador. Mesmo fazendo soluções com diferentes concentrações, é perceptível que alguns elementos são menos sensíveis que outros. A solução com  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Nd por exemplo, apresenta absorvância muito menor que  $30 \mu\text{g mL}^{-1}$  de európio.

**Figura 8** – Relação das absorções obtidas com a variação da altura do queimador (de 5 a 9 mm) em solução contendo Eu e Yb ( $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), Sc, Er, Sm, Nd, Tm e Ho ( $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), Y e Tb ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).



\* A= 5 mm; B= 6 mm; C=7 mm; D= 8 mm; E= 9 mm

Os ajustes verticais são importantes, uma vez que a concentração de átomos livres na chama depende de dois processos concorrentes: o tempo de permanência do analito na chama, bem como a probabilidade de átomos livres formarem óxidos moleculares. A otimização deste parâmetro mostrou que apenas para Sc e Y a altura 8 foi melhor, Ho apresentou melhores resultados em 6mm, e o restante dos ETR obtiveram melhores absorvâncias em altura de 7 mm.

A composição da chama tem fundamental importância no processo de otimização. A chama de óxido nitroso-acetileno, com temperaturas mais elevadas e constantes, contribui para a eficiência da atomização dos elementos refratários, melhorando a precisão dos resultados (TOYA; ITAGAKI; WAGATSUMA, 2016; JAWOROWSKI; WEBERLIN; BRACCO, 1967). A estequiometria da chama também foi avaliada, uma vez que este aspecto está intimamente ligado a uma boa atomização. Para todos os ETR a condição ótima de fluxo de acetileno foi de  $50 \text{ L h}^{-1}$ , e a melhor condição de fluxo de óxido nitroso foi  $220 \text{ L h}^{-1}$ , para a maioria dos ETR (Tm, Sc, Y, Tb, Nd, Er). Para Eu o fluxo de óxido nitroso que proporcionou melhores resultados foi  $205 \text{ L h}^{-1}$  e Sm e Yb apresentaram os melhores valores de absorção em fluxo de óxido nitroso igual a  $210 \text{ L h}^{-1}$ , já para Ho estabeleceu-se  $215 \text{ L h}^{-1}$  como fluxo ideal.

Com a utilização da válvula de injeção SFS 6, o volume de injeção é controlado pelo software (ASpect CS), permitindo que volumes discretos sejam introduzidos na chama. Neste trabalho o fluxo de  $5 \text{ mL/min}$  foi fixado, sendo que o ajuste da taxa de aspiração da amostra foi realizado manualmente, observando-se a intensidade do sinal analítico do térbio, elemento menos sensível entre os dez analitos, e esta condição foi estendida para os demais analitos. A válvula possui duas entradas de injeção e uma saída para o nebulizador. A água ou solução branco é aspirada de forma contínua e o software automaticamente faz a troca das válvulas, de modo a aspirar a amostra por um período determinado, voltando a seguir a aspirar água. Para um adequado funcionamento desta válvula, o tempo de injeção e de preenchimento do tubo que leva a amostra à válvula devem ser observados. O tempo de injeção faz referência ao tempo que a amostra permanece no atomizador, e o tempo de preenchimento do tubo faz referência à homogeneidade da amostra no nebulizador. Neste trabalho o tempo de injeção foi de 3 s e o de preenchimento do tubo 10 s, uma vez que nestas condições obteve-se sinal gaussiano dos picos, bem como baixos valores de DPR.

Os parâmetros instrumentais otimizados encontram-se sumarizados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Parâmetros instrumentais usados nas medidas por HR-CS FS-AAS.

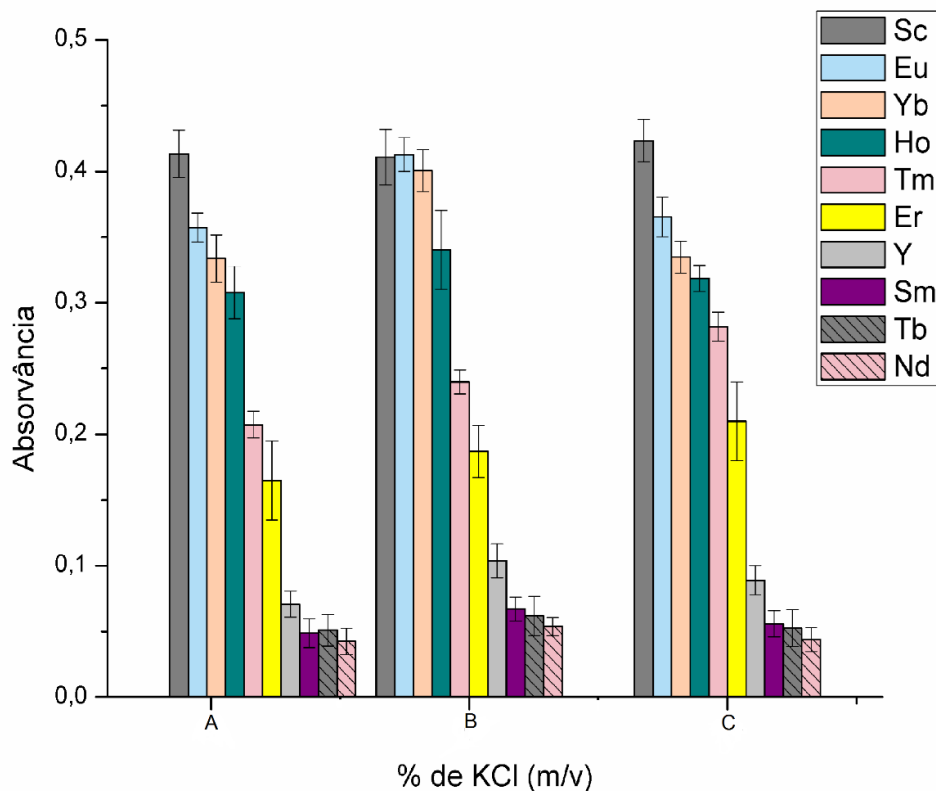
ETR	$\lambda$ (nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (L h <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O (L h <sup>-1</sup> )	Altura Queimador (mm)	Pixels avaliados	Tempo de integração (s)
<b>Tm</b>	371.7920	50	220	7	CP ± 1	3.0
<b>Sc</b>	391.1810	50	220	8	CP ± 1	3.0
<b>Yb</b>	398.7994	50	210	7	CP ± 1	3.0
<b>Er</b>	400.7967	50	220	7	CP ± 1	3.0
<b>Y</b>	407.7370	50	220	8	CP ± 1	3.0
<b>Ho</b>	410.3840	50	215	6	CP ± 1	3.0
<b>Tb</b>	432.6430	50	220	7	CP ± 1	3.0
<b>Eu</b>	459.4020	50	205	7	CP ± 1	3.0
<b>Sm</b>	476.0270	50	210	7	CP ± 1	3.0
<b>Nd</b>	492.4531	50	220	7	CP ± 1	3.0

#### 5.4.2 Tampão de Ionização

Os ETR formam óxidos refratários na chama, razão pela qual se utiliza chama oxidante composta por óxido nitroso acetileno. Com o intuito de aumentar a sensibilidade e também de reduzir as interferências, foi testado KCl como tampão de ionização. O cloreto de potássio é amplamente empregado com essa finalidade devido ao fato dos metais alcalinos se ionizarem facilmente, aumentando a quantidade de elétrons na chama e assim, desfavorecendo a formação de cátions do analito (suprimindo sua ionização) (FOSTER; HUME, 1959; AMOS; WILLIS, 1966) promovendo um aumento no sinal analítico.

Para avaliar a melhor concentração do tampão de ionização, as soluções de ETR foram preparadas contendo diferentes concentrações de KCl: 0,1%; 0,5% e 1% (m/v). As variações na absorvância dos analitos encontram-se na Figura 9.

**Figura 9** – Valores de absorvância obtidos para os ETR por HR CS FAAS no modo sequencial em função da concentração de KCl. Concentrações dos ETR: Eu, Tm e Yb  $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ; Nd, Sm, Ho, Er, e Sc  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ; Y e Tb  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ .



\* A= 0,1% ; B = 0,5% ; C = 1%

Na Figura 9 novamente se observa que neodímio, térbio, samário e ítrio são os menos sensíveis entre os dez ETR. Por esta razão, optou-se por escolher a concentração de KCl que favorecia o aumento do sinal de absorvância destes elementos, ou seja, 0,5%, sendo que nesta condição não há prejuízo na absorvância dos demais ETR. A escolha de uma concentração de KCl satisfatória para todos os analitos é importante, uma vez que uma única solução contendo todos os elementos é utilizada no preparo dos padrões para as das curvas de calibração.

### 5.4.3 Parâmetros de Mérito

Concluídas as etapas de otimização e estabelecimento das condições operacionais, as curvas de calibração para cada analito foram construídas. Na Tabela 7 podem ser observados os valores de LOD, LOQ, r e faixa linear. Para todos os analitos foram encontrados valores de coeficiente de correlação próximos a 1,000 o que evidencia a boa correlação linear entre concentração e absorvância.

**Tabela 7** – Características analíticas para a determinação sequencial de elementos terras raras por HR-CS FAAS.

TR	Função de calibração*	r	LOD	LOQ	Faixa linear
<b>Tm</b>	$Y = 0,0039x + 0,0178$	0,995	0,013	0,042	0,04–200
<b>Sc</b>	$Y = 0,0082x + 0,0123$	0,996	0,010	0,035	0,04–100
<b>Yb</b>	$Y = 0,0075x + 0,0766$	0,996	0,003	0,011	0,02–100
<b>Er</b>	$Y = 0,0025x + 0,0162$	0,998	0,014	0,046	0,05–200
<b>Y</b>	$Y = 0,0006x + 0,0025$	0,991	0,183	0,610	1,00–200
<b>Ho</b>	$Y = 0,0050x + 0,0180$	0,993	0,027	0,089	0,10-200
<b>Tb</b>	$Y = 0,0003x + 0,0024$	0,992	0,473	1,418	2,00-200
<b>Eu</b>	$Y = 0,0113x + 0,0407$	0,996	0,004	0,011	0,02–100
<b>Sm</b>	$Y = 0,0005x + 0,0022$	0,998	0,149	0,448	0,50–200
<b>Nd</b>	$Y = 0,0006x + 0,0001$	0,998	0,336	1,120	1,50-200

\* x: concentração em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , Y: absorvâncias; LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação.

O LOD obtido pelo método desenvolvido é melhor do que o de trabalhos anteriores que utilizaram chama e fonte de linha para determinação de ETR (Tabela 8). A diferença entre estes valores de LOD deve-se as lâmpadas de cátodo oco apresentarem baixa intensidade, quando comparadas a lâmpada de arco curto de xenônio, e também pelo fato de serem trabalhos antigos, o que sugere o uso de equipamentos com sistemas de resolução e detecção inferiores aos disponíveis atualmente.

**Tabela 8** – Comparação entre os limites de detecção (LOD) calculados com HR-CS FAAS neste trabalho com LS FAAS e ICP-MS por outros autores.

ETR	LS FAAS ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )				HR-CS FAAS ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	ICP-MS ( $\text{ng L}^{-1}$ )
	Van Loon (1971)	Slavin (1968)	W. Oogue (1974)	Feldman (1971)	Neste trabalho	Arslan (2018)
<b>Tm</b>	0,300	0,100	0,100	0,040	0,013	0,040
<b>Sc</b>	-	0,200		-	0,010	2,500
<b>Yb</b>	0,100	0,040	0,020	0,020	0,003	0,030
<b>Er</b>	0,400	0,100	0,100	0,100	0,014	0,050
<b>Y</b>	-	0,300		0,300	0,183	3,000
<b>Ho</b>	0,300	0,300	0,100	0,100	0,027	0,010
<b>Tb</b>	2,000	2,000	2,000	2,000	0,473	0,040
<b>Eu</b>	0,300	0,200	0,050	0,040	0,004	0,070
<b>Sm</b>	-	5,000	0,800	0,600	0,149	0,150
<b>Nd</b>	-	-	0,700	2,000	0,336	0,320

É perceptível a melhora obtida nos valores dos limites de detecção por HR-CS FAAS em comparação com trabalhos descritos na literatura (Tabela 8). Com estes resultados a técnica de chama demonstra a possibilidade de ser aplicada na determinação de ETR. Cabe ressaltar ainda que, a injeção da amostra em equipamentos mais antigos é contínua, enquanto neste trabalho a injeção é em fluxo, ou seja, mesmo injetando um volume menor de amostra no queimador, e consequentemente diminuindo a população de átomos livres no caminho óptico, os limites são menores. Embora os valores ainda não superem os obtidos por ICP-MS, dependendo da concentração de ETR presente na amostra, a técnica mostra-se satisfatória. Além disso, a relação custo benefício deve ser avaliada no momento da escolha por determinada técnica, sendo a HR-CS FAAS economicamente mais viável que o ICP-MS, faz sentido ser utilizada na análise de amostras que não contenham ETR em concentrações elevadas. Ressalta-se ainda que o objetivo do



trabalho não era alcançar limites de detecção a nível de traço, mas sim possibilitar a determinação dos TR nas amostras coletadas.

Dez soluções com concentrações crescentes de ETR em presença de KCl 0,5% foram confeccionadas para investigar a faixa linear do método. Na faixa de concentração avaliada, verificou-se resposta linear de absorvância, e concentrações superiores não foram investigadas. As curvas de calibração foram obtidas a partir da faixa linear, de acordo com a concentração de cada ETR presente nas amostras.

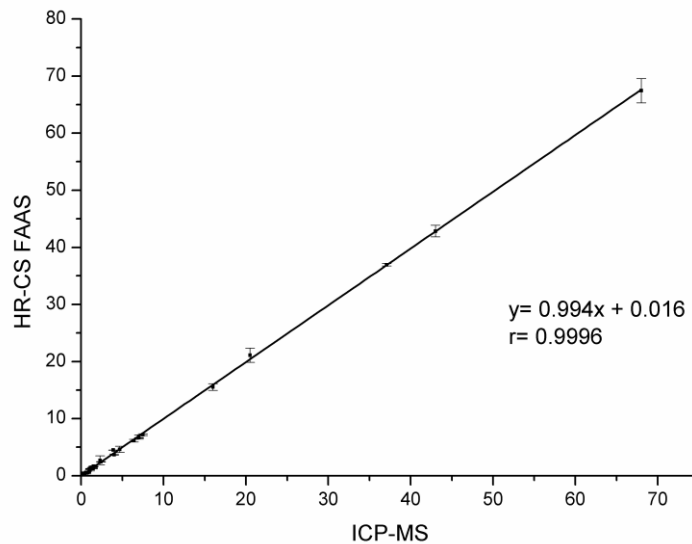
A influência do número de pixels também foi investigada, levando-se em consideração os limites de detecção e as concentrações características ( $C_0$ ). É fundamental observar estes aspectos, pois a melhora na sensibilidade não compensa a piora dos limites. Usualmente são utilizados de 3 a 5 pixels para medir a absorção atômica (WELZ et al., 2005; WELZ et al., 2010). Os melhores resultados foram obtidos com 3 pixels ( $CP \pm 1$ ), apesar do ligeiro aumento do sinal analítico obtido para 5 pixels, conforme pode ser observado na Tabela 9. De fato, um número maior de pixels aumenta o sinal analítico, porém proporciona piores limites de detecção e coeficientes de correlação devido ao aumento do ruído, como já relatado em outros trabalhos (WELZ et al., 2007; WELZ et al., 2010).

**Tabela 9** – Otimização do número de pixels avaliados, com os valores dos limites de detecção e concentração característica determinados.

TR	Faixa de Calibração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	3 Pixels			5 Pixels		
		Co ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	r	LOD ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Co ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	r	LOD ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
<b>Tm</b>	0,25 - 7,00	1,128	1,00	0,013	0,373	0,99	0,018
<b>Sc</b>	0,25 - 7,00	0,537	0,99	0,010	0,312	0,97	0,022
<b>Yb</b>	0,25 - 7,00	0,587	1,00	0,003	0,100	1,00	0,004
<b>Er</b>	0,50- 10,00	1,760	0,99	0,014	0,647	0,98	0,033
<b>Y</b>	3,00 - 15,00	7,333	0,98	0,183	3,548	0,95	0,184
<b>Ho</b>	0,50 - 10,00	0,880	0,99	0,027	1,375	0,89	0,038
<b>Tb</b>	3,00 - 15,00	14,667	0,98	0,473	11,000	0,95	0,355
<b>Eu</b>	0,25 - 7,00	0,389	0,99	0,004	0,171	1,00	0,006
<b>Sm</b>	3,00 - 15,00	8,800	0,99	0,149	5,500	0,95	0,155
<b>Nd</b>	3,00 - 15,00	7,333	0,99	0,336	7,333	0,95	0,334

Para avaliar a exatidão do método as amostras de água coletadas na região do Camaquã foram analisadas por ICP-MS. A relação entre as determinações é mostrada na Figura 10, através da análise de regressão feita para as três amostras de águas naturais medidas tanto por HR-CS FAAS como por ICP-MS, onde é possível observar que ambos os métodos geraram resultados semelhantes na determinação dos ETR, uma vez que a inclinação e a intersecção obtidas estão próximas de 1 e 0, respectivamente (MASSART et al., 1990).

**Figura 10** – Análise de regressão obtida através da determinação dos elementos TR nas três amostras de águas naturais por HR-CS FAAS em modo sequencial e ICP-MS.



Ainda com relação a exatidão do método, este parâmetro também foi avaliado por ensaios de recuperação nas amostras artificiais (Tabela 10). A exatidão via ensaio de recuperação proporcionou resultados que ficaram entre 87 e 117%. Nos dois testes feitos visando avaliar a exatidão do método (comparação entre técnicas para as amostras naturais e por recuperação para as amostras artificiais) é possível observar que bons resultados foram obtidos, o que qualifica o método desenvolvido. Os ensaios de precisão avaliaram a precisão intermediária (inter-dia) em dois dias subsequentes, a repetibilidade (intra-dia) das medidas e a reprodutibilidade (ensaios de recuperação), sendo todas as medidas realizadas em triplicata. Para avaliar este parâmetro, foram feitas três soluções contendo três diferentes concentrações de padrão adicionados e KCl 0,5%. Os resultados obtidos, assim como os valores de recuperação dos padrões adicionados, são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Recuperação e precisão obtidas na determinação de ETR por HR-CS FAAS (n=3).

TR	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Intra-dia		Inter-dia	
		Recuperação (%)	DPR (%)	Recuperação (%)	DPR (%)
Tm	0,5	104	0,2	112	0,3
	1,0	105	0,3	87	0,4
	2,0	102	0,8	95	1,0
Sc	0,5	97	0,1	93	0,1
	1,0	95	0,4	86	0,8
	2,0	102	0,3	107	0,8
Yb	0,5	98	0,2	105	0,2
	1,0	106	0,1	103	0,3
	2,0	110	0,2	113	0,4
Er	0,5	97	0,2	100	0,3
	1,0	101	0,2	107	0,4
	2,0	115	1,3	116	1,5
Y	3,0	99	0,7	98	0,5
	6,0	116	2,5	104	2,8
	8,0	102	1,2	111	1,5
Ho	0,5	98	0,3	89	0,6
	1,0	95	0,2	86	0,3
	2,0	109	0,7	97	0,6
Tb	3,0	102	0,6	95	1,1
	6,0	117	0,9	113	1,6
	8,0	104	1,4	112	1,9
Eu	0,5	98	0,3	97	0,3
	1,0	110	0,6	105	0,7
	2,0	105	0,2	103	0,4
Sm	3,0	97	0,8	92	1,0
	6,0	112	1,2	101	0,9
	8,0	101	1,2	98	1,4
Nd	3,0	97	1,2	100	2,4
	6,0	104	0,5	103	0,5
	8,0	111	1,4	113	1,5

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, pode-se perceber através dos baixos valores de DPR obtidos, que a precisão do método, tanto intra como inter-dia, é satisfatória uma vez que todos os desvios foram inferiores a 5%. Os valores de recuperação também foram considerados bons, uma vez que ficaram entre 86 e 116%, sendo geralmente aceitos os valores entre 80 a 120%.

No presente estudo, durante o desenvolvimento do método, não foi observada interferência mútua entre os ETR nos espectros gerados. Procurou-se por comprimentos de onda de outros elementos que pudessem estar próximos aos utilizados na determinação dos ETR, na própria biblioteca de dados do equipamento, que traz essas informações. Como não foram encontrados possíveis interferentes, foram testados os sinais de absorvância dos analitos. Essa busca teórica não revelou interferentes. Então, verificou-se possíveis interferências nos sinais de absorvância dos analitos, através da análise de soluções (amostras artificiais) contendo diferentes concentrações de espécies metálicas geralmente encontradas em águas, como forma de avaliar a especificidade do método. As amostras artificiais preparadas continham apenas espécies metálicas (prováveis interferentes) e os ETR, não contendo qualquer adição de matéria orgânica, conforme Tabela 2. Da observação dos espectros gerados verificou-se apenas a presença dos sinais referentes aos ETR (Figura 16).

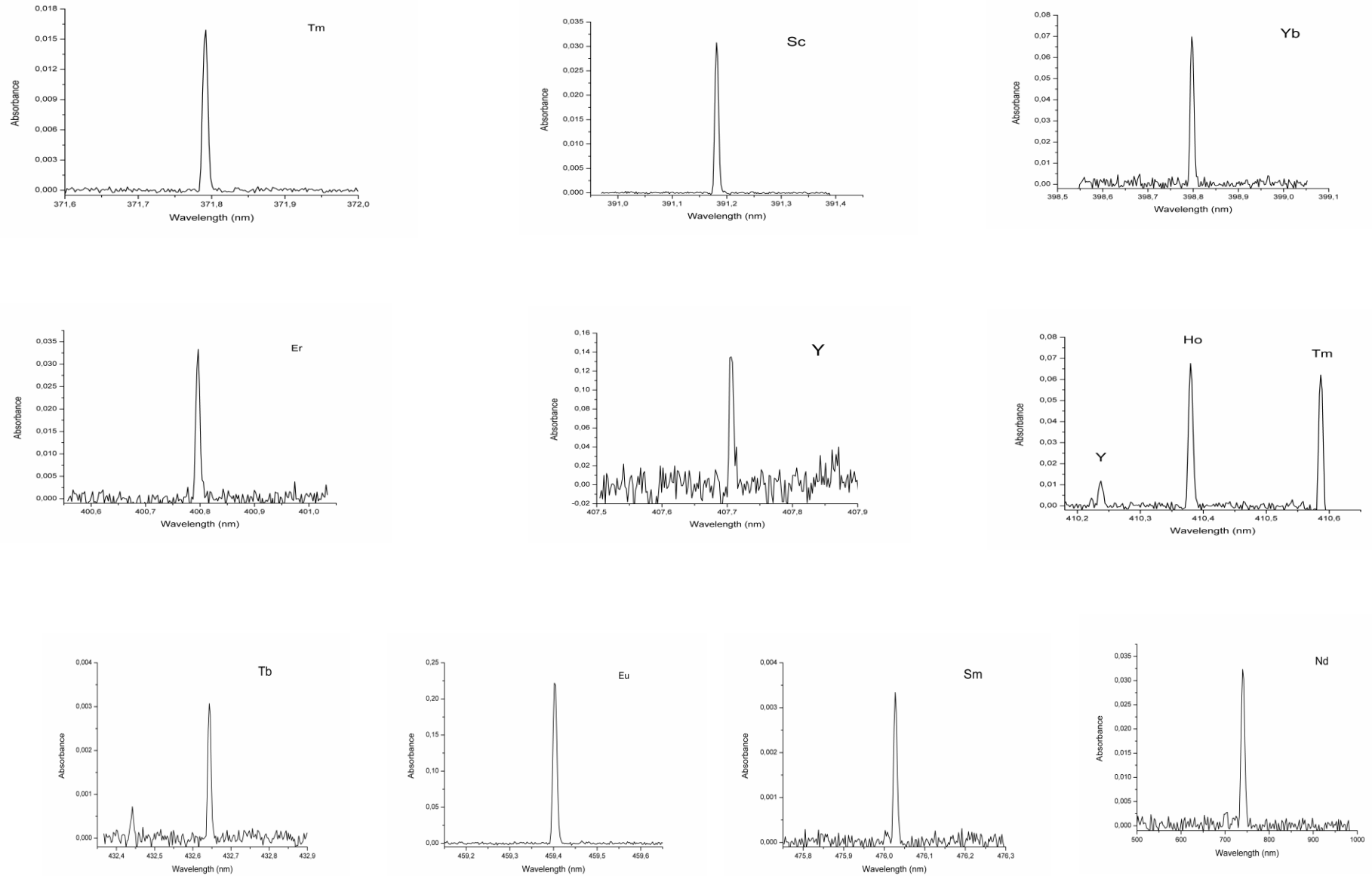
Também realizou-se ensaios de recuperação nestas amostras artificiais, e os resultados foram satisfatórios pois a variação foi de 82% (Sm) a 114% (Tm). Uma vez verificada a ausência de interferência, foi possível a determinação dos TR em amostras de águas naturais coletadas na região do Camaquã (Lavras do Sul). Além dos ETR, nessas amostras foram determinados outros elementos conforme Tabela 11.

**Tabela 11** - Valores de concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) das demais espécies presentes nas amostras de água naturais.

Amostra	Fe	Ca	Al	Na	Cu	Ni	Zn	Pb	Ba
1	-	2,60	1,15	3,73	490,00	10,00	20,00	151,00	
2	0,77	2,47	0,89	4,10	0,02	-	0,05	2,00	
3	1,72	2,94	1,14	2,71	0,02	-	0,06	12,00	

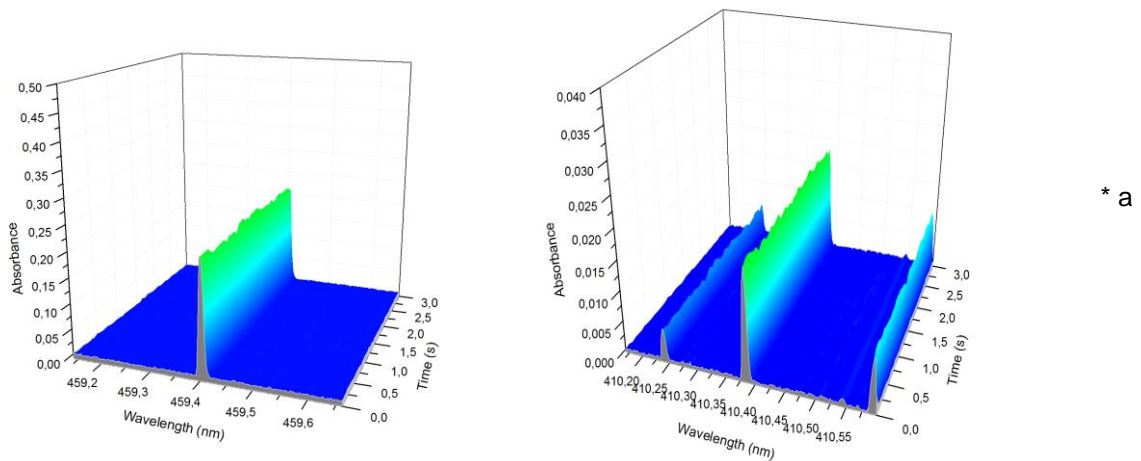
Os espectros típicos obtidos na determinação sequencial dos dez ETR em amostra natural de água são mostrados na Figura 11, onde é possível observar que apenas o espectro obtido na determinação de hólmio apresenta três sinais de absorção: o sinal principal corresponde Ho (em 410,38nm), e os sinais referentes a linhas secundárias de Y (em 410,24nm) e Tm (410,59nm).

**Figura 11** – Sinal analítico obtido por HR-CS FAAS em modo sequencial para determinação de ETR em amostra de água natural.



A visualização do ambiente espectral perto das linhas de absorção dos analitos nas medidas por HR-CS AAS é uma vantagem comparada a técnica de linha. A Figura 12 mostra a imagem tridimensional dos espectros de determinação de európio, escândio e hólmio, para demonstrar a visualização do ambiente espectral em torno da linha analítica.

**Figura 12** – Imagem tridimensional dos espectros obtidos na determinação de európio ( $0,34 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e hólmio ( $2,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) em amostra de água natural.



\*figura da esquerda corresponde ao espectro do európio e a figura da direita corresponde ao espectro do hólmio (pico central) onde também é possível visualizar sinais correspondentes ao ítrio (a esquerda do sinal do hólmio) e ao túlio (a direita do sinal do hólmio)

Estabelecidos os parâmetros de mérito, que a partir dos resultados demonstraram a qualidade do método, este foi aplicado em amostras reais, de águas naturais.

#### 5.4.4 Aplicação em amostras reais

Geralmente, em amostras de águas naturais, as concentrações de ETR são muito pequenas, da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , fator esse que impõe na maioria das vezes a necessidade de pré-concentração destes elementos, conforme revisão publicada por Fisher e Kara (2016). Todavia, as amostras de água coletadas em área de antiga



mineração no município de Lavras do Sul apresentaram elevadas concentrações de terras raras. Este era um comportamento esperado, e a justificativa de as amostras serem provenientes de tal região. Estudos biogeoquímicos realizados pelo projeto que contempla esta tese, indicavam que a região poderia apresentar esses analitos em concentração suficiente para uma possível exploração. Uma vez conhecendo a possibilidade de as amostras apresentarem altas concentrações de terras raras, foi possível o desenvolvimento do método por chama no HR-CS FAAS, sem a necessidade de pré-concentração dos analitos. A técnica, portanto, mostrou-se adequada para realização de tais análises, sendo economicamente mais viável que a técnica de ICP-MS, atualmente empregue para tal finalidade. Isto mostra que em amostras onde é esperado um elevado teor de ETR, o método desenvolvido pode ser uma alternativa frente a técnicas bastante sensíveis, porém, igualmente custosas. A Tabela 12 mostra os valores de concentração encontrados nas três amostras de água coletadas, tanto por ICP-MS quanto por HR-CS FAAS. Vale ressaltar que o comparativo entre as técnicas não foi possível para o elemento escândio, uma vez que este elemento não foi medido por ICP-MS, então para este elemento são mostrados apenas os resultados obtidos pelo método desenvolvido neste trabalho.

**Tabela 12** – Valores de concentração (em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) encontrados para os ETR por ICP-MS e pelo método sequencial por HR-CS FAAS.

TR	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	ICP-MS	HR-CS FAAS	ICP-MS	HR-CS FAAS	ICP-MS	HR-CS FAAS
<b>Tm</b>	0,22	0,20 $\pm$ 0,08	0,57	0,54 $\pm$ 0,01	1,06	0,97 $\pm$ 0,11
<b>Sc</b>	-	0,50 $\pm$ 0,13	-	0,09 $\pm$ 0,02	-	0,57 $\pm$ 0,22
<b>Yb</b>	1,30	1,46 $\pm$ 0,02	3,90	4,49 $\pm$ 0,03	6,40	6,16 $\pm$ 0,25
<b>Er</b>	1,50	1,65 $\pm$ 0,06	4,00	3,71 $\pm$ 0,12	7,00	6,79 $\pm$ 0,37
<b>Y</b>	16,00	15,54 $\pm$ 0,6	43,00	42,85 $\pm$ 1,02	68,00	67,44 $\pm$ 2,11
<b>Ho</b>	0,60	0,56 $\pm$ 0,05	1,40	1,36 $\pm$ 0,14	2,30	2,71 $\pm$ 0,78
<b>Tb</b>	0,60	0,53 $\pm$ 0,17	1,10	1,22 $\pm$ 0,04	1,40	1,28 $\pm$ 0,09
<b>Eu</b>	0,32	0,30 $\pm$ 0,02	0,42	0,38 $\pm$ 0,02	0,23	0,34 $\pm$ 0,02
<b>Sm</b>	2,40	2,42 $\pm$ 0,04	7,50	7,21 $\pm$ 0,16	4,70	4,62 $\pm$ 0,53
<b>Nd</b>	7,00	6,67 $\pm$ 0,03	37,10	36,94 $\pm$ 0,21	20,50	21,11 $\pm$ 1,22

Embora estas quantidades sejam diferentes das normalmente obtidas em águas, que se encontram na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Rao; Biju, 2010), as concentrações determinadas em ambos os métodos são bastante similares, o que indica que de fato as águas coletadas na região do Camaquã têm elevadas concentrações de ETR. Alguns elementos apresentaram valores de concentração bem diferentes nas amostras, como por exemplo ítrio e neodímio, o que demonstra a diferença de composição entre elas. Embora todas tenham sido coletadas na mesma região, a diferença básica entre os pontos de amostragem era o tipo de solo em que se encontravam as poças, pois o solo se modificava ao longo da área de amostragem, o que do ponto de vista biogeoquímico, reitera a importância dos estudos.

Para a aplicação do método em outras amostras e matrizes (com baixos teores de ETR) um tratamento adequado das mesmas é recomendado, principalmente etapas de pré-concentração. Isto não desqualifica o método, uma vez que grande parte dos trabalhos também inclui estas etapas anteriores à determinação.

Sendo assim, o método sequencial desenvolvido por HR-CS FAAS, estabeleceu as condições ótimas de análise para cada um dos dez terras raras, e o uso da válvula de injeção SFS6 reduziu consideravelmente o consumo de amostra, tornando a técnica HR-CS FAAS muito atrativa. O método não apresentou interferência espectral e as amostras de águas naturais não precisaram de tratamento prévio à análise. Os limites de detecção foram significativamente menores quando comparados a trabalhos que utilizaram LS FAAS para determinar TR.

#### **5.4.5 Determinação Simultânea De Cálcio E Gadolínio Por HR-CS FAAS**

Inicialmente procurava-se desenvolver um método que pudesse de forma simultânea ser utilizado na determinação de Gd, elemento base das formulações de agentes de contraste para ressonância magnética, e outros elementos considerados contaminantes em tais formulações. Uma vez que os estudos cinéticos por espectrofotometria não foram viáveis, investiu-se na análise destas amostras por HR-CS FAAS.

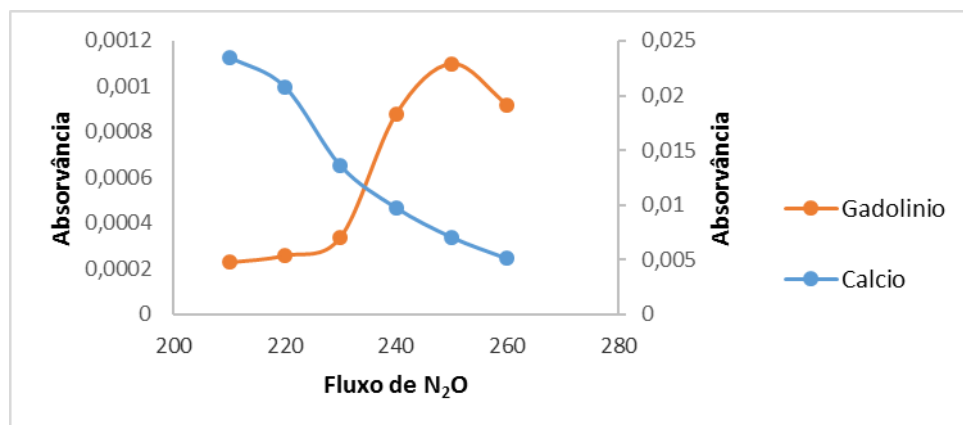
Embora o Gd tenha baixa sensibilidade por FAAS, em virtude de estar em grande quantidade na amostra de interesse, um método foi investigado. O primeiro passo foi procurar por comprimentos de onda de outros elementos, próximos o suficiente da linha do Gd, para que o método simultâneo pudesse ser desenvolvido. Esta etapa é de suma importância uma vez que para a determinação ser simultânea os comprimentos de onda devem ser próximos o suficiente e ter relativa sensibilidade. Mais uma vez não foi encontrado método semelhante na literatura, o que instigou a pesquisa. Ao procurar no livro “High-Resolution Continuum Source AAS – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry” de Welz et al. (2004), que traz uma relação detalhada dos diversos comprimentos de onda possíveis de serem combinados, percebeu-se que não havia esta informação para toda a série dos lantanídeos. A busca então foi realizada no próprio software do equipamento, que traz uma lista relacionando os inúmeros comprimentos de onda (e suas sensibilidades relativas) aos seus respectivos elementos. Esta investigação culminou com a descoberta da proximidade entre as linhas de Gd e Ca, com

adequadas sensibilidades. Procedeu-se então o desenvolvimento de um método para a determinação simultânea desses dois elementos. Diferentemente da determinação sequencial, onde os parâmetros são ajustados de forma individual para cada analito, a determinação simultânea precisa estabelecer parâmetros que permitam a determinação dos elementos de forma satisfatória. Assim, tanto os aspectos instrumentais quanto a composição da amostra devem ser otimizados conjuntamente, para que a análise simultânea seja viável.

#### 5.4.6 Parâmetros Instrumentais:

Uma vez selecionados e combinados os comprimentos de onda de cada um dos analitos:  $\lambda_{Ca} = 422,6728$  (100% de sensibilidade relativa) e  $\lambda_{Gd} = 422,5850$  (83% de sensibilidade relativa), o equipamento realizou a otimização do fluxo do gás. Para esta etapa de otimização, uma solução contendo uma solução com  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Ca e  $150 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Gd. Depois de obtidas as curvas individuais estas foram plotadas juntas (Figura 13), para a escolha da melhor condição de fluxo.

**Figura 13** – Otimização do fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{L h}^{-1}$ ) para Ca ( $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e Gd ( $150 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Altura do queimador 5 mm e  $50 \text{ L h}^{-1}$  de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

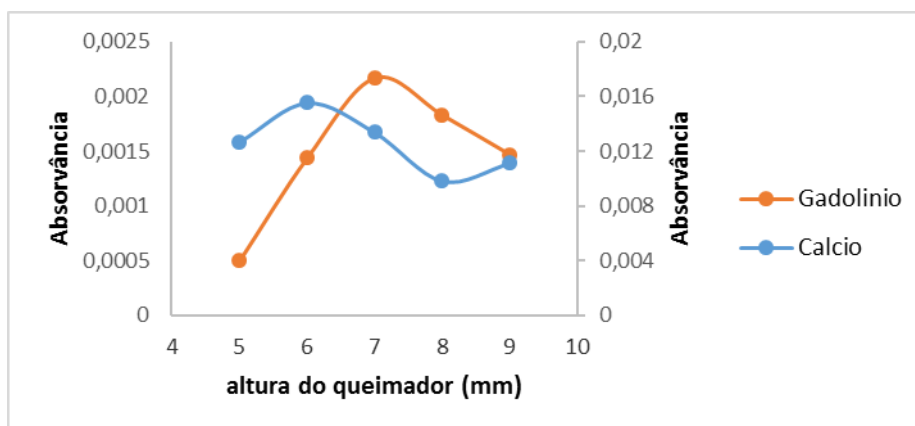


Para a escolha da melhor condição de fluxo, o equipamento mantém a altura do queimador constante, no caso em 5 mm. As curvas sobrepostas ajudam na escolha do fluxo, visto que esta condição deve ser a ideal para os dois analitos, por

tratar-se de um método simultâneo. O ponto de interseção, em  $235 \text{ L h}^{-1}$ , foi escolhido, uma vez que em fluxos menores a absorvância do gadolínio era muito baixa, e em fluxos maiores a absorvância do cálcio era prejudicada. Ressalta-se a grande diferença de sensibilidade entre os dois analitos, pois os ensaios foram realizados com Ca  $0,3$  e Gd  $150$ , e mesmo assim, as absorvâncias foram muito superiores para o Ca.

Uma vez selecionado o fluxo, o equipamento automaticamente passa a variar a altura do queimador, buscando a melhor condição. A Figura 14 mostra as curvas obtidas, variando-se a altura do queimador de 5 a 9 mm, com o fluxo dos gases definidos:  $\text{N}_2\text{O}$   $235 \text{ L h}^{-1}$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$   $50 \text{ L h}^{-1}$ .

**Figura 14** – Otimização da altura do queimador para Ca ( $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e Gd ( $150 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$   $235 \text{ L h}^{-1}$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$   $50 \text{ L h}^{-1}$ .



Observa-se pela Figura 14 que a condição ótima para ambos os analitos é entre 6 e 7 mm. Entretanto, devido às baixas absorvâncias do Gd, optou-se pela altura de 7 mm, pois nesta condição de altura, a absorvância do cálcio não é muito prejudicada e em contrapartida há melhora na absorvância do gadolínio.

A próxima etapa foi a escolha do número de pixels utilizados na determinação. Novamente, o critério de escolha envolve o limite de detecção, o aumento na intensidade do sinal não deve prejudicar a sensibilidade. A Tabela 13 mostra os dados obtidos nesta etapa do desenvolvimento do método.

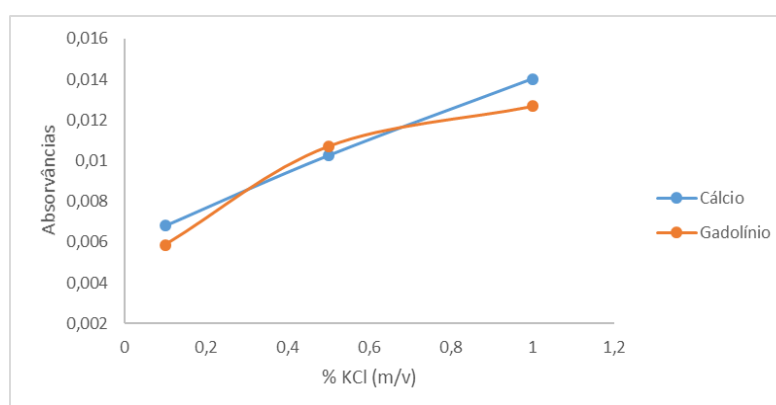
**Tabela 13** – Otimização do número de pixels avaliados, com os valores dos limites de detecção e concentração característica determinados.

Elemento	Faixa de calibração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	3 pixels		5 pixels	
		Co	LOD	Co	LOD
<b>Ca</b>	0,5 – 10,0	0,147	0,009	0,090	0,028
<b>Gd</b>	150,0 – 350,0	73,333	1,824	44,000	2,250

De acordo com os dados da tabela acima, os limites de detecção obtidos mostram que o número de pixels mais adequado para ambos os elementos é 3. Embora as concentrações características sejam maiores, a sensibilidade deve prevalecer na escolha (WELZ et al., 2007; WELZ et al., 2010).

A presença do tampão de ionização também foi investigada, uma vez que o Gd é refratário, e a possível presença dos demais ETR (em virtude de contaminações) conduzem ao uso do KCl. A Figura 15 mostra o comportamento das soluções contendo Ca  $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$  e Gd  $90 \mu\text{g mL}^{-1}$  com quantidades crescentes do tampão de ionização.

**Figura 15** – Variação da absorvância dos analitos em função da concentração de KCl.



É notável que a melhor condição para os dois elementos é em KCl 1%, uma vez que se obteve o dobro da absorvância da solução 0,1%. Embora a intersecção das curvas esteja em torno de 0,7%, para ambos os elementos valores maiores de

absorvância foram obtidos ao se utilizar 1% do tampão, então esta foi considerada a melhor condição. Concentrações superiores não foram testadas. Todos os parâmetros até aqui descritos são importantes, e deve-se buscar a condição adequada aos dois analitos, caso contrário a determinação simultânea é prejudicada.

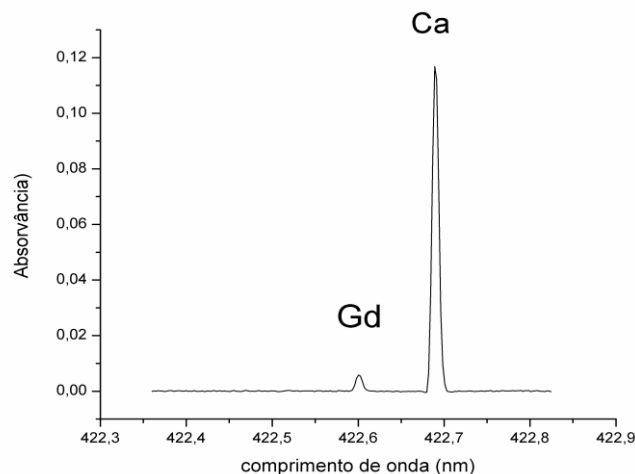
Os parâmetros da determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS FAAS encontram-se resumidos na Tabela 14 que segue.

**Tabela 14** – Parâmetros instrumentais para a determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS FAAS.

Elemento	$\lambda$ (nm)	$C_2H_2$ (L h <sup>-1</sup> )	$N_2O$ (L h <sup>-1</sup> )	Altura do queimador (mm)	Pixels avaliados	Tempo de integração (s)
Ca	422,6728	50	235	7	CP $\pm$ 1	3.0
Gd	422,5850	50	235	7	CP $\pm$ 1	3.0

Um espectro típico obtido na determinação simultânea de Ca e Gd é mostrado na Figura 16, onde se percebe a maior sensibilidade do Ca na metodologia testada.

**Figura 16** – Espectro obtido na determinação simultânea de Ca e Gd por HR-CS FAAS. Solução contendo 1% de KCl (m/v), Ca 0,5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e Gd 150  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .



O parâmetro linearidade também foi investigado e os dados obtidos mostram que, dentro da faixa de concentração considerada, obteve-se boa correlação linear com a absorvância. Os dados encontram-se compilados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Faixa linear obtida para os analitos no método desenvolvido.

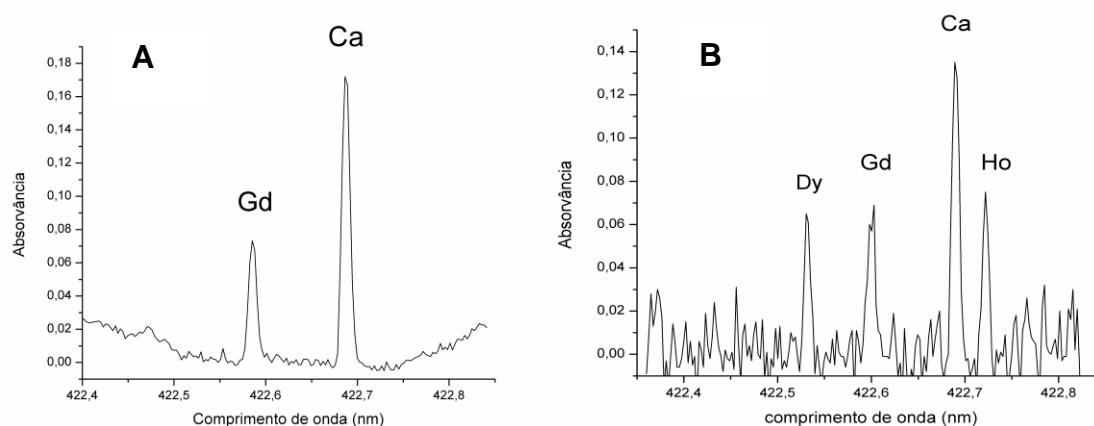
<b>Elemento</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	<b>Curva</b>	<b>r</b>
<b>Ca</b>	0,01 – 5,00	$y = 0,1271x + 0,0169$	0,99
<b>Gd</b>	50,0 - 450,0	$y = 0,0001x + 0,0020$	0,99

Além dos resultados até aqui descritos, soluções contendo outras espécies metálicas foram testadas, para verificar se alguma delas proporcionava o aparecimento de outro sinal analítico na mesma janela de determinação do Ca e Gd. Para este estudo de especificidade, foram adicionados  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada um dos seguintes elementos que poderiam atuar como interferentes, em soluções contendo  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Ca,  $90 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Gd e KCl 1% (m/v): alumínio, bário, cádmio, chumbo, cromo, ferro, magnésio, níquel, potássio, sódio e zinco. A escolha por esses elementos deu-se de forma arbitrária, levando em consideração que estão geralmente presentes nos mais variados tipos de amostras. A análise das soluções contendo estes possíveis interferentes não modificou o espectro obtido na determinação simultânea de Ca e Gd. A concentração avaliada ( $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) está bem acima das relatadas por Santos (2013) em amostras de agentes de contraste para ressonância magnética. A interferência dos demais terras raras (Eu, Ho, Nd, Dy, La, Sc, Y, Ce, Er, Pr, Tb, Tm, Lu e Yb) também foi avaliada. Soluções contendo  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Ca e  $90 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Gd em presença de 1% de KCl foram contaminadas com  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  de terras raras. Estas soluções continham apenas os analitos (Ca e Gd), o tampão (KCl) e um dos ETR, ou seja, foram feitas 14 soluções, de modo a verificar a interferência dos ETR de forma individual. A maior parte destas soluções não provocou mudanças no espectro obtido para Ca e Gd. Entretanto, duas soluções analisadas, as que continham Dy e Ho apresentaram sinal no espectro, então foi confeccionada uma solução contendo os analitos (Ca e Gd), o tampão (KCl) e os dois ETR que apresentaram sinal (Dy e Ho) nas concentrações



citadas. O sinal de disprósio e hólmio que constam no espectro correspondem a linhas de menor intensidade: Dy 3,8% de sensibilidade relativa e Ho 3,2%. O espectro obtido para esta solução é mostrado na Figura 17 A. Nesta figura percebe-se que a linha de base aparece mais ruidosa quando comparada a anterior, mas é possível indicar os sinais dos quatro elementos. A parte B da figura mostra o espectro obtido apenas para Ca e Gd (0,3 e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), para fins de comparação.

**Figura 17** – Espectro obtido na determinação de Ca e Gd por HR-CS FAAS. Solução contendo: A) Ca 0,3  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , Gd 90  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; B) 1% de KCl, Ca 0,3  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , Gd 90  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de Dy e Ho.

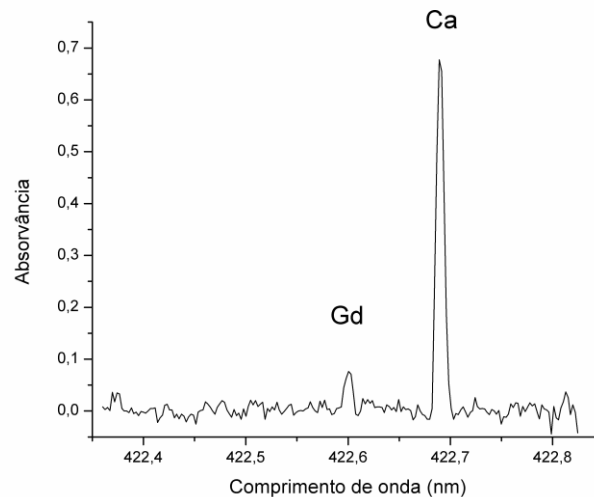


Percebe-se que os sinais dos ETR são menos intensos que o sinal analítico do Ca, mas a presença destes elementos não interfere na determinação dos analitos. Pode-se talvez, a partir de procedimentos de pré-concentração, utilizar o método na determinação simultânea destes quatro elementos em amostras variadas, desde que adequadamente tratadas. A pré-concentração seria um passo determinante, uma vez que para Dy e Ho as linhas apresentam baixa sensibilidade (menor que 4%). Todavia, isto estenderia a aplicação do método para outros tipos de amostras, onde a HR-CS FAAS mais uma vez ganharia espaço. Aliando praticidade, rapidez e baixo custo à análise simultânea de Dy, Ho, Ca e Gd.

O método foi testado em uma amostra de contraste para ressonância magnética (Omniscan®), a qual não passou por qualquer tipo de tratamento prévio à análise. A amostra apenas foi diluída, de forma que a concentração de cálcio ficou

em  $1,11 \text{ g L}^{-1}$  e a de gadolínio em  $77,6 \text{ g L}^{-1}$ , e analisada por HR-CS FAAS. O espectro obtido na análise desta amostra é mostrado na Figura 18.

**Figura 18** – Espectro obtido na análise da amostra de agente de contraste para ressonância magnética.



As concentrações de Ca e Gd obtidas são correntes com os valores apresentados no rótulo da amostra ( $0,5 \text{ mmol/mL}$  de Gd), e a elevada concentração de Ca verificada deve-se ao fato de que neste produto farmacêutico, o Ca é utilizado como excipiente (caldiamida). É esperado, devido à elevada sensibilidade obtida para este analito pelo método desenvolvido, que quando presente em baixas concentrações (indicando contaminação da amostra) também seja possível verificar o sinal relativo ao cálcio. Outra vantagem do método é a utilização direta da amostra, o que evita perdas e contaminações.

Embora se tenha analisado amostra de agente de contraste, o método pode também atender a outros tipos de amostras, permitindo a determinação simultânea de quatro elementos, sendo três deles ETR. Todavia para isso, é importante que se façam estudos de LOD, LOQ, seletividade, linearidade e etc, para os quatro elementos de maneira conjunta.

O método simultâneo desenvolvido mostrou ser sensível e adequado para a determinação de Ca e Gd em amostra de agente de contraste, uma vez que a amostra foi analisada diretamente e não foi observada interferência espectral. A

sensibilidade e rapidez proporcionadas aliadas à análise direta, tornam o método atrativo, embora deva ser aplicado em maior número de amostras para assegurar a confiabilidade dos resultados.

## **6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Dois métodos de determinação de elementos terras raras foram desenvolvidos, nos modos sequencial e simultâneo. Em trabalhos futuros pode-se tentar a aplicação do método sequencial em outras matrizes, de forma a expandir a aplicação do mesmo para outros tipos de amostras como solo, plantas, fertilizantes, etc. Cabe ressaltar que em amostras onde o teor de terras raras não seja elevado, metodologias de separação e/ou pré-concentração devem anteceder a análise. O método simultâneo desenvolvido, também deve ser aplicado em maior número de amostras, para que se possa verificar a aplicabilidade do mesmo. Ainda, podem ser realizados estudos de otimização para que se possa incluir no método simultâneo os elementos Dy e Ho, para que este contemple a determinação dos quatro elementos (Gd, Ca, Dy e Ho) de forma simultânea, bem como aplicação em amostras.

## 7. CONCLUSÃO

O estudo dos elementos terras raras evidenciou a importância destes elementos nos mais diversificados ramos da ciência. O esforço para acabar com a dependência comercial que foi desenvolvida ao longo de anos com a China é pauta em vários países. Desta forma, conhecer o comportamento dessas espécies e desenvolver métodos de determinação torna-se cada vez mais necessário.

O comportamento semelhante desse grupo torna qualquer procedimento analítico um desafio. E a partir das técnicas trabalhadas, fica evidente essa dificuldade, quer seja pela falta de ligantes específicos, pela falta de seletividade ou por características e comportamentos que lhes são intrínsecos. Neste sentido, a HR-CS FAAS mostra-se como uma alternativa às técnicas usuais de determinação de ETR. Esta técnica não alcança limites de detecção tão baixos quando comparados ao ICP-MS. Todavia dependendo da concentração esperada dos analitos na amostra, e dos recursos disponíveis, pode ser eficientemente aplicada. A possibilidade de determinações sequenciais e simultâneas de diferentes elementos em uma mesma amostra se deve a existência de uma única lâmpada para todos os analitos e devido ao software trocar automaticamente as condições operacionais previamente otimizadas, de acordo com a sequência dos analitos.

O método sequencial desenvolvimento de forma inédita, permitiu a determinação de dez ETR por HR-CS FAAS em amostras de águas naturais. Este método apresentou baixos limites de detecção, ampla faixa linear e baixo consumo de amostra. Em virtude das amostras apresentarem elevados teores de ETR, o tratamento prévio das amostras não foi necessário. Métodos sequenciais por HR-CS FAAS apresentam como vantagem a possibilidade de escolha dos melhores parâmetros instrumentais para cada analito, sendo a troca realizada pelo equipamento de forma bastante rápida. O método tem potencial para ser aplicado em outros tipos de amostras, desde que o adequado tratamento das mesmas seja efetuado. Isto não desqualifica o método, uma vez que essas práticas são comuns na determinação de ETR por várias técnicas.

Um método simultâneo para determinação de cálcio e gadolínio por HR-CS FAAS também foi desenvolvido de forma inédita. Inicialmente visou-se à determinação destes dois elementos, posteriormente a possibilidade de identificação de outros dois ETR na mesma janela espectral foi evidenciada. No método

simultâneo deve-se encontrar uma única condição de análise que seja adequada para os elementos envolvidos. Os elementos presentes em mais quantidades nas amostras podem ser analisados por linhas menos sensíveis (caso do Gd), enquanto os presentes em menor quantidade são analisados no comprimento de onda de máxima sensibilidade (caso do Ca). Geralmente o cálcio é encontrado em tais amostras em pequenas quantidades, em concentração bem menor que a do gadolínio. No entanto, vale lembrar que na marca de agente de contraste analisada, o cálcio é excipiente, por isso a elevada concentração encontrada. Os sinais analíticos obtidos não apresentaram interferência espectral, e possibilitaram a visualização dos sinais relativos ao Dy e Ho.

Percebe-se que a LS AAS foi por muitos anos evitada quando se pretendia fazer a determinação de ETR, o que abriu caminho para que outras técnicas ganhassem espaço. Todavia, com o desenvolvimento da HR-CS FAAS e todas as melhorias com o advento dessa técnica, ainda se encontram poucos trabalhos que a relacione às determinações de ETR. Neste sentido, dois métodos, um simultâneo e outro sequencial, foram desenvolvidos, ambos inéditos, para mostrar que HR-CS FAAS pode ser um caminho para a determinação de tais espécies. Melhorias sobre a técnica com fonte de linha foram obtidas, e a possibilidade de visualização do ambiente espectral é sem dúvida uma vantagem.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

ABOLLINO, O., et al. **Determination of Trace Europium by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry after Complexation with Cupferron**. *Electroanalysis*, v.9, 1997.

AMOS, M. D., WILLIS, J. B. **Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy**. *Spectrochimica Acta*, v. 22, 1325-1343, 1966.

ALIZADEH, T., AMJADI, S. **Synthesis of nano-sized  $\text{Eu}^{3+}$  -imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium**. *Talanta*, v. 106, p. 431–439, 2013.

ARSLAN, Z., OYMAK, T., WHITE, J. **Triethylamine-assisted  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)**. *Analytica Chimica Acta*, v. 1008, p.18-28, 2018.

BEATY, D., KERBER, J. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry**, Perkin Elmer Corporation, 2ª edição, 1993.

BYRNE, R. H.; LI, B. **Comparative complexation behavior of the rare earths**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 4575-4589, 1995.

BYRNE, J.P., CARAMBASSIS, A.L. **Vaporization and atomization of neodymium in graphite furnace atomic absorption spectrometry**. *Spectrochimica Acta Part B*, 51, 87-96, 1996.

C-TEMPO, Centre for Techno- Economic Mineral Policy Options. **An Overview of Rare Earth Elements**. Índia, 2011.

CTEM. **Segundo seminário brasileiro de terras raras**. Rio de Janeiro, 2013.

CHEN, Z. et al. **A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China**. *Chemosphere*. V. 93, p. 1240–1246, 2013.

DEAN, P.B, DEAN, K.I. **Sir Johan Gadolin of Turku: The grandfather of gadolinium**. *Academic Radiology*, 1996.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral**. Brasília, 2014.

DUBENSKA, L., LEVYTSKA, H., POPERECHNA, N. **Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths**. *Talanta*, v. 54, p. 221– 231, 2001.

FERREIRA, S.L.C., et al. **Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares.** Quim. Nova, v.31, n.7, p.1784-1790, 2008.

FISHER, A., KARA, D. **Determination of Rare Earth Elements in Natural Water Samples – a Review of Sample Separation, Preconcentration and Direct Methodologies.** Analytica Chimica Acta, 2016.

FOSTER, W. H.; HUME, JR., D. N. **Mutual Cation Interference Effects in Flame Photometry.** Department of Chemistry and laboratory for Nuclear Science, Massachusetts Institute of Technology, 31, 2033-2036, 1959.

FRANÇA, M.S.J. **Terras que valem ouro,** Unesp-ciência, São Paulo, 2012.

FRICKER, S.P. **The therapeutic application of lanthanides.** Chem. Soc. Rev., v. 35, n. 524, 2006.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths;** eds.; CRC Press: Boca Raton, 2004.

GUPTA, J.G.S. **Determination of lanthanides and yttrium in rocks and minerals by atomic absorption and flame emission spectrometry.** Talanta, v.23,1976.

GORBATENKO, A.A, E REVINA, E.I. **A Review of Instrumental Methods for Determination of Rare Earth Elements.** Inorganic materials, v. 51, n.14, 2015.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** International Materials Reviews, v.37, n.5, 1992.

GUPTA, J. G. S. **Determination of scandium, yttrium and lanthanides in silicate rocks and four new canadian iron-formation reference materials by flame atomic-absorption spectrometry with microsample injection.** Talanta, 31, 1045-1051, 1984

GUPTA, J. G. S. **Determination of the rare earths, yttrium and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomization from graphite and tantalum surfaces.** Talanta, 32, 1-6, 1985

GUPTA, J. G. S. **Determination of yttrium and rare Earth elements in rocks by grafite-furnace atomic-absorption spectrometry.** Talanta, v. 28, p.31-36, 1980.

GUPTA, J. G. S. **Determination of Scandium, Yttrium and Eight Rare Earth Elements in Silicate Rocks and Six New Geological Reference Materials by Simultaneous Multi-element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry With Zeeman-effect Background Correction.** Journal os analytical atomic spectrometry, v.8, 1993.

HEITMANN, U.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G. **Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry**. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 1222–1230, 2007.

HORSKY, S.J.; FLETCHER W.K. **Evaluation of a combined ion exchange-graphite furnace atomic absorption procedure for determination of rare Earth elements in geological samples**. *Chemical Geology*, v.32, p. 335-340, 1981.

HARRIS, D. C., **Análise química quantitativa**, 5ª ed., LTC editora, 1999.

ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. **Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils**. *Environmental Pollution*, v.76, p.157-162, 1992.

INMETRO, **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 05 – Agosto 2016. BRASIL.

JAWOROWSKI, R.J.; WEBERLIN, R.P., BRACCO, D.J. **Atomic absorption studies on rare Earth and refractory metals**. *Anal.Chim.Acta*. v. 37, p.284-294,1967.

JUNG, Y., et al. **Determination of Lanthanide Ions in a LiCl-KCl Molten Salt by Square Wave Voltammetry**. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v.9, p. 4925-4931, 2014.

JURAS, S.J., et al. **A practical method for the analysis of rare-earth elements in geological samples by graphite furnace atomic absorption and x-ray fluorescence**. *Chemical Geology*, 64, 143-148, 1987.

KUMRIC, K.R. et al. **Indirect determination of lutetium by differential pulse anodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode**. *Cent. Eur. J. Chem*, v.6, p.65-69, 2008.

KUNNEMEYER, J. et al. **Analysis of the Contrast Agent Magnevist and Its Transmetalation Products in Blood Plasma by Capillary Electrophoresis/Electrospray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry**. *Anal. Chem*. v81, p.3600–3607, 2009.

KRAWCZYK, M.; SKOWRON, M. J.; MATUSIEWICZ, H. **Sequential multi-element determination of iron and zinc in water samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto multiwalled carbon nanotubes**. *Microchemical Journal*, 117, 138–143, 2014

LI, J.-N. et al. **Adsorption voltammetry of the mix-polynuclear complex of zirconium–calcium–alizarin red S at a carbon paste electrode**. *Analytica Chimica Acta*, v.431, p. 81–87, 2001.

LOUREIRO, F.E.V.L. **Terras raras no Brasil; depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq/MCT, 1994

LIMA, P. C. R. **Terras-raras: Elementos estratégicos para o Brasil**. Brasília, 2012.



LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**.2003

LOON, J.C. VAN, GALBRAITH, J.H. AARDEN, H.M. **The determination of yttrium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium in mineral by atomic absorption**. Spectrophotometry.Analyst., v.96, p. 47-50 ,1971.

MASSART, D.L. et al. **Chemometrics: a textbook**, 3th ed., vol.2., Elsevier, New York, 1990.

MLAKAR, M. **Determination of Ytterbium Traces by Cathodic Stripping Voltammetry**. Electroanalysis, v.15, 2003.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. Química Nova, v.28, n.1, p.111-117, 2005.

MILLER, J.C., MILLER, J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**, 4th ed., Ellis-Horwood, New York, 1998.

MORAIS, C.A., CIMINELLI, V.S.T. **A study on recovery of europium by photochemical reduction**. Separation Science and Technology, v.37, n.14, 2002.

McGILL, I.; MATHEY J. **Rare earth elements**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, v. 31, p. 607-649, 1993.

MÖLLER, P.; DULSKI, P. **Gd-DTPA in the hydrosphere: Kinetics of transmetallation by ions of rare earth elements, Y and Cu**. Chemie der Erde. v.70, p.125-136, 2010.

Nascimento, P. C., et al. **Simultaneous determination of cobalt and nickel in vitamin B12 samples using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry**. Talanta, v.147, p. 241-245, 2016.

OZBEK, N.; OZCAN, M. **Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS**. Talanta, v. 148, p. 17–21, 2016.

PORT, M., et al. **Efficiency, thermodynamic and kinetic stability of marketed gadolinium chelates and their possible clinical consequences: a critical review**. Biometals. v.21, p.469–490, 2008.

PALINKÁS et al. **Stability, Water Exchange, and Anion Binding Studies on Lanthanide(III) Complexes with a Macrocyclic Ligand Based on 1,7-Diaza-12-crown-4: Extremely Fast Water Exchange on the Gd<sup>3+</sup> Complex**. Inorg. Chem. v. 48, p. 8878-8889, 2009.

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.

REDLING, K.: **Rare Earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry**. Tese de Doutorado, Instituto de Fisiologia, Química Fisiológica e Nutrição animal Ludwig-Maximilians-University of Munich, Munich, 2006.

RONG, Y. et al. **Polarographic determination of Ce(III) and Tm (III) using rare Earth-DBF-chlorophosphonazo complex**. *Talanta*, v. 40, p.1883-1889, 1993.

RABIET, M. et al. **Transmetallation of Gd-DTPA by Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in water: Batch experiments and coagulation–flocculation simulations**. *Chemosphere*, v.95, p. 639-642, 2014.

RATHOD, T.D.; et al. **Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique**. *Applied Radiation and Isotopes*, 135, 57-60, 2018.

SERRA, O.A. **Rare Earths: Brazil x China**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 22, n. 5, 2011.

SPEEDING, F. H. Prologue. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J. R.; LEROY, E. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier, 1978.

BRASIL, SENADO FEDERAL. **Terras-raras: Estratégia para o futuro**. 2013.

SKOOG, D.A., et al. **Fundamentos de química analítica**, 8ª ed, Cengage Learning: São Paulo, 2008.

SUYANTA, et al. **Differential Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Ultra Trace Lanthanum(III) based on Carbon Paste Electrode Modified with 3-Methyl-2-hydrazinobenzothiazole**. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 9, p. 7763 – 7772, 2014.

SOUSA FILHO, P.C., SERRA, O.A. **Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas**. *Quim. Nova*, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SANTOS, M.V. **Contaminantes metálicos em contrastes a base de quelatos de gadolínio e reações de transmetalção**. Tese de doutorado, UFSM, 2013.

SHARMA, P., et al. **Voltammetric Trace Determination of Europium**. *International Journal of Chemical Studies*, v. 2, 2014.

TOYA, Y., ITAGAKI, T.; WAGATSUMA, K. **Correlation between the Gas Temperature and the Atomization Behavior of Analyte Elements in Flame Atomic Absorption Spectrometry Estimated with a Continuum-light-source Spectrometer System**. *Spectrochimica Acta Part B*, 125, 146–151, 2016

TOTH, E., et al. **Kinetics of Formation and Dissociation of Lanthanide(III)-DOTA Complexes**. *Inorg. Chem.* v.33, p. 4070-4076, 1994.

TANG, J., JOHANNESSON, K. H. **Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the**

**modeling approach.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 13, p. 2321–2339, 2003.

THOMERSON, D.R., PRICE, W. J. **Observationson the atomic absorption behaviour of some of the rare Earth elements.** *Anal. Chim. Acta.*72.1188-93 ,1974

VÁZQUEZ, E. P., et al. **Use of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (hr-cs faas) for sequential multi-element determination of metals in seawater and wastewater samples.** *Journal of Applied Spectroscopy*, 82, 681-686, 2015

ZHANG et al. **Chronic Toxicity of Rare-Earth Elements on Human Beings-Implications of Blood Biochemical Indices in REE-high Regions, South Jiangxi.** *Biological Trace Element Research*, Vol. 73, 2000.

ZIANI, P.R. **Terras-raras: uma visão geral sobre elementos estratégicos.** Trabalho de conclusão de curso, UFSM, 2015.

ZAWISZA, B. et al. **Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review.** *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2373.

ZIKRI ARSLAN; TULAY OYMAK; JEREMY WHITE. **Triethylamine-assisted Mg(OH)<sub>2</sub> coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS).** *Analytica Chimica Acta*, v.1008, p. 18-28, 2018.

WELZ, B. **High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry.** *Anal. Bioanal. Chem.* v.381, p. 69–71, 2005.

WELZ, B., et al. **Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Talanta*, v.78, p. 577-583, 2009.

WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry—A Review.** *Applied Spectroscopy Reviews*, v.45, p. 327–354, 2010.

WELZ, B., et al. **Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 25, n. 5, p. 799-821, 2014.

WELZ, B. et al. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.** *Revista Analytica*, n. 18, 2005.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption Spectrometry**, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

WELZ, B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U. **High-Resolution Continuum Source AAS – The better way to do atomic absorption spectrometry.** 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, 2004.

WANG, L. et al. **Effects of rare earth elements on the distribution of mineral elements and heavy metals in horseradish.** Chemosphere, v.73, p. 314-319, 2008.

WANG, J., et al. **Trace determination of lanthanum, cerium and praseodymium based on adsorptive stripping voltammetry.** Analytica Chimica Acta, v.171, p. 215-223, 1985.

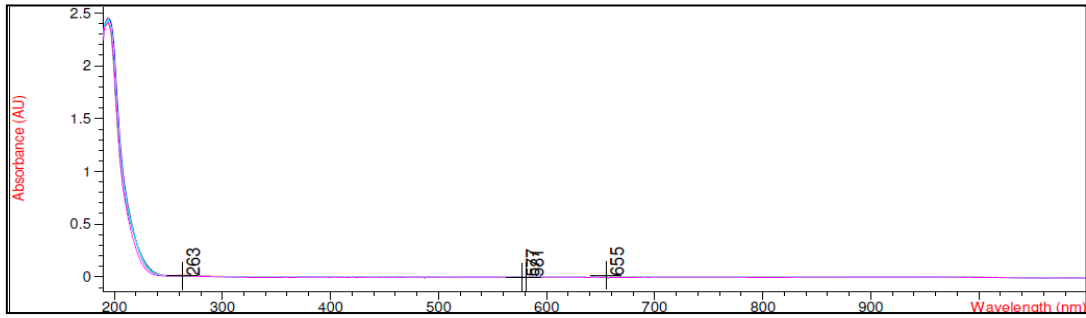
WELZ, B., et al. **Development of a method for the sequential determination of cadmium and chromium from the same sample aliquot of yerba mate using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Microchemical Journal, v.130, p. 116–121, 2017.

YANTASEE, W., FRYXELL, G. E., LIN, Y. **Voltammetric analysis of europium at screen-printed electrodes modified with salicylamide self-assembled on mesoporous silica.** Analyst, v. 131, p. 1342–1346, 2006

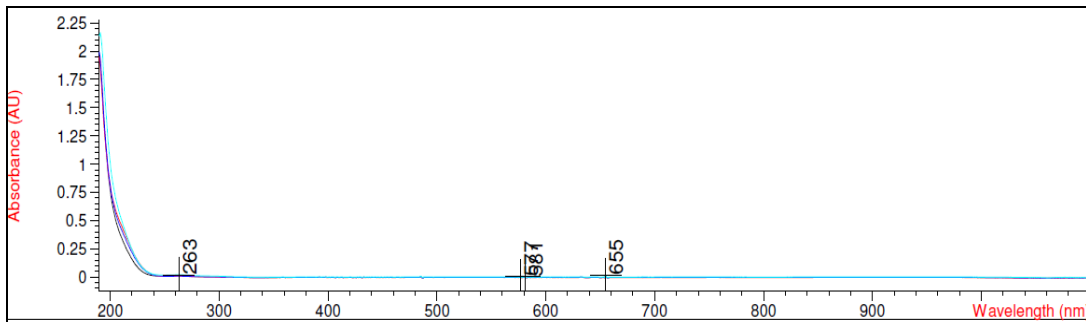
WELZ, B.; et al. **Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis.** Talanta, v.115, p. 55–60, 2013.

## APÊNDICE

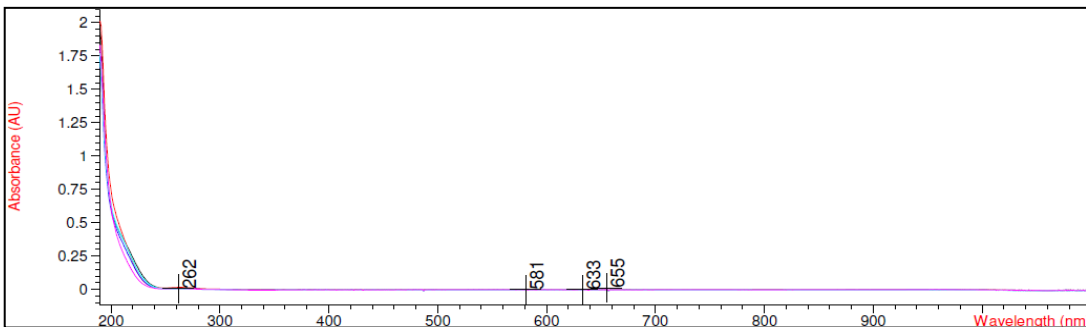
**APÊNDICE A – ESPECTROS OBTIDOS A PARTIR DE SOLUÇÕES CONTENDO  
ETR E COMPLEXANTES PARA O ESTUDO DA CINÉTICA DE  
TRANSMETALAÇÃO**



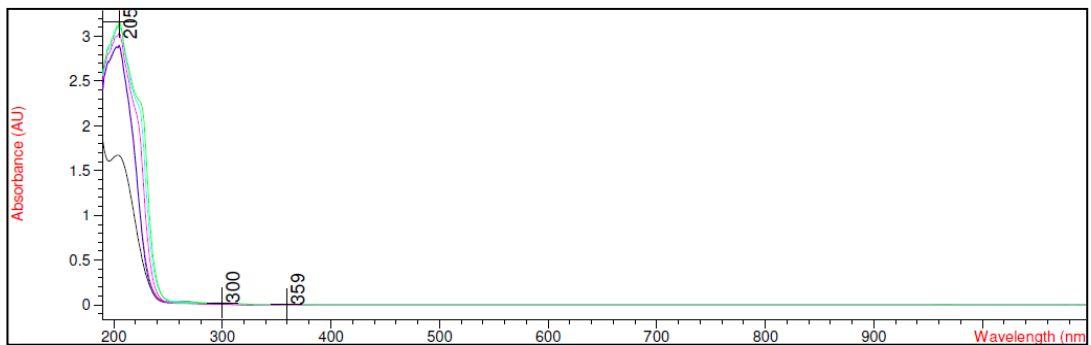
Espectro UV-Vis obtido para a solução de DTPA 0,2mM em pH 7,2



Espectro UV-Vis obtido para a solução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  0,2mM em pH 7,2.



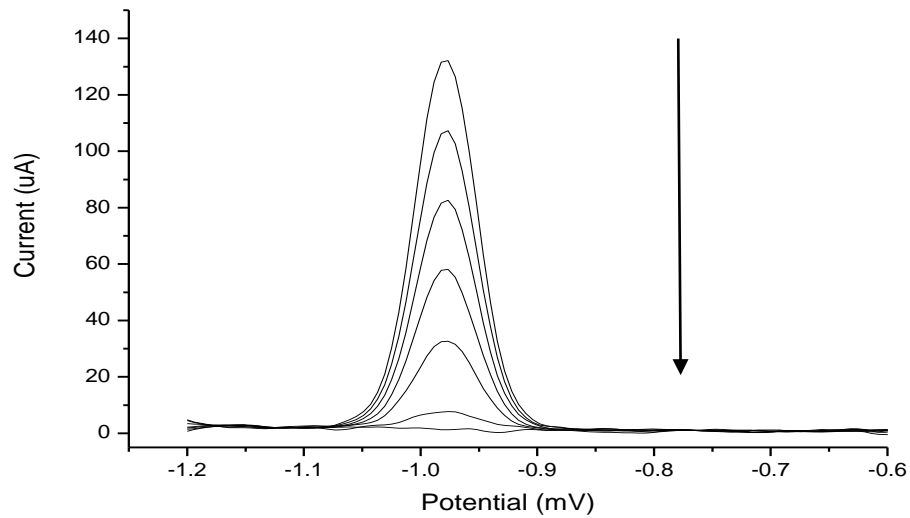
Espectro UV-Vis obtido para o complexo DTPA-La 0,2mM em pH 7,2



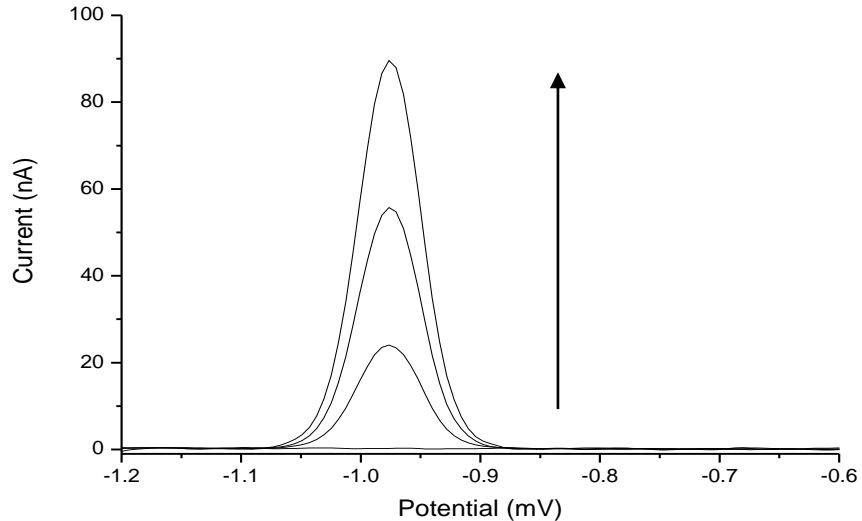
Espectro UV-Vis obtido para o complexo DTPA-La (DTPA 0,2mM e La 0,1mM), pH 7,2

**APÊNDICE B – VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO  
ELETROQUÍMICA INDIRETA DE ETR**





Voltamograma de redissolução anódica com pulso diferencial para Zn II (3mM) com adições sucessivas de EDTA (0,6mM). Eletrólito suporte KCl 0,1M, tampão acetato 0,05M pH 5,  $E_d = -1200\text{mV}$ ,  $t_d = 90\text{s}$ ,  $v = 20\text{mV/s}$ ,  $E_{\text{ampl}} = 50\text{mV}$



Voltamograma de redissolução anódica com pulso diferencial do Zn II, obtido por adição simultânea de Lu III. [Lu] (M): 1,4 $\mu\text{M}$  ; 2,8 $\mu\text{M}$  e 4,2 $\mu\text{M}$ . [Zn-EDTA] (M): 3mM. Eletrólito suporte KCl 0,1M, tampão acetato 0,05M pH 5,  $E_d = -1200\text{mV}$ ,  $t_d = 90\text{s}$ ,  $v = 20\text{mV/s}$ ,  $E_{\text{ampl}} = 50\text{mV}$