

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LOANA MARA BAIKA

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA APLICADA À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM ÁGUAS NATURAIS VIA ICP OES

CURITIBA

2022

LOANA MARA BAIKA

MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA APLICADA À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM ÁGUAS NATURAIS VIA ICP OES

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Coorientador: Dr. Éder José dos Santos

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Baika, Loana Mara.

Microextração líquido-líquido dispersiva aplicada à determinação de elementos terras raras em águas naturais via ICP OES. / Loana Mara Baika.
– Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi.

Coorientador: Dr. Éder José dos Santos.

1. Química. 2. Terras raras. 3. Água do mar. 4. Espectrometria. 5. Emissão óptica com plasma. I. Grassi, Marco Tadeu. II. Santos, Éder José dos. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LOANA MARA BAIKA** intitulada: **Microextração Líquido-Líquido Dispersiva aplicada à determinação de Elementos Terras Raras em águas naturais via ICP OES**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Março de 2022.

Documento assinado digitalmente
 Marco Tadeu Grassi
Data: 14/06/2022 15:27:54-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

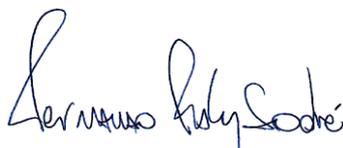
MARCO TADEU GRASSI
Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 CLARICE DIAS BRITTO DO AMARAL
Data: 14/06/2022 15:13:16-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

CLARICE DIAS BRITTO DO AMARAL
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Documento assinado digitalmente
 VANESSA EGÉA DOS ANJOS
Data: 26/05/2022 19:00:32-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

VANESSA EGÉA DOS ANJOS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)



FERNANDO FABRIZ SODRÉ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA)

Documento assinado digitalmente
 BRUNO JOSE GONCALVES DA SILVA
Data: 13/06/2022 18:48:26-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

À minha família...

Aos meus pais Aureo e Sirley.

À minha tia Lurdes (*in memoriam*).

Aos meus irmãos Lorena, Loremar e Ariana.

Ao Lucas Marinho.

Aos Orientadores...

Marco Tadeu Grassi, orientador extremamente competente, justo, amigo. Obrigada pela orientação, compreensão, conselhos, elogios, críticas, conversas sinceras e pela grande oportunidade de ter convivido com o senhor e pela honra de fazer parte do seu grupo de pesquisa. Agradeço pela confiança depositada, dedicação e pela paciência durante todo esse período. Quando o pensamento em desistir tomou conta de mim e a convicção de que “abandonar” o curso era inevitável, o senhor falou comigo, me acalmou e me fez acreditar na minha capacidade ilimitada e a frase que ficará para sempre em minha memória: “eu não vou desistir de você!”.

Éder José dos Santos, pesquisador apaixonado pela química. Seu otimismo, perseverança e muita, mas muita dedicação ao trabalho faz dessa pessoa um ser nobre, abençoado, iluminado. Um jeito único na maneira de “cobrar” resultados...lá se vão 13 anos de convivência, desde a graduação, como aluna de iniciação científica, posteriormente coorientanda no curso de mestrado em química pela UFPR e por fim, novamente meu coorientador, agora no curso de doutorado. Sua euforia no laboratório é contagiante. Muito obrigada pela amizade, profissionalismo, exemplo de ser humano.

Agradeço à Deus por tê-los colocados no meu caminho. Obrigada por fazerem parte da minha história. Perdão pelas falhas.

Aos professores...

Gilberto Abate, Clarice Dias Britto do Amaral, Bruno José Gonçalves da Silva, membros da banca examinadora de qualificação, pelas preciosas contribuições.

Vanessa Egéia dos Anjos, Clarice Dias Britto do Amaral, Bruno José Gonçalves da Silva e Fernando Sodré, pelo aceite em participar da banca examinadora de defesa do doutorado. Pela disposição para avaliar e contribuir neste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho...

Do Grupo de Química Analítica Ambiental da UFPR, GQA:

Sheisa, sempre muito prestativa, justa, amiga; Rafael, exemplo de ética e profissionalismo; Emerson, sempre solícito, amigo; Mayara e Mateus... por mais que eu tente expressar em palavras, é impossível descrever o quanto sou grata a vocês. Mateus foi enviado por Deus para me ajudar no trabalho, foi meus braços nas atividades de bancada, muito cuidadoso, honesto e dedicado.

Em especial à Mayara pelo constante apoio, seja na logística de reagentes, na ajuda para os ensaios analíticos e na vida pessoal. Pelas gentis e preciosas sugestões na elaboração das apresentações orais na Qualificação e na Defesa do doutorado.

Do Departamento de Química da UFPR:

Rogério Milani pelo apoio e amizade.

Aos técnicos administrativos, Marcelino e Fernanda, sempre muito prestativos.

Aos demais professores que me apresentaram o caminho do conhecimento, cada um compartilhando os saberes do apaixonante universo da Química.

Silvia, a japa mais que especial e fundamental em muitas etapas dessa jornada. Fabi, a polaca amiga que me ouviu em todas as situações e pelos momentos de descontração.

Do Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR:

A todos que colaboraram de forma direta e indiretamente, em especial à Amanda pelo suporte nas determinações espectrométricas, discussão dos resultados, apoio emocional, disposição em ouvir desabafos e pelos muitos momentos de descontração.

Da Polícia Militar do Paraná...

Aqui faço um breve relato da minha trajetória no curso de doutorado. Ingressei no curso em outubro de 2017 e em agosto de 2018 assumi concurso na área de segurança pública do Estado, atuando como soldado da Polícia Militar do Paraná. E as pessoas que aqui descrevo, foram de suma importância para que eu pudesse conciliar estudo e trabalho: Subtenente Marcos Antonio do Nascimento, 3ª Cia, 17º Batalhão de Polícia Militar, pelo apoio constante, pelos ajustes de escalas de serviço e pela colaboração na coleta de amostras de água de mar do litoral paranaense.

Sargento Joany, da Academia de Polícia Militar do Guatupê, que durante o Curso de Formação de Praças (CFP), disponibilizou espaço e tempo para eu me dedicar aos estudos referentes ao doutoramento.

Às Instituições e órgãos de fomento...

Ao TECPAR pela oportunidade de desenvolvimento do presente projeto de pesquisa. Pela infraestrutura disponibilizada.

À UFPR e ao Departamento de Química pelo acolhimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida nos primeiros meses de curso.

RESUMO

Elementos terras raras fazem parte do grupo de Elementos Tecnicamente Críticos, TCEs. São espécies inorgânicas essenciais para a sociedade atual e, devido ao aumento de uso e mudanças significativas nos processos associados aos seus ciclos biogeoquímicos na superfície terrestre, desencadeia a necessidade de avaliação sobre os aspectos analíticos, ambientais e toxicológicos desses elementos. Em face ao exposto, o método de extração e pré-concentração de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III), Y(III) e Sc (III), com determinação por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em águas naturais foi desenvolvido. As espécies químicas foram extraídas com tetracloreto de carbono, usando a microextração dispersiva líquido-líquido (DLLME), com agente quelante e acetona como agente dispersor. Após centrifugação e separação das fases, foi adicionado o surfactante Triton X-114 à fase orgânica, sendo a emulsão resultante analisada por ICP OES. Os parâmetros que afetam a eficiência da DLLME foram avaliados, com utilização de água de mar sintética. As condições de compromisso para um volume de amostra de 50 mL foram: 1 mL do agente complexante 8-Hidroxiquinolina 0,8 % (m/v), preparado em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5 e 2,0 mL de acetona. O estudo dos principais parâmetros de desempenho conferiu valores de Limite de quantificação de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ e um fator de enriquecimento de 10 vezes. A precisão e a exatidão do método foram avaliadas com água de mar sintética e uma amostra de água de mar, fortificadas com as espécies de interesse, sendo obtidas recuperações satisfatórias com valores percentuais entre 81% e 113% e coeficiente de variação entre 3 e 10%. O método foi aplicado em amostras reais de água de mar. Os resultados obtidos com os estudos de validação do método, conferem credibilidade para determinação dos 16 Elementos terras raras, de forma simultânea, em águas naturais. Além disso, o método proposto é simples, rápido e eficaz para a determinação de elementos terras raras por ICP OES em águas de elevada força iônica e matriz complexa, como água de mar.

Palavras chaves: Elementos terras raras, DLLME, ICP OES, água de mar.

ABSTRACT

Rare earth elements are part of the group of Technologically Critical Elements, TCEs. Due to increased demand and use, significant changes in the processes associated with their biogeochemical cycles are likely inevitable, triggering the need for a thorough evaluation of their environmental and toxicological aspects and development of enhanced analytical monitoring techniques. In view of the above, extraction and pre-concentration methodology for La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III), Y(III) and Sc(III) from natural waters with quantitation by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) was developed. Chemical species were extracted with CCl₄, in the presence of a chelating agent and acetone using liquid-liquid dispersive microextraction (DLLME). After centrifugation and phase separation, Triton X-114 surfactant was added to the organic phase prior to analysis by ICP OES. The parameters that affect the efficiency of DLLME were evaluated using synthetic seawater as the sample matrix. Compromise conditions for a 50 mL sample were 1.0% (w/v) 8-Hydroxyquinoline complexing agent in 0.1 mol L⁻¹ HCl, pH 8.5 and 2.0 mL of acetone. Limits of quantification were typically 0.01 µg L⁻¹ following an enrichment factor of 10. The precision and accuracy of the method were evaluated using both a synthetic seawater and a real sample, fortified with the species of interest. Satisfactory spike recoveries of 81% to 113% with precision between 3 and 10% could be obtained. The method was applied to the analysis of seawater samples. The results obtained during validation studies give credibility to the simultaneous determination of the 16 rare earth elements in natural waters. The proposed method is simple, fast and effective for the determination of rare earth elements in waters of high ionic strength, such as seawater, and those of other complex matrices, by ICP OES.

Keywords: Rare Earth Elements, DLLME, ICP OES, seawater.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA CROSTA CONTINENTAL	16
FIGURA 2 - PRINCIPAIS RESERVAS ESTIMADAS DE ETR, EM MILHÕES DE TONELADAS.....	21
FIGURA 3 – PAÍSES COM MAIOR PRODUÇÃO MUNDIAL DOS ETR NOS ANOS DE 2019 E 2020	21
FIGURA 4 - PRODUÇÃO MUNDIAL DOS ETR, NOS ANOS DE 2019 E 2020, DOS DEMAIS PAÍSES.....	22
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA DLLME.....	37
FIGURA 6 - PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE MAR.....	45
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO PROCEDIMENTO DA DLLME	48
FIGURA 8 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA 8-HIDROXIQUINOLINA E SUA FORMA ZWITTERIÔNICA	61
FIGURA 9 - DLLME COM 8-HQ E SEM AGENTE COMPLEXANTE PARA DETERMINAÇÃO DOS ETR EM ÁGUAS MARINHAS.....	62
FIGURA 10 - AVALIAÇÃO DO pH DO MEIO PARA A REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO	63
FIGURA 11 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ÍON 8-HIDROXIQUINOLATO	64
FIGURA 12 – REAÇÃO QUÍMICA DA 8-HQ EM MEIO ÁCIDO.....	65
FIGURA 13 – COMPLEXO FORMADO PELA REAÇÃO DE La COM 8-HQ	66
FIGURA 14 – GRÁFICOS OBTIDOS PARA La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.....	67
FIGURA 15 - GRÁFICOS OBTIDOS PARA Gd, Tb, Dy, Ho, Er E Tm NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.....	68
FIGURA 16 - GRÁFICOS OBTIDOS PARA Yb, Lu, Sc E Y NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.....	69
FIGURA 17 - OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DA ACETONA.....	70
FIGURA 18 - ABUNDÂNCIA DOS LANTANÍDEOS NA CROSTA TERRESTRE, EXPRESSA EM $\mu\text{g g}^{-1}$	77
FIGURA 19 - LOCALIZAÇÃO DA BAÍA DE ALMIRANTADO: ILHA DO REI GEORGE, PENÍNSULA ANTÁRTICA.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS ETR E CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS SEUS ÍONS MAIS COMUNS.....	18
TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS ETR. <i>Continua</i>	24
TABELA 3 - TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ETR.....	34
TABELA 4 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES.	43
TABELA 5 - LINHAS ESPECTRAIS SELECIONADAS E VALORES DE LOD E LOQ INSTRUMENTAL, n=7.....	51
TABELA 6 - VALORES DOS LOD E LOQ, EM $\mu\text{g L}^{-1}$, OBTIDOS COM A DLLME UTILIZANDO OS SOLVENTES EXTRATORES TETRACLORETO DE CARBONO, CCl_4 E CLOROFÓRMIO, CHCl_3 (PARA n=7). <i>Continua</i>	55
TABELA 7 - PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO PARA OS ETR UTILIZANDO OS SOLVENTES EXTRATORES CCl_4 E CHCl_3 . <i>Continua</i>	57
TABELA 8 - LINHAS ESPECTRAIS SELECIONADAS.....	72
TABELA 9 - ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA DEFINIR O LOQ DO MÉTODO, n=7.....	73
TABELA 10 - DADOS COMPARATIVOS ENTRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ETR EM ÁGUAS NATURAIS.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
DLLME	Microextração dispersiva líquido-líquido (<i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i>)
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ETR	Elementos Terras Raras
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FE	Fator de Enriquecimento
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-Ondas (<i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
RSD	Desvio Padrão Relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
TCE	Elementos tecnologicamente críticos (<i>Technology-Critical Elements</i>)
USGS	Agência de Serviços Geológicos Norte Americano (<i>United States Geological Survey</i>)
8-HQ	8-hidroxiquinolina (<i>8-hydroxyquinoline</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS	15
1.2 RESERVAS NATURAIS, EXPLORAÇÃO E O CENÁRIO ATUAL GLOBAL DOS ETR.....	20
1.3 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR ETR	23
1.4 A TÉCNICA DE ICP OES: ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	29
1.5 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS NO ÂMBITO DO PREPARO DE AMOSTRAS	33
2 OBJETIVOS	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E MATERIAIS.....	41
3.2 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA	42
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.3.1 Amostragem	43
3.3.2 Determinação simultânea dos ETR em águas por ICP OES.....	45
3.3.3 Determinação simultânea dos ETR em águas por ICP OES aplicando a DLLME no preparo da amostra.....	46
3.3.4 Condições de compromisso da DLLME	47
3.3.5 Parâmetros de desempenho analítico	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 DETERMINAÇÃO DIRETA DOS ETR POR ICP OES: AVALIAÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS E DOS PARÂMETROS DE DESEMPENHO	50
4.2 DLLME E DETERMINAÇÃO DOS ETR	52
4.2.1 Avaliação da DLLME sem agente complexante	53
4.2.2 Avaliação da DLLME com agente complexante	59
5 CONCLUSÕES	80
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

A aceleração dos ciclos de inovação tecnológica e o rápido crescimento das economias emergentes levaram ao aumento da demanda global por elementos que possuem propriedades físicas e químicas relevantes, com características magnéticas, catalíticas, ópticas, entre outras. Na contemporaneidade, muitos elementos químicos passaram a atuar como componentes essenciais na produção de aparelhos e equipamentos de usos diversos. As espécies químicas de grande relevância tecnológica incluem os elementos do grupo da platina (Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru), a maioria dos elementos terras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), além do Ga, Ge, In, Te, Nb, Ta, Tl. Atualmente, devido à crescente demanda e baixa abundância na crosta continental, estes elementos são denominados “elementos energeticamente críticos” ou “elementos tecnologicamente críticos (TCE, do inglês *Technology-Critical Elements*)” (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015; KOUHAIL *et al.*, 2022).

Neste cenário, os elementos terras raras, ETR, vem sendo cada vez mais explorados, sendo de extrema importância no efeito de transição energética, tornando possível a fabricação de carros híbridos e elétricos, a produção de turbinas eólicas e popularização de lâmpadas fluorescentes compactas, entre outras aplicações que visam uma economia de baixo carbono (BINNEMANS *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014). Essas espécies químicas são matérias-primas essenciais para o desenvolvimento de alguns setores estratégicos no quesito de energia renovável e também nas tecnologias digitais, tecnologia aeroespacial e na tecnologia de defesa, como aplicações dos ETR em caças, sistema de controle de mísseis, defesa antimísseis e sistemas de comunicação e satélites. A Comissão Europeia, em seu último relatório “Matérias-primas críticas para tecnologias e setores estratégicos da União Europeia” apresenta os ETR como os mais críticos, considerando a demanda versus aplicabilidade, com destaque para o Dy, Nd e Pr, que são essenciais na construção de veículos elétricos e geradores eólicos (BOBBA *et al.*, 2020).

Os ETR possuem características químicas e físicas peculiares que conferem a esses compostos propriedades únicas que permitem uma infinidade de aplicações tecnológicas no campo dos componentes eletrônicos, em diversos ramos da indústria moderna e no campo da medicina (BALARAM, 2019; BALARAM & RUBERTI, 2019).

Como consequência da ampla utilização, sua liberação no meio ambiente tem sido amplamente estudada (BAU *et al.*, 2006; JEREZ *et al.*, 2014; HATJE *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017). Além disso, a abundância relativa dos ETR em águas naturais, rochas e sedimentos são utilizadas para estudar a geoquímica em sistemas geológicos e hidrológicos (CROCKET *et al.*, 2018; NOACK *et al.*, 2014). Neste cenário, os ETR podem ser vistos como ferramentas bastante úteis à avaliação da qualidade ambiental, principalmente quando o aporte em águas naturais é antropogênico. Dessa forma, são reconhecidos como contaminantes emergentes do ecossistema (PASTORINO *et al.*, 2020; USEPA, 2012; LONG *et al.*, 2010). Para que seja possível o fornecimento de dados científicos acerca da presença dos ETR em águas naturais, assim como das suas concentrações, é imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos para quantificar essas espécies químicas de uso emergente. Esses dados fornecem informações que permitem o desenvolvimento e implementação de uma legislação para o controle dos ETR no meio ambiente, determinando concentrações toleráveis à biota.

1.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Terras Raras ou Elementos terras raras (ETR) ou ainda metais de terras raras, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é a designação do grupo de espécies químicas formado pelos 15 elementos lantanídeos, lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), mais o escândio (Sc) e ítrio (Y). Essas espécies correspondem ao maior grupo de elementos naturais conhecidos (ABDELNOUR *et al.*, 2019; ZHU, 2020).

A trajetória histórica da química desses elementos levou à origem do termo “terras raras”. Com os conhecimentos adquiridos ao longo dos anos, pode-se afirmar que essa expressão, na terminologia conceitual das palavras, é imprópria para designar este grupo. O termo “terras” é devido ao isolamento dessas espécies na forma de seus óxidos, no final do século XVIII e início do século XIX, e “raras” foi devido à complexidade de separação e identificação elementar, dificultando a obtenção com grau de pureza e concentração necessários para as exigências da indústria (MARTINS & ISOLANI, 2005; SERRA *et al.*, 2015). Sabe-se hoje que os

científicas, quanto para entendimento de processos geoquímicos (JOHANNESSON, 2006).

A elevada similaridade química entre esses elementos foi a principal dificuldade de isolamento e caracterização das espécies, apresentando sutileza quanto à solubilidade de seus sais ou formação de complexos, por exemplo (COTTON, 2006; SERRA *et al.*, 2015). Em decorrência das propriedades químicas basicamente idênticas, os ETR ocorrem na natureza de forma associada aos seus minerais resultando em misturas de “ETR leves”, representados pelos elementos de baixo número atômico da série (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) e os “ETR pesados”, os quais apresentam maiores valores de número atômico (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). O Y é agrupado com os ETR pesados por apresentar raio iônico muito próximo ao do Ho (CHAKHMOURADIAN & WALL, 2012; OMODARA *et al.*, 2019; DE SOUSA FILHO *et al.*, 2019).

Essa semelhança extrema das propriedades físico-químicas dos ETR está diretamente relacionada com a configuração eletrônica ímpar, fato que confere a esses elementos propriedades espectroscópicas e magnéticas únicas com respeito aos demais elementos. Apresentam em comum, na sua forma neutra, configuração eletrônica $6s^2$ e uma variância na ocupação do nível 4f, com exceção ao lantânio, que não possui elétron f no seu estado fundamental. Na Tabela 1 são apresentadas as configurações eletrônicas dos ETR no estado fundamental, bem como de seus íons mais comuns (MARTINS & ISOLANI, 2005, DE SOUSA FILHO *et al.*, 2019; DE SOUSA FILHO *et al.*, 2015; COTTON, 2006).

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS ETR E CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS SEUS ÍONS MAIS COMUNS.

Classificação e Observações	ETR	Z*	Ln	Ln ⁺²	Ln ⁺³	Ln ⁺⁴
Menor similaridade	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²		[Ar]	
Similaridade ao Ho	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²		[Kr]	
ETR Leves Z = 57-62	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²		[Xe]	
	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹	[Xe]
	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²		[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²		[Xe] 4f ⁴	
	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²		[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Intermediário	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁶	
ETR Pesados Z = 64-71	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁷	
	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷
	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁰	
	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²		[Xe] 4f ¹¹	
	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²	
	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	
	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁴	

FONTE: Adaptado de COTTON, 2006.

NOTA: Os ETR estão listados por ordem crescente do número atômico.

Z*: número atômico.

Ao analisar a configuração eletrônica das espécies e fazendo um comparativo com o átomo em seu estado fundamental e em sua forma iônica, dados ilustrados na Tabela 1, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s. Nos íons trivalentes, estado de oxidação dos ETR mais estável termodinamicamente, é observado um aumento regular na configuração 4f ao longo do grupo e esses orbitais 4f são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s 5p. Essas espécies formam complexos de caráter iônico. Portanto, os elétrons 4f estão no interior dos átomos e como consequência são pouco afetados pelo ambiente químico em que os íons se encontram, acarretando propriedades observadas em

átomos livres, característica ímpar desse grupo (MARTINS & ISOLANI, 2005, DE SOUSA FILHO *et al.*, 2019; DE SOUSA FILHO *et al.*, 2015).

Nas suas formas iônicas, a forma trivalente depende, além da configuração eletrônica, de uma harmonia entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação quando em soluções. Já as espécies bivalentes, em solução ou em complexos, são facilmente oxidadas ao estado trivalente. Dentre os 5 ETR no estado de oxidação tetravalente, apresentados na Tabela 1, o cério é o único elemento que demonstra estabilidade em solução aquosa, podendo ser encontrado na forma de Ce^{4+} em alguns compostos com alto poder oxidante. Os demais no estado tetravalente não são estáveis em solução, mas podem ser obtidos na sua forma sólida, na forma de fluoretos ou óxidos (LEE, 1999; MARTINS & ISOLANI, 2005).

Uma característica peculiar dos 15 elementos lantanídeos é a diferença inversa no tamanho do átomo ou íon com o número atômico do elemento, ou seja, com o aumento do número atômico é observada uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico. Esse efeito é denominado de contração lantanídica e ocorre devido aos orbitais f possuírem uma pequena capacidade de blindagem. Assim, quando são adicionados elétrons aos elementos ao longo do bloco f, as repulsões eletrônicas não compensam o aumento da carga nuclear e o efeito eletrostático causa essa contração, resultando num átomo mais compacto. Como consequência da blindagem imperfeita dos orbitais f, a contração lantanídica fornece propriedades interessantes a serem exploradas como, por exemplo, a basicidade dos elementos diminui ao longo da série o que torna possível a separação por métodos de fracionamento e por outras variações sutis nas propriedades dos ETR (SHRIVER & ATKINS, 2008; DE SOUSA FILHO *et al.*, 2015).

As configurações eletrônicas 4f são responsáveis pelas propriedades exclusivas dos lantanídeos em relação à absorção e emissão de luz e comportamento magnético sendo explorados na indústria tecnológica como, por exemplo, aplicações em diversos materiais luminescentes, como lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas de LED, displays, marcadores, lasers entre outros e na composição de ímãs permanentes de alta eficiência (ELISEEVA & BUNZLI, 2011; DE SOUSA FILHO *et al.*, 2019). Essas e outras aplicações dos ETR vêm acontecendo a partir da década de 1950, aumentando a demanda desses elementos coincidindo também com a evolução de técnicas de separação e de metalurgia de maior eficiência do que as existentes até o momento (HENDRICK, 1995; ABHILASH, 2019).

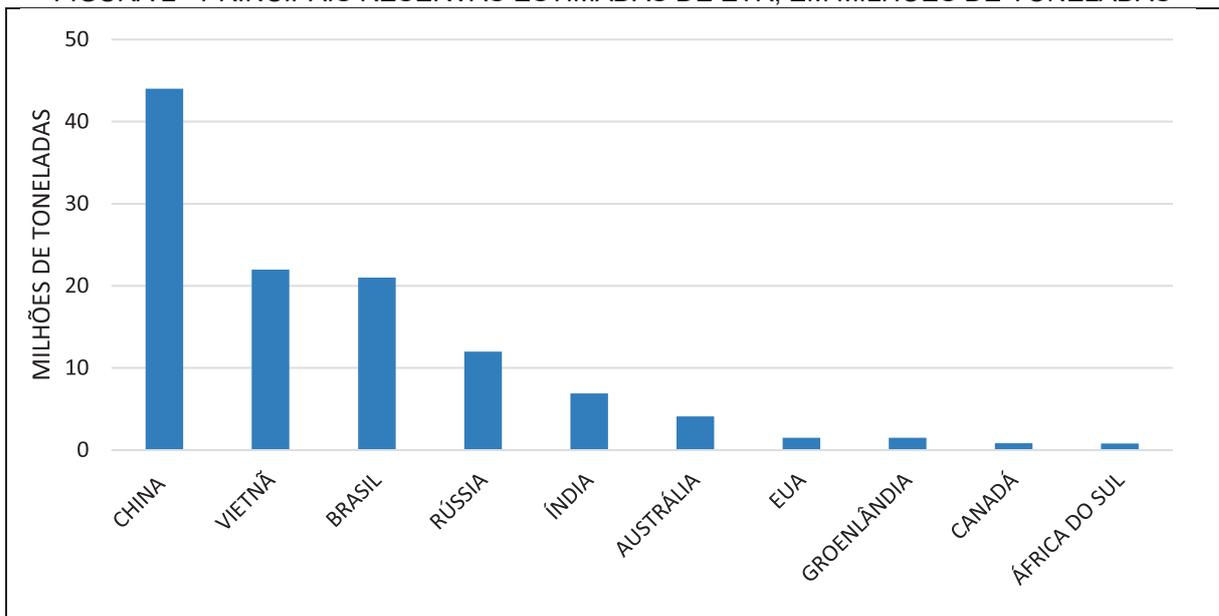
1.2 RESERVAS NATURAIS, EXPLORAÇÃO E O CENÁRIO ATUAL GLOBAL DOS ETR

Devido a grande variedade de aplicações e uma extensa cadeia de fornecimento, a indústria dos ETR move a economia mundial, conferindo ao país que possui reservas desses materiais e o domínio das técnicas de extração, certa soberania frente aos demais. Na década de 1980, com maior participação da China no mercado de óxidos de ETR, a produção anual mundial aumentou de 30 mil (1980) para 140 mil toneladas (2009), levando o país asiático a controlar mais de 90% dessa produção. Logo após esse período, a China alterou sua política ambiental e econômica, impondo regras para mineração, produção, uso e exportação de ETR, causando aumento dos preços internacionais e, conseqüentemente, do interesse pela exploração mineral e produção de terras raras (VONCKEN, 2015; FERNANDEZ, 2017; SILVA, PETTER & ALBUQUERQUE, 2018; YANG *et al.*, 2019).

A grande procura dos ETR, antes limitados a cenários acadêmicos, colocou-os em evidência no mundo, transformando-os em materiais estratégicos e de interesse econômico. Até então, esses elementos eram subestimados, ainda que já fossem utilizados nas indústrias de energia renovável, tecnologia verde, alta tecnologia, e defesa (KALANTZAKOS, 2018; ABHILASH, 2019).

As principais reservas mundiais de ETR encontram-se na China, com aproximadamente 44 milhões de toneladas, seguido de Vietnã, Brasil, Rússia e Índia e, juntamente com outros países com reservas de menor valor expressivo, totalizam cerca de 120 milhões de toneladas (USGS, 2021). A Figura 2 ilustra a distribuição das reservas dos ETR no globo, em milhões de toneladas.

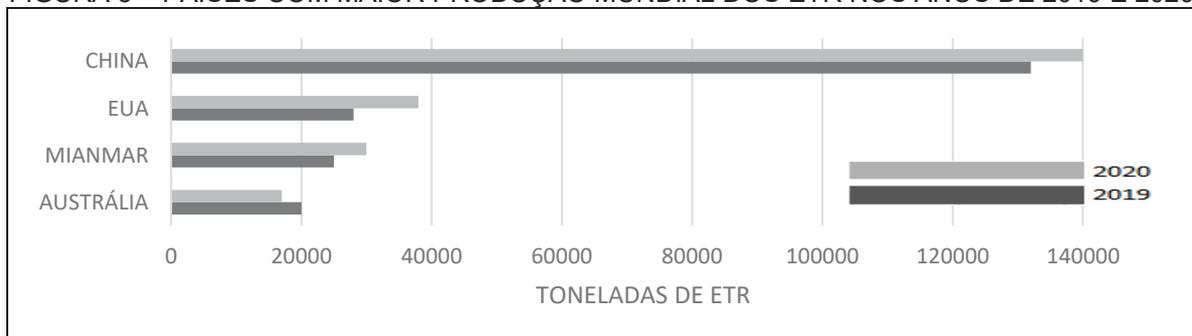
FIGURA 2 - PRINCIPAIS RESERVAS ESTIMADAS DE ETR, EM MILHÕES DE TONELADAS



FONTE: Adaptado de USGS, 2021.

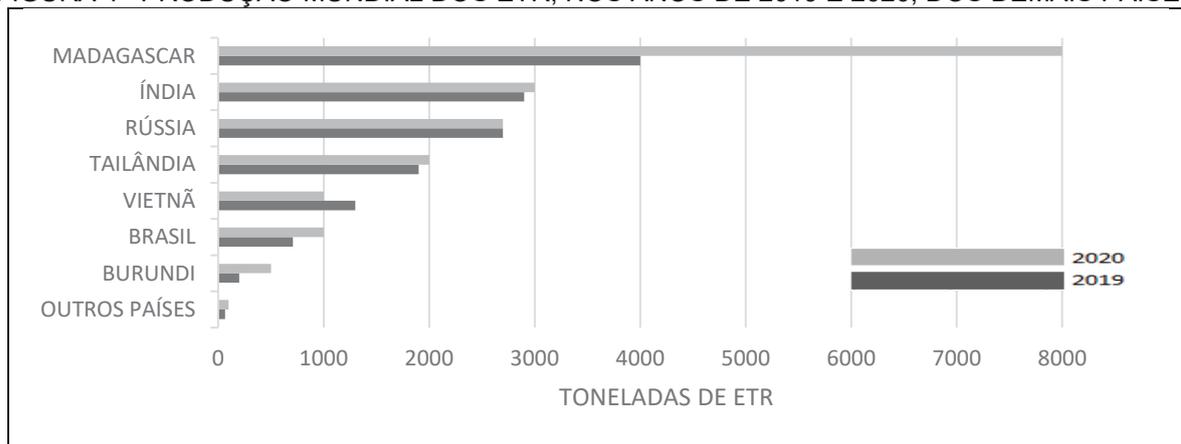
A China é detentora de, aproximadamente, 37% dessa reserva. O país também é o maior produtor mundial, com 140 mil toneladas extraídas em 2020, segundo dados da Agência de Serviços Geológicos Norte Americano (USGS), seguida dos Estados Unidos, com 38 mil toneladas. A Figura 3 apresenta os países com maior produção mundial dos ETR, bem como a quantidade, aproximada, em toneladas, produzidas nos anos de 2019 e 2020. Dados do Brasil, referentes ao mesmo período, assim como de outros países que produzem essas espécies químicas, encontram-se na Figura 4 (USGS, 2021).

FIGURA 3 – PAÍSES COM MAIOR PRODUÇÃO MUNDIAL DOS ETR NOS ANOS DE 2019 E 2020



FONTE: Adaptado de USGS, 2021.

FIGURA 4 - PRODUÇÃO MUNDIAL DOS ETR, NOS ANOS DE 2019 E 2020, DOS DE MAIS PAÍSES



FONTE: Adaptado de USGS, 2021.

As informações apresentadas na Figura 3 e 4 mostram um crescimento na produção dos ETR de 2019 a 2020 pela maioria dos países envolvidos. Os EUA aumentaram a produção em 10 mil toneladas de um ano para o outro. A China em 8 mil e o país de Madagascar dobrou a produção, de 4 mil em 2019 a 8 mil em 2020. Vietnã e Brasil, embora sendo detentores da segunda e terceira maiores reservas mundiais, respectivamente, apresentaram uma produção de apenas 1 mil toneladas no ano de 2020. Nesses dois países, principalmente no Brasil, não há uma relação direta com suas reservas e a produção dos ETR. Nesse contexto, é possível afirmar que existe potencial do Brasil liderar a produção mundial, ou, ao menos, ocupar a segunda posição no ranking.

O Brasil possui reservas de ETR em 14 estados: Amazonas, Roraima, Rondônia, Tocantins, Goiás, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia, Ceará, Maranhão e Pará. As principais reservas brasileiras encontram-se nos estados do Amazonas, no Morro de Seis Lagos, em São Gabriel da Cachoeira e em Minas Gerais, em Araxá. As reservas do Morro de Seis Lagos constituem uma região com a presença de Unidades de Conservação e territórios indígenas, sendo protegidas por lei. As reservas em Araxá compreendem, aproximadamente, 20 milhões de toneladas (HOLANDA, 2021). A principal fonte de ETR do Brasil é a monazita, composta por 70% em massa de óxidos desses elementos. Dos 70%, 24% correspondem ao La_2O_3 , 47% de CeO_3 , 4,5% de Pr_6O_{11} , 18,5% de Nd_2O_3 e 3% de Sm_2O_3 . Óxidos dos demais ETR representam 3% do percentual relativo, com exceção do óxido de lutécio, onde não há concentrações significativas na monazita (DE SOUSA FILHO *et al.*, 2019).

Em resposta ao cenário mundial pela demanda por ETR e sendo detentor de uma reserva expressiva desses elementos estratégicos, o Brasil foi palco de uma mobilização entre instituições de ensino superior federais com o Ministério de Minas e Energia (MME), Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e com as Indústrias Nucleares Brasileiras (INB), em 2013. Essa mobilização resultou na inclusão dos ETR no Plano Nacional de Mineração 2030. Esse projeto tem por objetivo conduzir as políticas de médio e longo prazo para transformar o setor mineral na base para o desenvolvimento sustentável do país nos próximos 20 anos, não se limitando à produção de bens minerais, mas sim no desenvolvimento da cadeia produtiva (AMORIN *et al.*, 2021; HOLANDA, 2021).

Em 24 de março de 2021, mediante decreto n° 10.657, foi estabelecido a política Pró-Minerais estratégicos, de caráter permanente, com a finalidade de mover ações entre órgãos públicos visando priorizar a implantação de projetos de produção de minerais estratégicos para o desenvolvimento do país (BRASIL, 2021). Na sequência, a relação de minerais estratégicos para o país é definida pela Resolução n° 2, de 18 de junho de 2021, onde estabelece o grupo dos ETR na relação desses minerais estratégicos para o país (RESOLUÇÃO NORMATIVA N° 2, 2021). Neste cenário, para confirmar a expressiva importância econômica dos ETR, o projeto de lei n° 2.210, de 2021, ainda em tramitação no senado federal, institui a “Política Nacional de Fomento Tecnológico da Cadeia Produtiva dos Minerais Componentes dos Elementos Terras-Raras”. A finalidade desse projeto é a prioridade no licenciamento ambiental dessa produção mineral e ainda estabelece um fundo de fomento para o desenvolvimento da cadeia produtiva (BRASIL, 2021). Visto isso, com novos projetos de exploração, a tendência é que as reservas brasileiras aumentem e o país deve estar preparado, também, para os problemas ambientais que, inevitavelmente, acompanha o desenvolvimento da mineração de qualquer nação, assim como o desenvolvimento tecnológico mundial.

1.3 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR ETR

Os materiais que contêm os ETR são cruciais na sociedade moderna, como os *smartphones*, televisores e monitores, discos rígidos, veículos híbridos e elétricos, entre outros. A aplicação dessas espécies químicas é bastante ampla em muitos setores, como por exemplo, na medicina, agricultura, eletrônica, na produção de ímãs

de alta resistência, de ligas metálicas, de pigmentos cerâmicos, de lâmpadas, baterias e catalisadores de biocombustíveis (DE SOUSA FILHO, *et al.*, 2019; GONZALEZ *et al.*, 2014; DU & GRAEDEL, 2013). Na Tabela 2 estão apresentados os ETR e suas principais aplicações, assim como o uso industrial e a função que essas espécies químicas exercem em cada setor industrial.

TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS ETR. *Continua.*

Uso industrial	Aplicações dos ETR	Funcionalidade	ETR requeridos
Veículos elétricos, híbridos	Ímãs permanentes	Motores de tração elétrica, substituindo ou suplementando motores de combustão interna	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Motores elétricos em veículos convencionais e avançados	Ímãs permanentes	Redução do consumo de combustível pela diminuição do peso do veículo	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Geração de energia eólica e hidrelétrica	Ímãs permanentes	Geradores sem engrenagem para maior confiabilidade e desempenho	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Ferramentas elétricas sem fio	Ímãs permanentes	Motores elétricos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Sistema integrado automático de partida	Ímãs permanentes	Sistema integrado automático de partida, reduzindo consumo de combustível	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Unidades de disco rígido para computadores	Ímãs permanentes	Motores elétricos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Dispositivos pessoais móveis sem fio	Ímãs permanentes	Aparelhos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Y, Eu, Sm
Equipamentos para diagnóstico por imagem (MRI)	Ímãs permanentes	Geração de campo magnético	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)	Catalisadores	Propiciam sítios ácidos para a matriz catalítica	La, Ce, Pr e Nd
Conversores catalíticos e outras tecnologias para redução de emissões atmosféricas	Catalisadores	Capacidade de oxidação de CO e ozônio para CO ₂ e O ₂	Ce, La
Indústria automotiva	Ligas metálicas ferrosas contendo ETR	Modificação de propriedades físicas e químicas para melhoria de desempenho e ampliação do espectro de usos industriais de ligas metálicas	Todos

TABELA 2 - *Continuação*

Uso industrial	Aplicações dos ETR	Funcionalidade	ETR requeridos
Indústria aeroespacial, geração de energia nuclear, fabricação e operação de satélites, linhas de transmissão de energia, sistemas de refrigeração magnética, entre outros	Ligas metálicas ferrosas contendo ETR	Modificação de propriedades físicas e químicas para melhoria de desempenho e ampliação do espectro de usos industriais de ligas metálicas	Todos
Lâmpadas fluorescentes compactas e lineares, LEDs, entre outros itens de iluminação	Fósforos	Redução no consumo de energia, com melhoria das características de cor e luminescência	Y, Eu, Tb
Dispositivos pessoais móveis sem fio	Fósforos	Displays em telas planas	Y, Eu, Tb, Gd, Ce
Telas planas de TV e displays	Fósforos (excitados por UV em baixa pressão)	Cores brilhantes – vermelha, verde e azul – em grandes telas planas	Y, Eu, Tb, Gd, Pr, Ce
Detectores de raios X e raios gama	Fósforos	Captura de luz de cintilação e sistemas de detecção	Y, Eu, Tb, La, Ce
Pós para polimento de vidros e lentes	Pós para polimento	Melhoria das propriedades ópticas de vidros e lentes	Ce
Fabricação de vidros e lentes	Fabricação de vidros e lentes especiais (mudanças de propriedades físico-químicas de vidros e lentes)	Descoloração de vidros, bloqueio de luz ultravioleta e composição de lentes e vidros especiais (usos em medicina e indústria aeroespacial, dentre outros)	La, Ce, Nd, Pr, Yb, Ho, Er
Fibras ópticas para telecomunicações	Fibras ópticas dopadas com ETR	Amplificação de sinal	Y, Eu, Tb, Er, Nd e Ho
Sensores de gases, incluindo CO	Cerâmicos	Monitoramento e controle de emissões gasosas Melhoria de desempenho de motores a combustão	Y
Lasers para usos diversos (medicina, defesa e outros)	Cerâmicos	Orientação de artefatos de defesa, precisão de corte e incisões	Y, Nd e outros
Dispositivos de armazenagem de energia (capacitores cerâmicos, de tântalo e de outros tipos dopados com ETR)	Cerâmicos	Alta densidade energética em comparação com capacitores convencionais	Todos
Dispositivos de armazenagem de energia	Baterias de níquel - metal -hidreto - (Ni-MH)	Melhor custo-benefício dessa tecnologia, quando comparado a baterias de íons de lítio	La

TABELA 2 - Conclusão

Uso industrial	Aplicações dos ETR	Funcionalidade	ETR requeridos
Exames de ressonância magnética	Agentes de contraste em exame de ressonância magnética e tomografia computadorizada	Propriedades magnéticas amplificam os sinais emitidos pelo equipamento	Gd

FONTE: Adaptado de Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013.

Como pode ser observado na Tabela 2, é ampla a aplicabilidade dos ETR, desempenhando papel essencial na indústria moderna, tornando constituintes integrais e inevitáveis no estilo de vida das pessoas. Consequentemente, a utilização crescente dessas espécies químicas tem relação direta com o aumento das emissões antropogênicas no ambiente, inclusive em ambientes aquáticos, sugerindo que esses elementos químicos são potenciais contaminantes emergentes. Os níveis de contaminação ambiental podem ser acompanhados através da descarga de resíduos em rios, águas costeiras e oceanos, sendo as principais fontes antropogênicas dessas espécies metálicas as instalações médicas, refino de petróleo, indústrias de mineração e tecnologia, fertilizantes, rações para animais, resíduos eletrônicos e usinas de reciclagem (GWENZI *et al.*, 2018; HATJE *et al.*, 2016; KULAKSIZ & BAU, 2011; TEPE *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o lixo eletrônico é um potencial contaminante ambiental por ETR. Devido ao crescimento estrondoso do setor de tecnologia, muitos equipamentos eletrônicos tendem a ficar obsoletos, sendo então descartados. Como os ETR são constituintes essenciais para componentes elétricos e eletrônicos, consequentemente a concentração dessas espécies químicas tendem a ser maiores em resíduos dessa natureza do que nos minerais naturais, se considerarmos a taxa de crescimento de descarte anual, de 3 a 5% em todo o mundo (AWASTHI *et al.*, 2019; RAMPRASAD *et al.*, 2022). Em 2018 o lixo eletrônico global representou mais de 50 milhões de toneladas. Uma estimativa de que cerca de 54 milhões de toneladas do lixo eletrônico foi produzido durante o ano de 2019 e é provável que atinja 74 milhões de toneladas até 2030 (TAN *et al.*, 2015; AMBAYE *et al.*, 2020).

Outra fonte potencial de emissão antropogênica de ETR e outras espécies contaminantes é a aplicação de fertilizantes fosfatados em solos agrícolas (BISPO *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2019). O fósforo é um dos nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas sendo oriundo de rochas fosfáticas, matéria-prima para a fabricação de fertilizantes (BAIKA *et al.*, 2016). As rochas fosfáticas podem

apresentar naturalmente os ETR devido à ocorrência geológica e, dependendo das características físico-químicas do solo, os ETR podem estar disponíveis para plantas vindo a entregar na cadeia alimentar ou serem lixiviados para rios e lagos (PELLEGRINO *et al.*, 2022)

Diante desses aspectos, principalmente a contaminação de águas naturais pelos ETR provenientes de intervenção humana, vem sendo registrada na literatura científica, sendo motivo de preocupação social. Um dos ETR mais estudados é o gadolínio. Seu uso frequente em agentes de contraste para ressonância magnética contribui para o aumento das concentrações antropogênicas desse elemento em rios e águas costeiras em muitos lugares do mundo e como o complexo de gadolínio não é removido nas estações de tratamento de água, acaba atingindo águas de abastecimento público (KULAKSIZ e BAU, 2011 e 2013; TEPE *et al.*, 2014; KLAVER *et al.*, 2014; MOLLER *et al.*, 2014; SHMIDT *et al.*, 2019). Estudos referentes ao aporte de Gd antropogênico no ambiente aquático, em águas brasileiras, também são reportados na literatura. Por exemplo, Amorim e colaboradores (2019) relatam uma concentração de 34 ng L⁻¹ e 22 ng L⁻¹ de Gd em pontos próximos a duas estações de tratamento de esgoto, no Lago de Paranoá, Distrito Federal. Neste mesmo Lago, os pesquisadores também detectaram outros ETR, cuja concentração total variou de 14 ng L⁻¹ a 57 ng L⁻¹ em 5 pontos do Lago e de 21 ng L⁻¹ a 193 ng L⁻¹ em 4 pontos dos afluentes deste lago.

Além do gadolínio, outros ETR de origem antropogênica estão contribuindo para a contaminação de sistemas aquáticos. Kulaksiz e Bau (2013) reportam a presença de lantânio e samário em águas de rio, na Alemanha e países baixos, provenientes de resíduos da indústria de catalisadores. Ayedun e colaboradores (2017) conduziram estudos no sudoeste da Nigéria onde estes indicaram a presença de ETR leves em águas subterrâneas e que podem ser resultado da lixiviação de resíduos eletrônicos.

Squadrone e colaboradores (2019) investigaram níveis dos ETR em matrizes diversas como mel, fígado de animais silvestres, algas, zooplâncton, bivalves, peixes. Nas matrizes terrestres as concentrações dos elementos avaliados foram insignificantes, sugerindo um risco muito pequeno de exposição por essas matrizes. Já na biota marinha, os bivalves apresentaram, no somatório das concentrações dos ETR, 0,16 mg kg⁻¹ e os peixes, 0,21 mg kg⁻¹. Visto os valores encontrados, é possível afirmar que essas espécies marinhas podem constituir um caminho para a exposição

alimentar humana ou animal. Alguns estudos confirmam que os ETR não têm potencial de biomagnificação, mas estão sujeitos a diluição trófica.

Pesquisadores investigaram potenciais efeitos adversos causados pela inserção antropogênica dos ETR em organismos vivos no ambiente aquático, como o zooplâncton de água doce, equinodermos e peixes. Os resultados observados foram a diminuição de taxas de sobrevivência, reprodução e crescimento, bem como alterações no desenvolvimento embrionário e na atividade neural e cardíaca nesses animais aquáticos (BLAISE *et al.*, 2018; CUI *et al.*, 2012; DUBÉ *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2021).

A exposição crônica aos ETR também pode prejudicar a saúde humana, por exemplo, afetando negativamente as funções hepáticas, respiratórias e neurais. No entanto, há uma lacuna científica no quesito que liga os efeitos dos ETR antropogênicos disponíveis no ambiente à exposição humana, necessitando de pesquisas futuras para um entendimento das fontes, comportamento ambiental, ecotoxicologia e epidemiologia humana dessas espécies químicas (GWENZI *et al.*, 2018).

Na literatura são apresentadas inúmeras fontes de introdução dos ETR no ambiente. Ferrat e colaboradores (2011) relataram presença de ETR em partículas atmosféricas, como poeira. Zhuang e colaboradores (2017) descrevem ETR em alimentos como vegetais, peixes e chá. E vários outros trabalhos apresentam estudos sobre ETR em diferentes compartimentos aquáticos, principalmente em água de abastecimento público (ABBOTT *et al.*, 2015; GWENZI *et al.*, 2018; KULAKSIZ & BAU, 2011; MA *et al.*, 2016; MAYFIELD & FAIRBROTHER, 2015; TEPE *et al.*, 2014).

Nesse contexto, a identificação da presença e a quantificação dos ETR em águas naturais tem merecido destaque, pois é por meio deste conhecimento que será possível deflagrar ações mitigadoras e desenvolver e aprimorar legislações direcionadas para o controle das emissões e consequente preservação do ambiente, em primeira instância. É de grande importância a análise de águas naturais e esse monitoramento só é possível com o emprego de técnicas analíticas viáveis para quantificação dos ETR em nível de ng L^{-1} a pg L^{-1} . Uma vez que são 16 ETR quantificáveis, pois o promécio não possui isótopos estáveis, as técnicas de ICP são bastante atrativas, principalmente pela capacidade de determinação multielementar e detecção em nível traço de concentração.

Com base nas vantagens da técnica de ICP OES, o desenvolvimento do presente estudo visa investigar a possibilidade de analisar águas naturais com determinação simultânea dos ETR.

Para que seja possível a análise de águas, os desafios da química analítica na determinação de elementos em concentração em níveis traço incluem o desenvolvimento de métodos robustos, de baixo custo, confiáveis e ambientalmente corretos. As concentrações dos lantanídeos e dos demais TCE em águas normalmente estão em níveis baixos de concentração. Assim, para a determinação e quantificação dessas espécies metálicas, faz-se necessário o desenvolvimento de protocolos analíticos confiáveis.

1.4 A TÉCNICA DE ICP OES: ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

No campo analítico instrumental para determinação dos ETR em águas naturais, várias técnicas são reportadas na literatura, como a espectrometria de fluorescência molecular (SHAMSIPUR *et al.*, 2014), espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-VIS) (ABDALLAH *et al.*, 2004), análise de ativação de nêutrons (NAA) (KAYASTH & SWAIN *et al.*, 2004), potenciometria (ALI & MOHAMED *et al.*, 2015), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (BENTLIN & POZEBON, 2010; LI *et al.*, 2017) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), sendo esta última a mais utilizada (FISHER & KARA, 2016; WYSOCKA, 2021).

As técnicas espectrométricas com plasma acoplado indutivamente, como a espectrometria de emissão óptica (ICP OES), espectrometria de massas (ICP-MS), espectrometria de massas com setor eletromagnético (SF-ICP-MS) e espectrometria de massas com tempo de voo (TOF-ICP-MS) são as técnicas instrumentais bastante atrativas principalmente em relação à determinação simultânea das espécies químicas de interesse e à elevada sensibilidade. (FISHER & KARA, 2016; COBELO-GARCÍA e FILELLA, 2017; WYSOCKA, 2021).

O ICP OES é uma técnica com menor custo econômico, em relação ao ICP-MS, e bastante eficaz na determinação dos ETR. Ambas as técnicas requerem uma etapa de preparo da amostra, em se tratando de amostras complexas, como, por exemplo, água de mar, pois a tolerância do nebulizador à presença dos concomitantes

da matriz, como sólidos dissolvidos e solventes orgânicos, é significativamente limitada (ZAWISZA *et al.*, 2011).

Os espectrômetros ICP OES são constituídos, basicamente, por um sistema de introdução de amostras, que compreendem o nebulizador e a câmara de nebulização, uma tocha de quartzo para geração do plasma, uma fonte de radiofrequência, um sistema ótico para a eficiente separação dos diferentes comprimentos de onda e um sistema de detecção.

A amostra, na forma líquida, é aspirada para o plasma através de tubos peristálticos que levam a solução até o nebulizador. O nebulizador possui uma entrada de gás, onde um fluxo de argônio passa continuamente e a entrada da amostra. O gás, tangencialmente, em contato com o líquido forma um aerossol, pelo efeito *venturi*. Esse aerossol vai para a câmara de nebulização, onde acontece uma separação em relação ao tamanho das gotículas e somente as menores, com diâmetro médio de 2 mm, são transportadas para o interior do plasma (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018; TAYLOR, 2001).

O plasma de argônio é formado em uma tocha de quartzo constituída por três tubos concêntricos, com entradas independentes do gás, com funções distintas: entrada de manutenção do plasma, de refrigeração da tocha e de transporte do aerossol da amostra. O plasma é formado e mantido através da energia produzida por um gerador de radiofrequência (RF) que induz um campo eletromagnético. O campo é produzido aplicando uma potência de RF (geralmente de 700 a 1500 W) a uma bobina tesla gerando uma faísca responsável pela liberação dos primeiros elétrons. A ação do campo eletromagnético permite a aceleração dos elétrons que colidem com átomos neutros do gás, produzindo cátions de argônio, entrando em um processo de efeito cascata até atingir o equilíbrio dinâmico criando o meio ionizado do plasma (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018; TAYLOR, 2001).

O argônio é utilizado porque possui um elevado potencial de ionização, superior a maioria dos elementos, 15,8 eV. Nas altas temperaturas do plasma, cerca de 10.000 K, acontece a dessolvatação, a dissociação das espécies químicas, a atomização e a ionização da amostra. Essa fonte de alta energia é responsável pela ocorrência das transições eletrônicas que ocorrem na camada externa de átomos e íons excitados dos elementos químicos presentes na amostra. Dessa forma, é gerado o espectro eletromagnético responsável pelas informações analíticas, caracterizando o ICP OES

como uma técnica baseada nos espectros de emissão dos elementos químicos (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018; TAYLOR, 2001).

A transição eletrônica de cada espécie vai gerar um espectro de emissão, formado por fótons com frequência específica e diferentes energias. O feixe de radiação é direcionado para uma fenda e incide em um sistema ótico (monocromador ou policromador), que dispersa a radiação em linhas, e as de interesse são enviadas para a fotomultiplicadora ou para um detector do estado sólido CCD. Os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a quantidade de radiação emitida é proporcional à concentração do elemento em análise (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018).

O plasma pode estar na configuração axial ao sistema ótico, horizontalmente ao sistema, ou na configuração radial, a 90° da configuração axial. Normalmente os equipamentos são fabricados com a tocha na configuração axial, onde a elevada intensidade da radiação emitida do centro do plasma permite obter limites de detecção mais baixos. Já a visão radial fornece melhor estabilidade e precisão. Alguns fabricantes disponibilizam equipamentos em que o sistema ótico permite a visualização de qualquer configuração, chamados de *dual view*, onde é possível selecionar no software do equipamento. A vista radial geralmente fornece resultados adequados para elementos facilmente ionizáveis, como os elementos da família dos alcalinos e dos alcalinos terrosos, quando essas estão em elevadas concentrações, na ordem de mg L⁻¹ (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018; TAYLOR, 2001).

O espectro de emissão, por se originar em altas temperaturas, compreendem centenas ou milhares de linhas que, embora seja vantajoso, a probabilidade de interferências espectrais é significativamente pronunciada. Esse tipo de interferência acontece quando há sobreposição de linhas espectrais de dois ou mais elementos, quando estes apresentam linhas próximas ou coincidentes, podendo haver a coincidência total ou parcial de linhas, não só dos elementos de interesse, mas também e principalmente dos concomitantes da matriz. A interferência espectral também pode ser originária do aumento da radiação de fundo, background, inclinação da radiação de fundo próxima à linha do elemento químico a ser determinado e radiação de fundo complexa sob a linha de interesse. Vale salientar que, quanto melhor for a resolução do espectrômetro, menor as interferências espectrais, estando diretamente relacionados (DOS SANTOS, 2007; SKOOG *et al.*, 2018; TAYLOR, 2001).

São vários os trabalhos reportados na literatura sobre as interferências espectrais dos ETR, caracterizando um dos principais desafios na determinação por ICP OES. Esses estudos avaliaram as melhores linhas de emissão de cada ETR e apontam os principais interferentes, sendo muitas vezes os próprios ETR, ocorrendo superposição de linhas entre si (ALEKSIEVA *et al.*, 2002; DASKALOVA *et al.*, 1996; KOLIBARSKA *et al.*, 2008; KOSTADINOVA *et al.*, 2000; VELICHKOV *et al.*, 1993, 1998). Esse fenômeno pode estar atrelado à configuração eletrônica dos ETR. Navarro e colaboradores (2002) descrevem as interferências do Ce sobre Gd; Nd sobre Sm, Ce, Er; Gd sobre Sm; Pr sobre La, Ce, Nd, Ho, Tb; Tb sobre Ho, Sm sobre Tb.

Bentlin e Pozebon (2010) utilizaram ICP OES com nebulização ultrassônica, um sistema que se apresentou viável para a introdução da solução da amostra no plasma, para a determinação de 14 elementos lantanídeos em amostras ambientais (água fluvial, cinza de carvão e sedimentos) e descrevem a complexidade da seleção das linhas analíticas apropriadas. Foram avaliados múltiplos comprimentos de onda para os 14 elementos avaliados, sendo um máximo de 8 linhas para o La e um mínimo de 2 linhas para o Lu. Os valores de LOD foram obtidos em ng L^{-1} . Dentre as amostras de água, na aplicação analítica, foram quantificados, acima do LOQ do método, apenas Ce e Nd.

Além da interferência espectral, também ocorre as interferências não espectrais, as quais são ocasionadas por outras espécies químicas presentes na amostra. Essas interferências podem ser minimizadas com algumas técnicas que incluem: diluição da amostra, calibração por adição de padrão, uso de padrões internos e separação química do elemento de interesse, com técnicas de precipitação, extração por solvente volatilização, troca iônica, cromatografia, entre outras (DOS SANTOS, 2007).

Para determinação dos ETR em amostras de águas naturais, principalmente em água de mar, a técnica de preparo da amostra adequada consiste na eliminação da matriz, ou seja, se faz necessário uma etapa de separação das espécies químicas e pré-concentração. Ainda, como esses elementos estão em nível traço na presença de consideráveis concentrações de outros elementos potenciais interferentes na análise, há a necessidade de desenvolver técnicas robustas de pré-concentração capazes de fornecer resultados confiáveis e aplicáveis em uma variedade de matrizes, principalmente em águas naturais (HASSANIEN *et al.*, 2016; FISHER & KARA, 2016).

1.5 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS NO ÂMBITO DO PREPARO DE AMOSTRAS

O preparo da amostra é a etapa mais importante no processo analítico, sendo almejada a qualidade dos resultados, envolvendo processos de miniaturização, simplificação e automação do processo amostral. Tanto na separação da espécie de interesse quanto sua pré-concentração são aspectos importantes desse processo. Esses avanços têm focado na minimização de consumos de amostras e reagentes, impactando diretamente o custo de análise. Algumas estratégias utilizadas na separação e pré-concentração das espécies de interesse viabilizam o procedimento analítico e permitem a obtenção de resultados adequados.

Várias técnicas de separação e pré-concentração de ETR em águas naturais para posterior análise por técnicas de plasma são apresentadas na literatura, sendo que a maioria se baseia em extração em fase sólida (SPE), microextração dispersiva líquido-líquido e co-precipitação (FISHER & KARA, 2016; WYSOCKA, 2021; WYSOCKA & VASSILEVA, 2017). A técnica de extração no ponto nuvem (CPE) também foi avaliada para os ETR. A Tabela 3 apresenta algumas técnicas de separação e pré-concentração aplicadas à ETR.

TABELA 3 - TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ETR.

Técnica ^a	Técnica Instrumental ^b	Analitos	Amostra	Referência
SPE	ICP OES	Eu, Yb, La, Gd, Ce e Nd	Água	BOUCHMILA <i>et al.</i> , 2022
SPE	ICP-MS	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y	Amêndoas, amendoim, nozes, água de torneira e água mineral	MANOUSHI <i>et al.</i> , 2020
CPE	ICP OES	Dy, Er, Eu, Pr e Tb	Material particulado	SOUZA <i>et al.</i> , 2021
CPE	ICP OES	Gd	Urina, rocha	KHALIFA <i>et al.</i> , 2019
Co-precipitação	ICP-MS/MS	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Água de mar	ZHU, 2020
Co-precipitação	ICP-MS	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y	Água de mar	ARSLAN <i>et al.</i> , 2018
DLLME	ICP OES	Eu, Gd, La, Nd, Yb	Água de torneira, água subterrânea e água de mar	LEME <i>et al.</i> , 2018.
DLLME	EDXRF	Eu, Er, Ho, Yb	Água mineral, de rio, subterrânea e estuarina	SÁ <i>et al.</i> , 2021

FONTE: A autora.

LEGENDA: a: SPE: extração em fase sólida; CPE: extração no ponto nuvem; DLLME: microextração dispersiva líquido-líquido.

b: ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; ICP-MS/MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; EDXRF: espectroscopia de fluorescência de raios X com dispersão de energia.

Em um artigo de revisão, Fisher e Kara (2016) apresentam, em termos percentuais, que a SPE foi a técnica de separação e pré-concentração mais utilizada para ETR, cerca de 67% dos artigos publicados entre os anos 2000 e 2015. A SPE consiste na distribuição de compostos entre uma fase líquida e uma fase sólida e nas forças intermoleculares entre as fases que afetam a retenção e eluição. Uma grande

quantidade de sorvedores podem ser aplicados na constituição da fase sólida, como resina de troca iônica, resina polimérica, carvão ativado, sílica, entre outros, conferindo ainda a possibilidade de alterar as características como polaridade e seletividade. A fase sólida é condicionada em um cartucho, onde é vertida a amostra, fase líquida, em condições adequadas, como pH e vazão. O analito retido é posteriormente eluído com solvente adequado (KRUG e ROCHA, 2019). Um exemplo de aplicabilidade é apresentado por Bouchmila e colaboradores (2022), onde utilizaram como material sorvente um pó de rocha constituída por sílica, previamente purificado embalado em um cartucho, sendo condicionado com HNO_3 1 mol L^{-1} e água deionizada. Uma amostra de água deionizada contendo os La, Ce, Nd, Gd, Eu e Yb foi vertida pela coluna, ficando retida as espécies químicas de interesse. Os analitos foram eluídos com cloreto de cálcio e o extrato foi analisado por ICP OES. Na avaliação dos principais parâmetros de mérito, foram obtidos resultados satisfatórios e os valores de LOQ ficaram entre 0,084 e 0,250 mg L^{-1} .

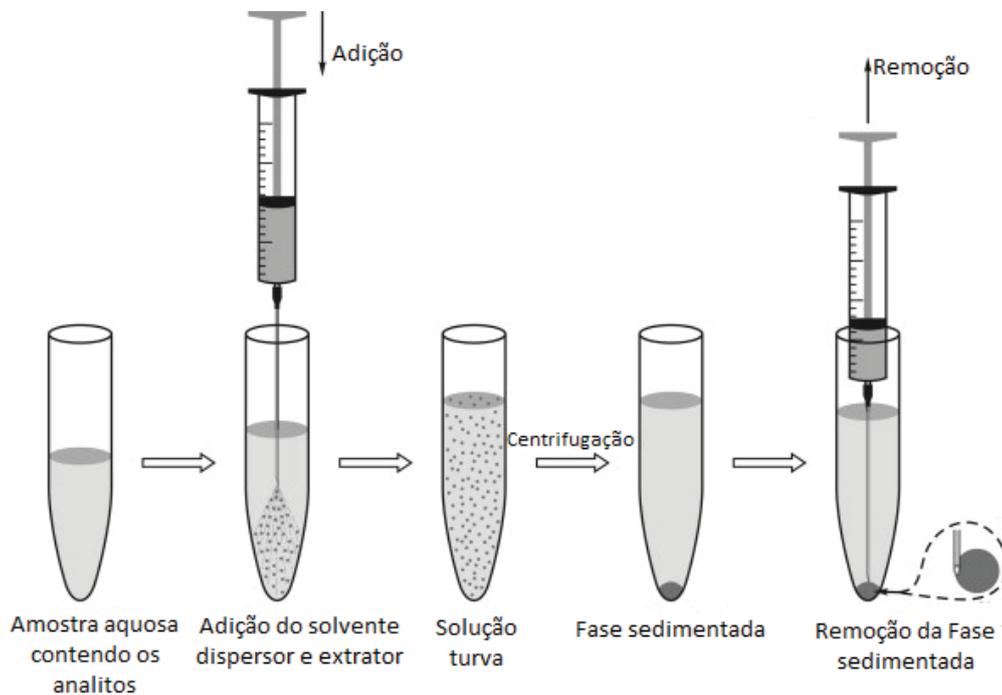
A CPE consiste na utilização de surfactantes como meio extrator, em solução aquosa. A presença do surfactante torna a solução turva e a separação em duas fases isotrópicas acontece quando a temperatura é alterada. A solução de surfactante fica turva, atingindo o ponto nuvem. Nesse ponto, tem-se uma fase rica em surfactante em um volume bem pequeno, onde ficam as espécies de interesse analítico, sequestradas por estruturas micelares e uma fase aquosa, fase pobre dos compostos de interesse (KRUG e ROCHA, 2019). Souza e colaboradores (2021) utilizaram a CPE para separar e pré-concentrar Dy, Er, Eu, Pr e Tb, além de outras espécies metálicas em material particulado. Para disponibilizar as espécies de interesse em solução aquosa, o material foi submetido à digestão ácida assistida por micro-ondas. A CPE foi preparada pela adição de volumes apropriados de HCl 3,0 mol L^{-1} , SnCl_2 0,3% (m/v), como agente labilizante, 2-MBT (2-mercaptobenzotiazol) 0,005 mol L^{-1} como agente complexante (solubilizado em solução de DMSO (Dimetilsulfóxido)/água deionizada, 25:75). O surfactante utilizado foi triton X-114 3% (v/v). A solução resultante foi aquecida a 65°C por 80 min, centrifugada e colocada em banho de gelo. A separação das fases aconteceu e a fase orgânica, rica em espécies de interesse foi solubilizada em meio de HNO_3 /metanol, sendo o extrato disponibilizado para quantificação dos analitos por ICP OES.

A técnica de co-precipitação consiste na incorporação de espécies de interesse solúveis, presentes na fase líquida, em um precipitado. Os mecanismos que envolvem

a co-precipitação incluem a adsorção superficial, a troca iônica, a precipitação superficial e a oclusão (SKOOG, 2006). Zhu (2020) apresenta uma aplicação da técnica de co-precipitação para determinação dos lantanídeos em água de mar. As espécies metálicas foram precipitadas com uma solução de amônia na forma de hidróxido de magnésio. O magnésio pode atuar como um precipitante natural em água de mar, uma vez que sua concentração é cerca de 1200 mg L^{-1} . Após o tempo de formação do precipitado, as amostras foram centrifugadas e o precipitado foi separado e diluído com 5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} . Os limites de detecção foram obtidos na ordem de pg mL^{-1} .

A DLLME é uma técnica miniaturizada da LLE (extração líquido-líquido) onde é utilizado volume na ordem de μL do solvente extrator. A técnica consiste em um sistema ternário de solventes: amostra aquosa, solvente extrator e o solvente dispersor. A fase extratora é composta por um solvente orgânico, normalmente halogenado, imiscível em água e por um solvente de dispersão, com miscibilidade significativa tanto na amostra quanto no solvente orgânico. À amostra são injetados os respectivos solventes, formando, de imediato, uma solução turva, uma nuvem contendo gotículas do extrator, dispersas homoganeamente, as quais são coletadas, após centrifugação, para posterior análise por técnicas instrumentais diversas. Portanto a DLLME fundamenta-se no equilíbrio de distribuição das espécies de interesse entre a fase aquosa e orgânica e, como a razão entre o volume do extrator e da amostra é da ordem de microlitros e mililitros, respectivamente, são obtidos altos valores de enriquecimentos, o que caracteriza mais uma vantagem importante da técnica (LEONG *et al.*, 2014; SAJID & ALHOOSHANI, 2018; PENA-PEREIRA *et al.*, 2021; SAJID *et al.*, 2021). A Figura 5 representa as etapas do procedimento da DLLME.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA DLLME



FONTE: Adaptado de ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK & GRZEŚKOWIAK, 2011.

A Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) é uma técnica interessante devido à sua eficiência, simplicidade e rapidez, além de vantagens como o baixo consumo de reagentes e solventes, a aplicabilidade em analitos orgânicos e inorgânicos, aplicabilidade em amostras de diferentes complexidades e a compatibilidade na determinação das espécies de interesse por diferentes técnicas analíticas instrumentais. (MARTINS *et al.*, 2012; JARDIM, 2010; SÁ *et al.*, 2021).

Entre os fatores que influenciam a eficiência da DLLME, a característica físico-química do solvente extrator e dispersor, assim como o volume utilizado, é um dos fatores principais. O solvente extrator deve ser um líquido em condições padrão, deve ter baixa pressão de vapor, muito pouca miscibilidade em água e estruturas químicas que proporcione um alto coeficiente de partição do analito entre a água e o extrator. O volume empregado deve ser suficiente para a efetiva extração. O solvente dispersor é responsável pela interação entre as duas fases e quanto maior a interação, maior a eficiência da extração. Assim, sua atuação é diminuir a tensão interfacial entre os solventes extrator e dispersivo, proporcionando a formação de gotículas menores. O volume desse solvente está diretamente relacionado com o grau de dispersão do solvente extrator (AL-SAIDI & EMARA, 2014).

Outros fatores, como força iônica e pH também são avaliados para se alcançar a máxima eficiência da DLLME. A força iônica influencia a separação das fases, de acordo com as características de cada analito. Na presença de um sal, pode facilitar a migração dos analitos hidrofóbicos para a fase apolar. Já o fator pH, em se tratando de reações de complexação, onde são empregados agentes complexantes para a extração dos íons metálicos.

A aplicação da DLLME na determinação elementar requer uma etapa de complexação para uma eficiente extração das espécies de interesse, uma vez que essas espécies não possuem grupamentos orgânicos (PEREIRA, 2013). No trabalho de Chandrasekaran e colaboradores (2012) a DLLME foi utilizada no preparo de amostras para determinação de 14 ETR em águas subterrâneas. As espécies de interesse foram complexadas com ácido 2,6-piridinodicarboxílico (2,6-PDCA) na presença de Aliquat® 336 (cloreto de tricaprilmetilamônio), reagente que aumenta a hidrofobicidade do complexo formado, resultando na extração efetiva dos analitos em clorofórmio. A extração foi realizada após o ajuste do pH da amostra em 4,0 e o metanol foi utilizado como solvente dispersor. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi diluída com ácido nítrico para a posterior determinação dos analitos por ICP-QMS. Alguns parâmetros que regem a eficiência da DLLME foram otimizados, como volume de solvente extrator/dispersor, tempo de extração, pH da amostra e concentração dos agentes quelantes e surfactantes. Sob condições de compromisso, um fator de pré-concentração médio de 97 foi obtido para 50 mL de amostra de água.

Sá e colaboradores (2021) apresentaram a aplicabilidade da DLLME para o preparo de amostra de águas subterrâneas e determinação de Eu, Er, Ho, Yb e para os elementos da série dos actinídeos, Th e U por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). As espécies químicas de interesse foram complexadas com 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (Br-PADAP) em uma mistura contendo solventes (dispersor e extrator). Após centrifugação, 30 µL da fase orgânica sedimentada foram removidos e depositados no disco de membrana e submetidos à análise de EDXRF. A etapa de otimização consistiu na avaliação de diferentes tipos de solventes extratores e dispersores, assim como seus respectivos volumes, avaliação do pH do meio reacional e concentração do agente complexante.

Mallah e colaboradores (2008) introduziram a DLLME para o preparo de amostra com posterior determinação simultânea de Sm, Eu, Gd e Dy os ETR por ICP OES. A estratégia analítica consistiu na formação de complexos dos ETR com 1-(2-

pyridylazo) -2-naftol (PAN). Como solvente extrator, foi utilizado clorofórmio e, como dispersor, metanol. A fase orgânica foi evaporada e o extrato final foi diluído com HNO₃ e então submetido à análise por ICP OES. A evaporação do solvente de extração antes da introdução da amostra nas técnicas de ICP torna-se um passo necessário, uma vez que muitos solventes orgânicos não são compatíveis com o ICP (AL-SAIDI & EMARA, 2014).

Apesar das vantagens da DLLME, esta tem sido pouco utilizada na etapa que antecede a determinação dos analitos por ICP OES, o que pode ser atribuído ao efeito negativo da presença de solventes orgânicos no plasma (FONTOURA *et al.*, 2022). Os solventes como tetracloreto de carbono, clorofórmio, entre outros, tem um efeito deletério sobre as condições plasmáticas, afetando negativamente os parâmetros de mérito, podendo levar à extinção do plasma. Solventes com alta viscosidade causam efeitos de memória e baixa eficiência de nebulização (MARTÍNEZ *et al.*, 2018). Algumas estratégias para minimizar esses efeitos são reportadas na literatura como a evaporação do solvente e posterior adição ácida antes da análise (MALLAH *et al.*, 2008, SERESHTI *et al.*, 2011), uso de sistemas alternativos de introdução de amostras, como o FIA (RANJBAR *et al.*, 2012), vaporização eletrotérmica (LIU *et al.*, 2015), além de modificações complexas na configuração do ICP que nem sempre estão disponíveis na maioria dos laboratórios de química analítica.

Os ETR são contaminantes emergentes e como a maioria desses contaminantes não são regulamentados e não se tem conhecimento dos níveis seguros à saúde humana e ao meio ambiente, não são monitorados rotineiramente em programas ambientais e de saúde pública e seus mecanismos de toxicidade ambiental e humana são pouco compreendidos (GWENZI *et al.*, 2018). Dessa forma, para o preenchimento dessa lacuna científica, o papel da química analítica é imprescindível, principalmente no desenvolvimento de métodos analíticos adequados.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu no desenvolvimento de estratégias analíticas para a determinação dos 16 ETR (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) em águas naturais, em níveis traço, empregando a DLLME no preparo das amostras e o ICP OES como técnica instrumental de quantificação.

Para alcançar esse objetivo, algumas etapas foram propostas:

- Avaliação da DLLME no preparo de amostras de águas naturais;
- Investigação dos fatores que influenciam a DLLME;
- Avaliação da possibilidade da aplicação da DLLME sem e com a utilização de um composto ligante;
- Definição, por meios de estudos de otimização, dos principais fatores que influenciam a DLLME, como o pH nas reações de complexação e na extração, concentração do agente complexante e sua efetividade na pré-concentração e o volume do solvente dispersor;
- Avaliação da possibilidade de determinação simultânea dos ETR na emulsão resultante da DLLME por ICP OES;
- Determinação de alguns parâmetros de mérito para confiabilidade do método;
- Verificação da exatidão com a utilização de material de referência certificado ou, na ausência desse, com testes de adição e recuperação;
- Aplicação do método analítico desenvolvido em amostras reais provenientes da Península Antártica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E MATERIAIS

No preparo de todas as soluções utilizou-se água deionizada com resistividade de 18 M Ω .cm obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico: ácido nítrico (HNO₃) 14 mol L⁻¹ Suprapur® (Merck, n° 1.00441.1000, Darmstadt, Alemanha), ácido clorídrico (HCl) 12 mol L⁻¹ Suprapur® (Merck, n° 1.00318.0250, Darmstadt, Alemanha), hidróxido de sódio (NaOH) (Synth, São Paulo, Brasil), solução tampão de cloreto de amônio/amônia, pH 8,5, preparada com cloreto de amônio (NH₄Cl) (Synth, São Paulo, Brasil) e hidróxido de amônio (NH₄OH) (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA). Como agente complexante foi utilizado 8-hidroxiquinolina (8-HQ, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA). Os solventes de extração e de dispersão empregados foram, respectivamente, tetracloreto de carbono (CCl₄), clorofórmio (CHCl₃) (J. T. Baker, New Jersey, EUA) e acetona (J. T. Baker). Por fim, para gerar uma emulsão, foi utilizado o surfactante octilfenoxipolietoxietanol - Triton X-114 (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA).

Para as curvas analíticas e estudos de exatidão e precisão do método foi utilizado uma solução padrão estoque multielementar com concentração de 100 μ g mL⁻¹ dos ETR (MISA-01-1 AccuStandard, New Haven, EUA). A partir dessa solução, foi preparada uma solução intermediária com concentração de 10 μ g mL⁻¹. Foram preparados dois conjuntos de soluções de calibração, sendo o primeiro por diluição sucessiva dos analitos em HNO₃ 1% (v/v) e o segundo por diluição das espécies metálicas em solução tampão cloreto de amônio/amônia.

Para estudos de otimização do protocolo analítico, foi utilizado água oceânica sintética, preparada conforme a norma ASTM D1141-98: em 1 L de água deionizada foram adicionados 24,53g de NaCl (cloreto de sódio, pureza \geq 99,9%, Panreac, Itália), 5,20g de MgCl₂ (cloreto de magnésio, pureza \geq 99,0%, Merck), 4,09g de Na₂SO₄ (sulfato de sódio, pureza \geq 99,9%, Panreac, Itália), 1,16g de CaCl₂ (cloreto de cálcio, pureza \geq 99,0%, Merck), 0,025g de SrCl₂ (cloreto de estrôncio, pureza \geq 98,9%, Prolab, São Paulo, Brasil), 0,0695g de KCl (cloreto de potássio pureza \geq 98,9%, Prolab, São Paulo, Brasil), 0,201g de NaHCO₃ (bicarbonato de sódio, pureza \geq 99,8%, Vetec, São Paulo, Brasil), 0,101g de KBr (brometo de potássio, pureza \geq 99,0%, Merck), 0,027g de H₃BO₃ (ácido bórico, pureza \geq 99,8%, Vetec, São Paulo, Brasil) e

0,003g de NaF (fluoreto de sódio, pureza $\geq 99,0\%$, Merck). Por fim, o pH da solução foi ajustado para 8,2 com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Nas pesagens das massas dos reagentes sólidos no preparo das soluções utilizou-se balança analítica, modelo AW220 (Marte/Shimadzu, Kyoto, Japão). Para as etapas de preparo das amostras foi utilizado um agitador vortex, modelo multi reax (Heidolph, Alemanha) com capacidade para 10 tubos e uma centrífuga, modelo 5430R (Eppendorf AG, Alemanha). Em todas as medidas de pH foi empregado um potenciômetro modelo 710A (Orion Research Inc., Boston, EUA), com eletrodo de vidro combinado com referência interna de Ag/AgCl.

As vidrarias e recipientes utilizados para a realização desse trabalho foram previamente descontaminados em solução de ácido nítrico 10% (v/v), permanecendo em banho ácido por 24h, lavados posteriormente com água deionizada em abundância e secos em estufa a 30°C.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

A determinação dos ETR foi realizada utilizando o espectrômetro de ICP OES, modelo Vista-Pró simultâneo com vista axial Varian (Mulgrave, Austrália). O equipamento utilizado, compõe o parque instrumental do Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR, onde as análises, assim como o preparo das amostras, foram realizadas. Os principais parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela 4. Foi utilizado gás argônio com 99,996 % de pureza (White Martins/Praxair, São Paulo).

TABELA 4 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES.

Radiofrequência, RF	40 MHz
Potência da RF	1,2 KW
Vazão do gás do plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do tubo peristáltico	560 µL min ⁻¹
Velocidade da bomba peristáltica	15 rpm
Tubo peristáltico	Viton 0,030 I.D
Pressão do gás de nebulização	180 KPa
Nebulizador concêntrico	Tipo K
Câmara de nebulização	ciclônica
Tempo de estabilização	15 segundos
Número de replicatas	4
Tocha	1,8 mm I.D. tubo injetor de alumina
Linhas analíticas	Ce (II): 418,659; Dy (II): 353,171; Er (II): 349,910; Eu (II): 420,504; Gd (II): 342,246; Ho (II): 345,600; La (II): 333,749; Lu (II): 261,541; Nd (II): 401,224; Pr (II): 390,843; Sc (II): 335,372; Sm (II): 360,949; Tb (II): 367,636; Tm (II): 342,908; Y (II): 360,074; Yb (II): 369,419.

FONTE: A autora.

LEGENDA: (I) Linha atômica; (II) Linha iônica.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Amostragem

Foram utilizadas amostras de águas subterrâneas, água de rio, água de abastecimento público e água de mar. As amostras de águas subterrâneas, envasadas para comercialização, foram adquiridas em supermercados e são provenientes de regiões de três estados brasileiros: São Paulo, Paraná e Pernambuco. As fontes dessas águas ficam nas cidades de Bauru (SP), Lindóia (SP), Apucarana (PR), Campo Largo (PR), Guaraniaçu (PR), Maringá (PR), Missal (PR), Quitandinha (PR), Toledo (PR) e Recife (PE). No laboratório foram mantidas em sua embalagem original, garrafas PET, e armazenadas em local adequado, a temperatura de 18°C.

As amostras de água de rio foram coletadas na cidade de Campo Largo, região metropolitana de Curitiba, Paraná, em frascos de polietileno previamente descontaminados. Para minimizar alterações químicas das espécies presentes, as amostras foram acondicionadas sob gelo em caixa de isopor até a chegada ao laboratório, quando foram acidificadas com HNO_3 1% (v/v) e mantidas refrigeradas. A acidificação é importante pois evita ou minimiza a precipitação dos metais como hidróxidos, evita a formação de complexos com outros constituintes presentes na matriz, evita que os íons sejam adsorvidos na superfície interna do frasco de coleta e oferece um maior grau de estabilização da amostra e por maior espaço de tempo.

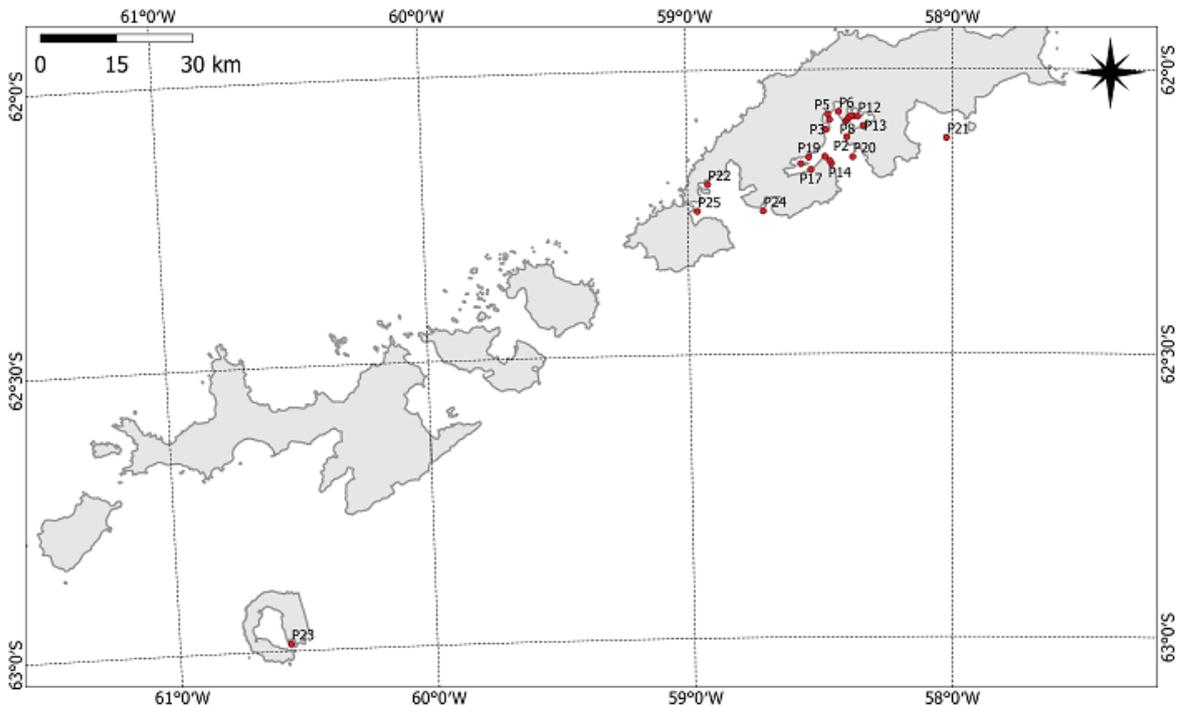
Amostras de água de mar também foram coletadas no Brasil e na Antártica. Três amostras provenientes do litoral do estado do Paraná: uma (1) oriunda da Praia do Farol, localizada na Ilha do Mel, e outras duas amostras de diferentes pontos da praia de Caiobá e 25 amostras de água de mar coletadas nas proximidades do arquipélago das Shetland do Sul, pertencentes ao continente Antártico. Dessas amostras, 20 são provenientes da Baía do Almirantado, localizada no litoral sul da Ilha do Rei George, a maior das ilhas Shetland do Sul.

A coleta das amostras de água de mar, nessa região, foi realizada durante a 38ª Expedição Antártica Brasileira (2019/2020). A Figura 6 apresenta os pontos de coleta, sendo as amostras identificadas de P1 a P25. Dessas, 20 são provenientes da Baía do Almirantado, 3 da Baía de Maxwell (P22, P24, P25), 1 da Baía Rei George (P21). Apenas 1 amostra é oriunda da Baía Port Foster, localizada na Ilha da Decepção, identificada como P23.

Os frascos de polietileno de alta densidade (PEAD), utilizados para coleta e armazenamento das amostras, foram previamente descontaminados com HNO_3 10% (v/v). Esse procedimento de descontaminação prévio consiste em deixar os frascos imersos na solução ácida por 24 horas, seguidas de lavagens repetidas com água ultrapura. Em campo, a cada ponto de coleta o frasco foi ambientado com a amostra, ou seja, cada frasco foi enxaguado com a própria amostra e, na sequência, realizada a coleta propriamente dita. Com a utilização de luva nitrílica as águas foram coletadas manualmente pela submersão direta do frasco na água, contra a corrente e em maré baixa. Após a coleta, cada frasco foi embalado em dois sacos plásticos, seguindo o protocolo da “mão suja/mão limpa” (EPA-1669, 1996). No laboratório foram mantidas congeladas a -20°C até a realização das análises. No dia do preparo da amostra e

subsequente determinação espectrométrica, as amostras foram descongeladas à temperatura ambiente.

FIGURA 6 - PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE MAR



FONTE: Expedição 2019/2020.

NOTA: 20 amostras coletadas na Baía do Almirantado, 3 amostras na Baía de Maxwell, 1 na baía Rei George, totalizando 24 amostras da Ilha do Rei George. Uma (1) amostra, P23, baía Port Foster (Ilha da Decepção).

3.3.2 Determinação simultânea dos ETR em águas por ICP OES

Nesta etapa inicial dos estudos, o preparo das amostras consistiu apenas na acidificação de uma alíquota de 50 mL de água de rio, água subterrânea e água de abastecimento público, deixando-as em meio de ácido nítrico 1% (v/v). Também foi preparada uma amostra enriquecida com todos os ETR na concentração de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

A curva de calibração multielementar, incluindo a prova em branco, foi preparada com as concentrações dos analitos na faixa de $10,0$ a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 1% (v/v). A prova em branco é utilizada durante o processo analítico para verificar se outras espécies químicas, como os reagentes utilizados no preparo e na preservação da amostra, interferem na análise espectrométrica. Nesse caso, a prova em branco é classificada como branco de regente ou branco de calibração, o qual consiste no

preparo de uma solução sem adicionar os elementos químicos de interesse e sem a matriz da amostra (EURACHEM, 2014).

3.3.3 Determinação simultânea dos ETR em águas por ICP OES aplicando a DLLME no preparo da amostra

A DLLME aplicada à determinação dos ETR em águas naturais por ICP OES foi avaliada na ausência e na presença de agente complexante no meio reacional.

Em um primeiro momento, a estratégia analítica foi conduzida sem a utilização de complexante. Alíquotas de 50 mL de amostra real de água de mar foram adicionadas a tubos cônicos de polietileno e o pH foi ajustado a 9,0 com solução tampão cloreto de amônio/amônia. Na sequência foram adicionados à amostra, 2 mL de acetona (solvente dispersor). Como solvente extrator, foi verificada a eficiência da extração e pré-concentração com dois solventes distintos, o CCl_4 e com CHCl_3 . Assim, foi adicionado 300 μL de cada solvente em amostras independentes. A solução foi agitada em vórtex por 10 minutos, sendo na sequência centrifugada a 7000 rpm por 7 minutos. A fase aquosa, sobrenadante, foi removida com o auxílio de uma micropipeta e a fase orgânica foi diluída com 2,5 mL de uma solução de 0,10% de triton X-114 preparado em HNO_3 0,1 mol L^{-1} , gerando uma emulsão. O volume final do extrato foi de 5 mL, completado com água deionizada.

A curva de calibração multielementar, incluindo a prova em branco, foi preparada com sucessivas diluições da solução estoque dos ETR à amostra real de água de mar, ou seja, foi utilizado o método de adição de padrão. Nesse caso, a prova em branco é classificada como branco do método, onde está presente a matriz da amostra. O procedimento da DLLME foi aplicado para as soluções de calibração, obtendo a faixa analítica de 1,0 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em um segundo momento, para os testes da DLLME na presença de um ligante, foi adicionado 1,0 mL da solução complexante, preparada com 8-Hidroxiquinolina 1,0 % (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L^{-1} à amostra de 50 mL de água de mar, com pH ajustado em 9,0 com solução tampão. Na sequência foram adicionados 2 mL de acetona e 300 μL de CCl_4 . A DLLME foi então conduzida como descrita anteriormente.

A Figura 7 apresenta o fluxograma onde são mostradas as etapas envolvidas no processo de microextração e pré-concentração.

A curva de calibração multielementar foi preparada como descrito anteriormente, no entanto o agente complexante é inserido no meio reacional. A faixa analítica obtida foi de 0,01 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.3.4 Condições de compromisso da DLLME

Muitos parâmetros analíticos podem ser avaliados com o propósito de se obter as melhores respostas para cada elemento químico. Neste trabalho, as variáveis experimentais que podem influenciar na DLLME, como o pH do meio reacional, a concentração do agente complexante e o volume do solvente dispersor foram otimizadas, de forma univariada. Para este estudo foi utilizada amostra de água oceânica sintética, preparada como descrito no item 3.1.

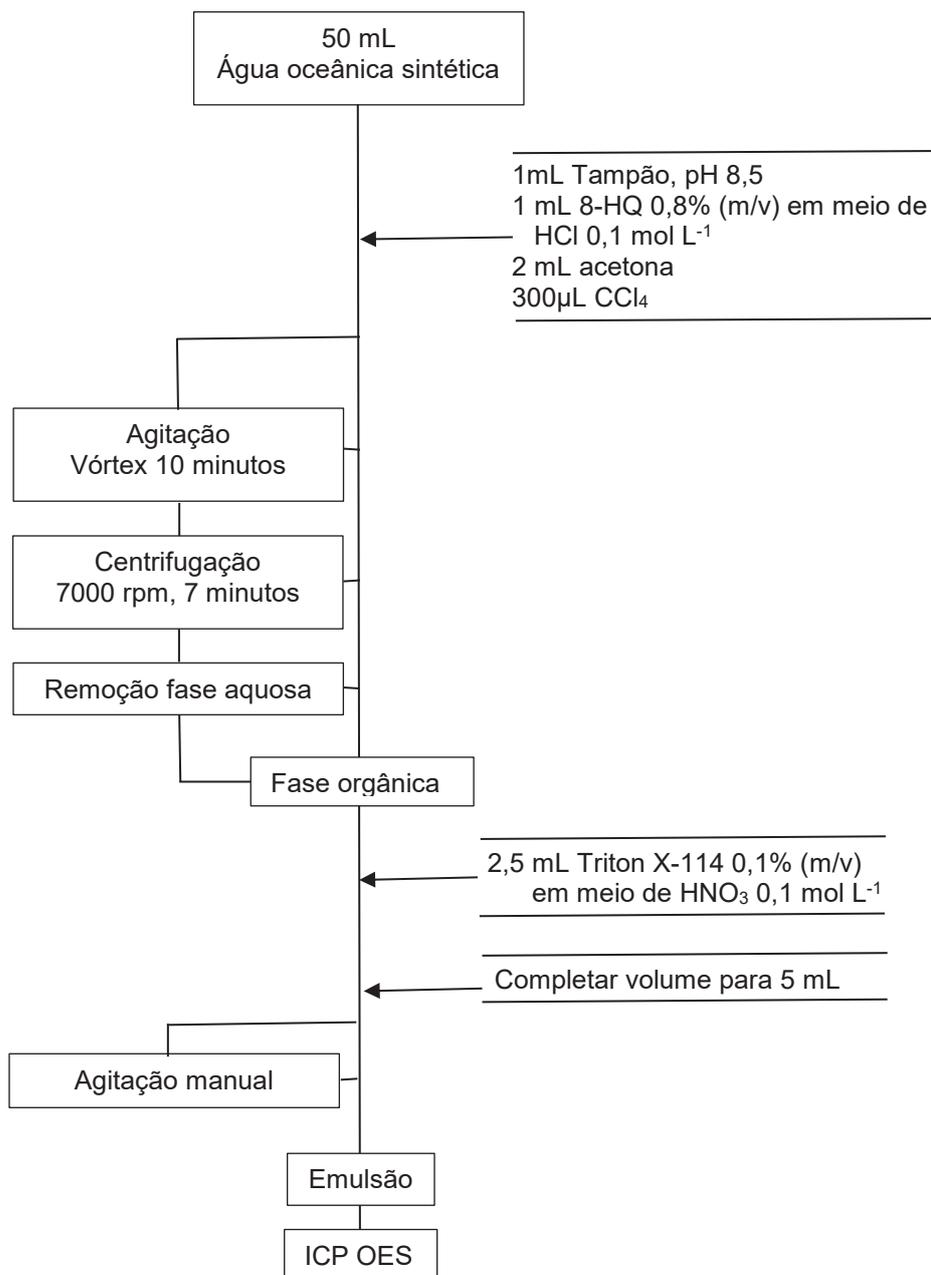
A faixa de pH avaliada foi de 2,0 a 10,0. Para obtenção das amostras com valores de pH de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0, o pH foi ajustado com soluções de 0,01 a 1 mol L^{-1} de HCl, resultando em 10 amostras, uma vez que o ensaio foi realizado em 2 réplicas para cada valor de pH. Em meio básico, a faixa de pH foi de 7,5 a 10,0 com incremento de 0,5, resultando em 12 amostras, sendo o pH ajustado com soluções de 0,01 a 1 mol L^{-1} de NaOH. Nessa etapa, foi utilizado o complexante na concentração de 1,0% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L^{-1} .

Çelik e colaboradores (2015) descrevem o preparo da solução de 8-HQ em meio de HCl 0,1 mol L^{-1} . No entanto, também foi investigado a presença de HNO_3 na avaliação da solução do complexante. Dessa forma, foram realizados estudos da eficiência de complexação da 8-HQ preparada em ambos os meios ácidos. Assim, duas soluções independentes do complexante foram preparadas em 0,1 mol L^{-1} de HCl e em 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 , no dia de realização dos ensaios, nas seguintes concentrações: 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/v). A solução complexante de 0,1% (m/v) em 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 , por exemplo, foi preparada da seguinte forma: pesou-se 0,1g da 8-HQ em um béquer e foi adicionado, aproximadamente, 10 mL de água deionizada. Na sequência, foi adicionado 714 μL^{-1} de HNO_3 14 mol L^{-1} onde foi possível diluir a 8-HQ. A solução resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e completado o volume com água deionizada, obtendo uma solução de concentração final de 8- HQ 0,1% (m/v) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} . As demais soluções foram conduzidas da mesma forma, com as devidas massas do

complexante. No preparo da solução complexante em meio a HCl, foi utilizado $0,833 \mu\text{L}^{-1}$ de HCl 12 mol L^{-1} .

Como solvente dispersor, foi utilizado a acetona, pela disponibilidade no laboratório e por apresentar polaridade intermediária nos volumes de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mL.

FIGURA 7 - FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO PROCEDIMENTO DA DLLME



FONTE: A autora.

3.3.5 Parâmetros de desempenho analítico

Os principais parâmetros de desempenho analítico foram obtidos, com base nos guias de validação do INMETRO (2020) e EURACHEM (2014).

A linearidade foi verificada através da construção da curva de calibração multielementar, onde foram preparadas 3 réplicas para cada nível de concentração dos ETR. Através da análise da regressão linear, o critério de aceitação foi obtido por meio do coeficiente de determinação e foi, então, estipulada a faixa de trabalho. A relação entre a resposta medida, nesse caso as intensidades de emissão, e a concentração do analito, fornece a expressão matemática que relaciona as duas variáveis. O coeficiente de determinação calculado foi utilizado para indicar se a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático.

Para os cálculos dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram utilizados os parâmetros das curvas analíticas obtidas para cada elemento. O LOD foi calculado através da razão de 3,3 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas da prova em branco pelo coeficiente angular da equação da reta das respectivas curvas analíticas. O LOQ foi obtido através do cálculo de 10 vezes o desvio padrão de 7 medidas da prova em branco, divididos pelo valor correspondente à inclinação da curva analítica. Foram determinados os valores de LOD e LOQ instrumental e, posteriormente, do método.

No procedimento otimizado, para o cálculo do LOQ do método, fez-se estudo de adição e recuperação dos analitos na amostra de água de mar sintética. À amostra, foram adicionados teores mínimos dos elementos avaliados, tendo como base o padrão de calibração de menor concentração.

A precisão e exatidão do método permite avaliar a proximidade da medida obtida experimentalmente do valor de referência. Na falta de um material de referência certificado, foram realizados testes de adição e recuperação dos ETR em uma amostra de água de mar previamente analisada e constatado valores abaixo do LOQ do método. Foram preparadas 7 réplicas dessa amostra, sendo adicionados os elementos de interesse na concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e aplicada a DLLME.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DIRETA DOS ETR POR ICP OES: AVALIAÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS E DOS PARÂMETROS DE DESEMPENHO

As investigações iniciais foram conduzidas com o intuito de avaliar a região espectral dos ETR, sendo monitoradas duas linhas analíticas por elemento estudado. A seleção dos comprimentos de onda foi realizada com base nos dados da literatura e também da avaliação espectral com solução padrão multielementar dos ETR. Os ETR apresentam um amplo espectro e a grande maioria desses elementos apresentam muitas interferências, inclusive entre os próprios ETR. Esse fato se deve à configuração eletrônica peculiar dessas espécies e por consequência possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes, principalmente os cátions trivalentes. Selecionados os comprimentos de onda, de acordo com as intensidades de emissão de cada ETR, fornecidas pelo software do equipamento e pela literatura, e possíveis interferências espectrais, foram avaliados os principais parâmetros de desempenho para cada linha analítica previamente elegida.

A linearidade e a faixa de trabalho foram determinadas com base na construção de curvas de calibração, a qual compreende uma faixa de trabalho de 10,0 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os coeficientes de determinação obtidos foram superiores a 0,996 para todos os elementos analisados, atendendo assim, os critérios de linearidade (INMETRO, 2020; EURACHEM, 2014).

Os valores de LOD e LOQ instrumental foram calculados com os resultados obtidos de 7 determinações dos ETR da prova em branco da curva de calibração. O LOD do método foi estimado na faixa de 0,02 a 3,61 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo o menor valor correspondente para o Lu, na linha analítica de 261,541 nm e o maior valor para o Pr, na linha espectral de 390,843 nm.

Os valores de LOQ do método calculados foram na faixa de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Lu, na linha espectral de 261,541 e 307,760 nm e 12,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pr, na linha de 390,843 nm. Esses valores de LOD e LOQ obtidos para cada elemento químico, são valores instrumentais uma vez que não levou em consideração a matriz da amostra, com sua respectiva linha espectral estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - LINHAS ESPECTRAIS SELECIONADAS E VALORES DE LOD E LOQ INSTRUMENTAL, n=7.

ANALITO	Linhas, nm	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$
Ce	418,659	$0,9 \pm 0,08$	$3,0 \pm 0,12$
	446,021	$1,5 \pm 0,11$	$5,1 \pm 0,31$
Dy	340,780	$1,2 \pm 0,10$	$4,0 \pm 0,23$
	353,171	$0,1 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,02$
Er	337,275	$0,5 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,10$
	349,910	$0,4 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,11$
Eu	397,197	$0,2 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,02$
	420,504	$0,1 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,02$
Gd	335,048	$0,5 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,12$
	342,246	$0,5 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,13$
Ho	339,895	$0,9 \pm 0,07$	$3,0 \pm 0,16$
	345,600	$0,4 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,10$
La	333,749	$0,5 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,12$
	379,477	$0,1 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,01$
Lu	261,541	$0,02 \pm 0,002$	$0,1 \pm 0,001$
	307,760	$0,04 \pm 0,002$	$0,1 \pm 0,001$
	547,668	$0,7 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,09$
Nd	401,224	$2,4 \pm 0,21$	$8,1 \pm 0,69$
	406,108	$0,7 \pm 0,06$	$2,4 \pm 0,19$
Pr	390,843	$3,6 \pm 0,21$	$12,0 \pm 1,09$
	417,939	$2,2 \pm 0,12$	$7,4 \pm 0,67$
Sc	335,372	$0,3 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,09$
	361,383	$0,3 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,08$
Sm	359,259	$1,0 \pm 0,09$	$3,5 \pm 0,21$
	360,949	$0,4 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,10$
Tb	350,914	$0,8 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,15$
	367,636	$0,5 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,11$
Tm	313,125	$0,8 \pm 0,07$	$2,6 \pm 0,12$
	342,508	$0,4 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,10$
Y	360,074	$0,04 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0,01$
	371,029	$0,09 \pm 0,005$	$0,3 \pm 0,01$
	377,433	$0,09 \pm 0,005$	$0,3 \pm 0,02$
Yb	328,937	$0,05 \pm 0,005$	$0,2 \pm 0,01$
	369,419	$0,05 \pm 0,004$	$0,2 \pm 0,01$

NOTA: Os ETR estão em ordem alfabética, considerando o símbolo de cada elemento.

A exatidão e precisão foram avaliadas com uma amostra de água deionizada enriquecida com os ETR na concentração referente ao primeiro ponto da curva de calibração, $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse ensaio foi realizado em 3 réplicas, sendo obtidos resultados aceitáveis com base nos protocolos de validação de método analítico. A exatidão foi avaliada em termos de percentuais de recuperação, com valores entre 98 e 101% e a precisão em termos de desvio padrão relativo, sendo os valores menores que 10%. Determinados os principais parâmetros de desempenho, as amostras de águas de rio, águas subterrâneas e águas de abastecimento público foram analisadas. Um volume de 50mL de cada amostra foi acidificado com 0,5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e analisado no espectrômetro ICP OES. Como resultado, nessas amostras não foram detectadas as espécies de interesse dentro do LOQ calculado.

A complexidade na determinação de ETR por técnicas de plasma em água de mar pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro é relativo às concentrações em nível traço dessas espécies metálicas em águas marinhas e o segundo fator é o alto teor de sal (cerca de 3%), impossibilitando a introdução direta desse tipo de matriz no interior do plasma. A elevada concentração de sólidos dissolvidos presentes na matriz resulta no entupimento dos sistemas de introdução de amostra, comprometendo o nebulizador, reduz drasticamente a vida útil da tocha de quartzo, potencializa interferências espectrais, causa instabilidade no interior do plasma, enfim, fatores que inviabilizam esse tipo de análise (OLIVEIRA *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2009).

Portanto, para minimizar ou isentar os problemas apresentados, objetivando obter LOQ mais baixos e atenuar os efeitos dos concomitantes presentes na amostra, principalmente para as amostras de água de mar, a técnica de preparo de amostra utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foi avaliada para determinar os ETR a nível traço em águas.

4.2 DLLME E DETERMINAÇÃO DOS ETR

Os estudos reportados na literatura envolvendo a separação e a pré-concentração dos ETR por DLLME para posterior determinação por técnicas espectrométricas de plasma (ICP OES, ICP-MS) evidenciam a possibilidade de análise de amostras de água de mar bem como o ganho significativo na resposta analítica, em termos de LOQ, exatidão e precisão (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2012, ÇELIK *et al.*, 2015; LEME *et al.*, 2015; SÁ *et al.*, 2021).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência da DLLME, como as características químicas e físicas e o volume dos solventes, o agente complexante é o principal protagonista do sucesso da técnica quando aplicada às espécies metálicas. Uma vez que a técnica se baseia na utilização de solventes orgânicos, não há possibilidade de interação significativa entre o solvente apolar e a espécie metálica presente na amostra aquosa. Os agentes quelantes são compostos orgânicos com grupos funcionais característicos, formam um complexo com hidrofobicidade suficiente para ser extraído no pequeno volume da fase orgânica para posterior análise pelas técnicas de plasma. (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2012; MALLAH *et al.*, 2008; MALLAH *et al.*, 2009). No entanto, Çelik e colaboradores (2015) apresentam um trabalho onde demonstram a possibilidade de extração e pré-concentração dos ETR via DLLME na ausência de complexantes. Neste trabalho foram realizados estudos sem a utilização do agente complexante e, posteriormente, com complexante. Embora a grande maioria dos trabalhos já citados anteriormente tenha feito uso de um agente complexante, a investigação da eficiência da DLLME sem o processo de complexação dos ETR é importante pelo fato da redução de uma etapa no preparo da amostra, redução de reagentes e, por consequência, redução da manipulação da amostra e redução de geração de resíduos.

4.2.1 Avaliação da DLLME sem agente complexante

Nessa etapa de estudo, além da avaliação da DLLME sem agente complexante no meio reacional, também foram avaliados dois solventes extratores: CCl_4 e o CHCl_3 . Esses solventes são classificados como organoclorados e são amplamente utilizados na DLLME, pois possuem características desejáveis como baixa solubilidade e maior densidade que a água.

Apesar da significativa toxicidade desses compostos, ainda se optou por utilizar esses solventes, pois o volume utilizado é bastante reduzido, a exposição é mínima e os experimentos foram realizados em capela de exaustão, manuseados com luva nitrílica, óculos de proteção, máscara e jaleco, enfim, todos os cuidados foram tomados.

Foram preparadas duas curvas analíticas multielementar, fazendo uso da DLLME, com os dois solventes extratores, independentemente, sendo então avaliados os principais parâmetros de desempenho.

A introdução de solventes orgânicos em técnicas de ICP pode afetar desde a nebulização da solução até a aquisição do sinal. A tensão superficial do solvente, a viscosidade e a densidade podem afetar o aerossol formado na extremidade do nebulizador e o processo de transporte da amostra através da câmara de nebulização. Em relação à energia do plasma, a alta carga de solvente introduzida pode diminuir a energia disponível para excitação da espécie química de interesse, além de que, o excesso de carbono nesse ambiente, gera reações químicas e alterações no mecanismo de excitação ocorrido no plasma, prejudicando alguns compartimentos importantes do espectrômetro, levando à resultados oscilantes, equivocados, quando, ainda, pode acontecer a extinção do plasma (MELLO *et al.*, 2012; TREVELIN *et al.*, 2016).

Visto isso, algumas modificações no sistema podem amenizar os problemas apresentados. Essas condições especiais para análise consistem em: tubos peristálticos que não sofram ataques por solventes orgânicos, câmara de nebulização específica para solventes orgânicos, injeção de oxigênio no plasma para evitar a formação do gás acetileno, bem como o aumento das condições de ionização do plasma, ou seja, aumento da potência de radiofrequência. No entanto, optou-se por utilizar o sistema convencional.

Assim, para sanar esses percalços, à gota orgânica final é adicionado o surfactante Triton. A função desse reagente possibilita a introdução da amostra no plasma na forma de emulsão, minimizando a influência do solvente orgânico na estabilidade do plasma e, portanto, evitando sua extinção, bem como o ataque do solvente nas mangueiras peristálticas no sistema de introdução de amostras, permitindo assim melhor dectabilidade na determinação das espécies químicas de interesse.

A linearidade foi analisada com base nas curvas analíticas obtidas, através da relação das respostas de intensidade de emissão e concentração dos analitos referentes aos padrões de calibração previamente preparados. Os coeficientes de determinação obtidos ficaram na faixa de 0,9971 a 0,9997 para todos os ETR com a utilização do CCl_4 e CHCl_3 .

Os LOD e LOQ foram calculados, como definido anteriormente, sendo que os valores de LOD ficaram na faixa de 0,001 a 1,42 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LOQ, na faixa de 0,01 a 0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de LOQ calculados para o método utilizando a DLLME com o CCl_4 foram ligeiramente menores em comparação com os LOQ obtidos quando utilizado a DLLME com o clorofórmio. Os valores de LOD e LOQ estipulados para cada elemento químico usando a DLLME com CCl_4 e CHCl_3 , estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - VALORES DOS LOD E LOQ, EM $\mu\text{g L}^{-1}$, OBTIDOS COM A DLLME UTILIZANDO OS SOLVENTES EXTRATORES TETRACLORETO DE CARBONO, CCl_4 E CLOROFÓRMIO, CHCl_3 (PARA $n=7$). *Continua*

ANALITO	Linhas, nm	LOD CCl_4	LOQ CCl_4	LOD CHCl_3	LOQ CHCl_3
Ce	418,659	0,091	0,30	0,069	0,23
	446,021	0,098	0,33	0,095	0,32
Dy	340,780	0,046	0,15	0,158	0,53
	353,171	0,016	0,05	0,027	0,09
Er	337,275	0,046	0,15	0,059	0,20
	349,910	0,019	0,06	0,046	0,15
Eu	397,197	0,007	0,02	0,023	0,08
	420,504	0,005	0,02	0,037	0,12
Gd	335,048	0,059	0,20	0,119	0,40
	342,246	0,039	0,13	0,037	0,12
Ho	339,895	0,081	0,27	0,101	0,34
	345,600	0,021	0,07	0,021	0,07
La	333,749	0,018	0,06	0,019	0,06
	379,477	0,018	0,06	0,027	0,09
Lu	261,541	0,021	0,06	0,040	0,20
	307,760	0,022	0,09	0,064	0,18
Nd	401,224	0,130	0,43	0,087	0,29
	406,108	0,074	0,25	0,098	0,33
Pr	390,843	0,142	0,47	0,313	1,04
	417,939	0,098	0,33	*	*
Sc	335,372	0,024	0,09	0,019	0,09
	361,383	0,025	0,06	0,027	0,10
Sm	359,259	0,046	0,15	0,065	0,22
	360,949	0,044	0,15	0,072	0,24

TABELA 6 - Conclusão

ANALITO	Linhas, nm	LOD	LOQ	LOD	LOQ
		CCl ₄	CCl ₄	CHCl ₃	CHCl ₃
Tb	350,914	0,028	0,09	0,061	0,20
	367,636	0,081	0,27	0,092	0,31
Tm	313,125	0,011	0,04	0,030	0,10
	342,508	0,022	0,07	0,054	0,18
Y	360,074	0,004	0,01	0,019	0,06
	371,029	0,005	0,02	0,027	0,09
	377,433	0,008	0,03	0,036	0,12
Yb	328,937	0,001	0,003	0,025	0,08
	369,419	0,009	0,03	0,022	0,07

LEGENDA: * curva analítica não obtida.

NOTA: Os ETR estão em ordem alfabética, considerando o símbolo de cada elemento.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado pela razão entre o volume inicial da amostra (V_i), ou seja, volume antes da etapa de pré-concentração e separação e o volume final da suspensão (V_f), onde se encontram as espécies de interesse resultando na equação (1) abaixo (DOS SANTOS SOUZA *et al.*, 2021; SAJID *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2020).

$$FE = \frac{V_i \text{ (mL)}}{V_f \text{ (mL)}} \quad (1)$$

O volume inicial da amostra foi de 50 mL e o volume do extrato final foi de 5 mL. Desta forma, foi obtido um FE de 10 vezes. Não foi possível reduzir o volume final e conseqüentemente aumentar o FE uma vez que a configuração atual do ICP OES utilizado neste trabalho requer um volume mínimo de 5 mL para determinar os 16 ETR.

A DLLME, aplicada nesse estudo, é considerada uma técnica de extração exaustiva, uma vez que a fase orgânica ou a suspensão final poderá conter a maior proporção das espécies de interesse, se aproximando de 100%. Sendo assim, a exatidão do método foi expressa em termos de recuperação, calculada através da equação (2):

$$R(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (2)$$

Da fórmula acima, C1 é a concentração dos ETR experimental, determinada na amostra enriquecida, C2 é a concentração dos ETR na amostra não enriquecida, ou seja, a prova em branco do método, e C3 é concentração adicionada na amostra, que foi de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa concentração foi adicionada à amostra, sendo posteriormente seguida da DLLME, ou seja, a adição das espécies de interesse passou pelo método. Os resultados obtidos, em termos de porcentagem de recuperação do analito, estão apresentados na Tabela 7, para cada espécie química com a utilização de CCl_4 e com CHCl_3 .

TABELA 7 - PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO PARA OS ETR UTILIZANDO OS SOLVENTES EXTRATORES CCl_4 E CHCl_3 . *Continua*

Elemento	Linhas Analíticas (nm)	Recuperação (%) CCl_4	Recuperação (%) CHCl_3
Y	360,074	$39 \pm 3,1$	0
	371,029	$38 \pm 2,8$	0
	377,433	$39 \pm 1,5$	0
Sc	335,372	$37 \pm 2,1$	0
	361,383	$35 \pm 1,5$	0
La	333,749	$66 \pm 4,2$	$27 \pm 1,5$
	379,477	$66 \pm 3,8$	$27 \pm 1,9$
Ce	418,659	$87 \pm 4,1$	$80 \pm 3,5$
	446,021	$75 \pm 3,4$	$73 \pm 2,3$
Pr	390,843	$44 \pm 2,5$	$44 \pm 1,9$
	417,939	$46 \pm 2,1$	0
Nd	401,224	$4,6 \pm 0,5$	$45 \pm 1,1$
	406,108	$8,8 \pm 0,7$	$26 \pm 1,2$
Sm	359,259	$61 \pm 3,2$	$18 \pm 0,9$
	360,949	$51 \pm 2,5$	$27 \pm 0,8$
Eu	397,197	$54 \pm 2,3$	$20 \pm 0,7$
	420,504	$53 \pm 1,3$	$20 \pm 0,9$
Gd	335,048	$51 \pm 1,3$	$13 \pm 0,2$
	342,246	$51 \pm 2,1$	$15 \pm 0,9$
Tb	350,914	$47 \pm 2,1$	$14 \pm 0,8$
	367,636	$46 \pm 1,1$	$15 \pm 0,9$
Dy	340,780	$46 \pm 2,1$	$27 \pm 1,1$
	353,171	$44 \pm 1,3$	$6,9 \pm 0,7$

Tabela 7 - Conclusão

Elemento	Linhas Analíticas (nm)	Recuperação (%) CCl₄	Recuperação (%) CHCl₃
Ho	339,895	44 ± 2,1	10 ± 0,1
	345,600	42 ± 1,5	4 ± 0,1
Er	337,275	33 ± 1,3	0
	349,910	39 ± 1,1	0
Tm	313,125	39 ± 2,1	1 ± 0,1
	342,508	39 ± 2,0	4 ± 0,3
Yb	328,937	37 ± 2,6	0
	369,419	37 ± 2,0	0
Lu	261,541	37 ± 1,8	0
	307,760	37 ± 1,6	0

FONTE: A autora.

NOTA: Os ETR estão em ordem crescente de número atômico.

Os resultados apresentados na Tabela 7 evidenciam que a extração e pré-concentração, nas condições descritas, não foi eficiente, se considerar os valores aceitáveis de recuperação reportados nos guias de validação de método e a determinação simultânea dos ETR. Dentre os ETR avaliados, apenas o cério, na linha espectral de 418,559 nm, ficou dentro dos padrões de validação, com uma recuperação de 87%, utilizando o solvente CCl₄.

Quando utilizado o CCl₄ observa-se um comportamento semelhante entre os ETR “pesados”, que vai do Eu até o Y, com valores de recuperação na faixa de 50%. Essa regularidade diminuta em termos de recuperação, na presença de CHCl₃, acontece para os elementos entre o Dy até o Y, apresentando valores de recuperação próximos ou iguais a zero. Ou seja, essa tendência observada de menor interação do metal com o solvente para os ETR “pesados”, pode ser explicada em relação ao tamanho do átomo ou íon dessas espécies. Os elementos de menor raio, que são os ETR “pesados”, interagem menos com os solventes orgânicos em comparação com os de raios maiores, como o La e o Ce.

Os ETR, por formarem cátions com alta razão carga/raio, mostram uma preferência por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que pode explicar a interação dessas espécies metálicas com os solventes clorados utilizados neste trabalho.

As amostras utilizadas nessa etapa foram amostras reais de água de mar, o que pode, também, contribuir nas hipóteses levantadas acerca da interação entre uma espécie metálica e um solvente orgânico. Amostras reais podem conter matéria orgânica provenientes de restos de animais ou microalgas e compostos orgânicos sintéticos, que hoje são classificados como contaminantes de preocupação emergente, oriundos de, principalmente, medicamentos de uso humano e veterinário, produtos de cuidados pessoais, aditivos alimentares artificiais, produtos que podem interagir com o metal (BENEDETTI *et al.*, 2022; BRUMOVSKÝ *et al.*, 2022).

Confrontando os resultados obtidos com ambos os solventes extratores, apresentados na Tabela 6, as melhores respostas analíticas para todos os elementos avaliados foram com a utilização do solvente extrator CCl₄, exceto para o Nd. Esse elemento mostrou não ter afinidade pelo solvente CCl₄. No entanto, houve um ganho significativo na resposta analítica obtida na recuperação do Nd usando o clorofórmio, com valores ligeiramente acima de 40% da espécie metálica na linha analítica de 401,224 nm, enquanto com a utilização do CCl₄, a recuperação foi inferior a 10%.

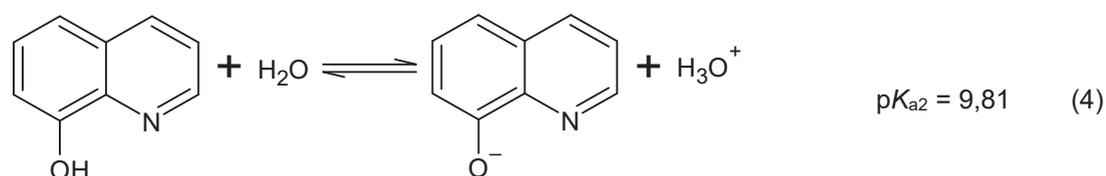
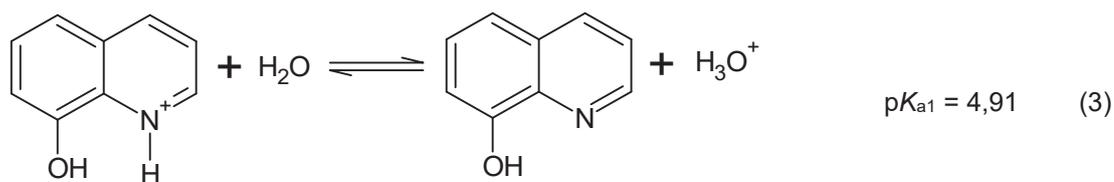
Essa discrepância nos resultados referentes ao estudo da exatidão levou a avaliação de um agente complexante no meio reacional, uma vez que essas espécies quelantes aumentam a interação entre a espécie metálica e o solvente extrator.

4.2.2 Avaliação da DLLME com agente complexante

Os estudos anteriores foram importantes para a aquisição de uma melhor compreensão do comportamento dos ETR à técnica de ICP OES e DLLME. Para a efetiva aplicabilidade da DLLME na determinação dos ETR em águas de mar, foi investigada a inserção de um agente complexante ao meio reacional. Alguns trabalhos reportados na literatura apresentam a 8-hidroquinolina (8-HQ) como um potencial ligante às espécies metálicas de interesse, utilizado tanto na técnica de CPE como na DLLME (FAVRE-RÉGUILLON *et al.*, 2004; KAJIYA *et al.*, 2004; Y. LI & HU, 2010, RAMOS E BORGES, 2017).

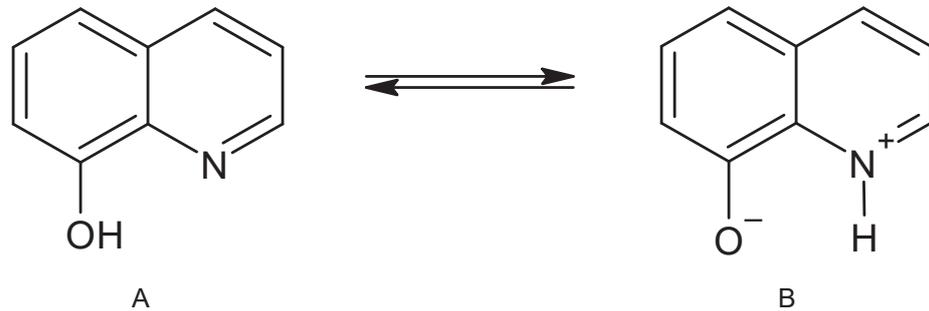
A 8-HQ apresenta um anel heterocíclico de seis átomos fundido a um anel benzênico, ou seja, em sua estrutura há um grupamento fenóxido e uma piridina. A piridina é caracterizada por um anel de cinco átomos de carbono e um átomo de nitrogênio e o fenóxido é composto por um anel benzênico com um grupo hidróxido (OH) na posição 8 (VOGUEL, 1992). Devido aos grupamentos químicos de caráter

ácido e básico, a 8-HQ é uma espécie anfótera, pois pode doar ou receber prótons, podendo assim se comportar como um ácido ou como uma base de Brønsted-Lowry. Em solução ácida, o nitrogênio pode receber um próton, formando assim a espécie protonada. Já em solução básica, o grupo hidróxido poderá doar um próton para a água. As equações (3) e (4) apresentam as reações de equilíbrio em meio ácido e em meio básico, respectivamente.



Em um intervalo de pH, a molécula de 8-HQ se comporta como um *zwitterion* (do alemão *zwitter*, que significa híbrido), ou seja, apresenta simultaneamente uma carga positiva e uma carga negativa, ambas localizadas em diferentes átomos de sua estrutura. Na forma *zwitteriônica*, o hidrogênio ligado ao oxigênio é transferido para o átomo de nitrogênio e molécula pode doar ou receber prótons. Considerando os valores das constantes ácidas, a 25°C, K_{a1} e K_{a2} , da 8-HQ, iguais a $1,23 \times 10^{-5}$, $\text{p}K_{a1} = 4,9$ e $1,54 \times 10^{-10}$, $\text{p}K_{a2} = 9,81$, respectivamente, o hidróxido tende a perder o próton quando o pH da solução for maior que 4,91. E em pH menor que 9,81, o nitrogênio tende a receber o próton. A molécula neutra da 8-HQ e sua forma *zwitteriônica*, encontra-se na Figura 8 (SKOOG, 2006).

FIGURA 8 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA 8-HIDROXIQUINOLINA E SUA FORMA ZWITTERIÔNICA



Fonte: A autora.

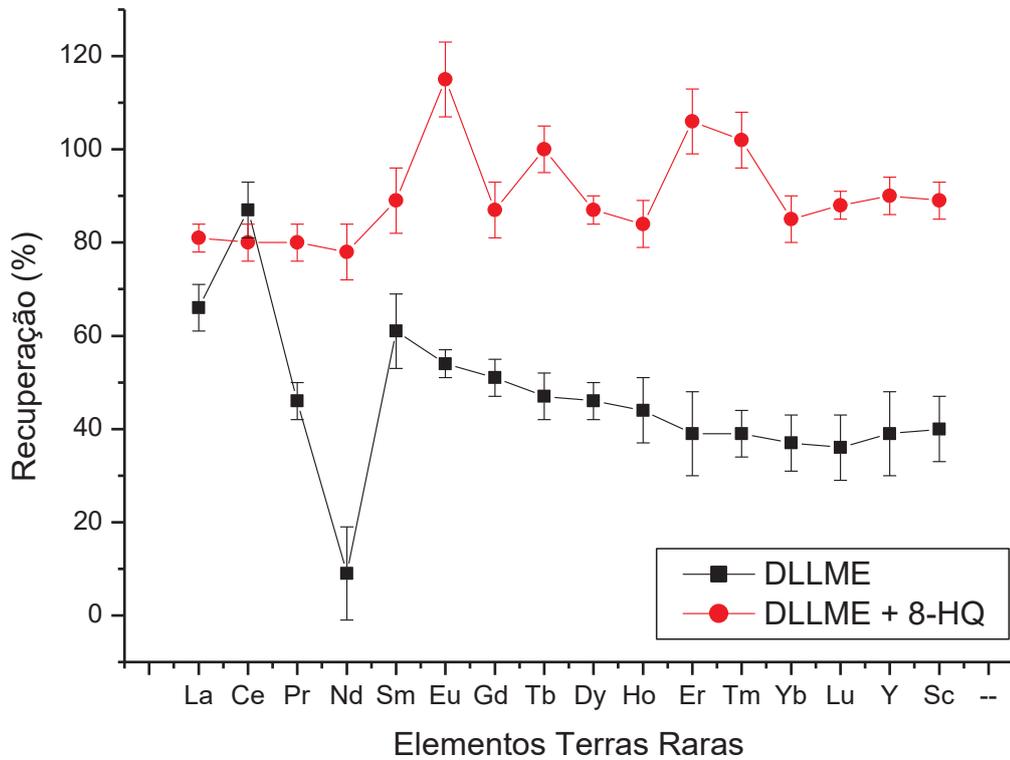
Nota: Figura 8A: Forma neutra da 8-HQ

Figura 8B: Forma *zwitteriônica*

Devido a desprotonação de sua função fenólica somada à proximidade de seu nitrogênio heterocíclico, a molécula apresenta um forte caráter bidentado, permitindo a formação de complexos estáveis hexa ou tetra coordenados com vários metais de transição e cátions lantanídeos e a seletividade da 8-HQ é alcançada por meio do controle do pH (HUYEN VU *et al.*, 2020).

Visto isso, uma amostra de água de mar sintética foi utilizada, previamente preparada. A amostra passou pelo método, o qual foi conduzido em três replicatas, sendo os resultados apresentados na Figura 9. As linhas escuras referem-se aos resultados obtidos sem a utilização da 8-HQ e as linhas em vermelho, aos valores alcançados com o agente complexante. Os resultados foram expressos em termos de porcentagem de recuperação dos ETR.

FIGURA 9 - DLLME COM 8-HQ E SEM AGENTE COMPLEXANTE PARA DETERMINAÇÃO DOS ETR EM ÁGUAS MARINHAS



LEGENDA: As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

NOTA: Condições experimentais: 300 μL CCl_4 , pH 9,0; 2,0 mL acetona, 8-HQ 1,0% (m/v) em 0,1 mol L^{-1} HCl. Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0% (m/v) em 0,1 mol L^{-1} HNO_3 . Porcentagens de recuperação para 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos ETR.

O gráfico da Figura 9 evidencia a importância do agente complexante para uma eficiente extração dos ETR. Apenas o elemento cério apresentou um comportamento similar na ausência e na presença do agente quelante. A partir desses resultados, foram realizados experimentos para a otimização da DLLME, sendo descrita nas etapas seguintes.

4.2.2.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA DLLME

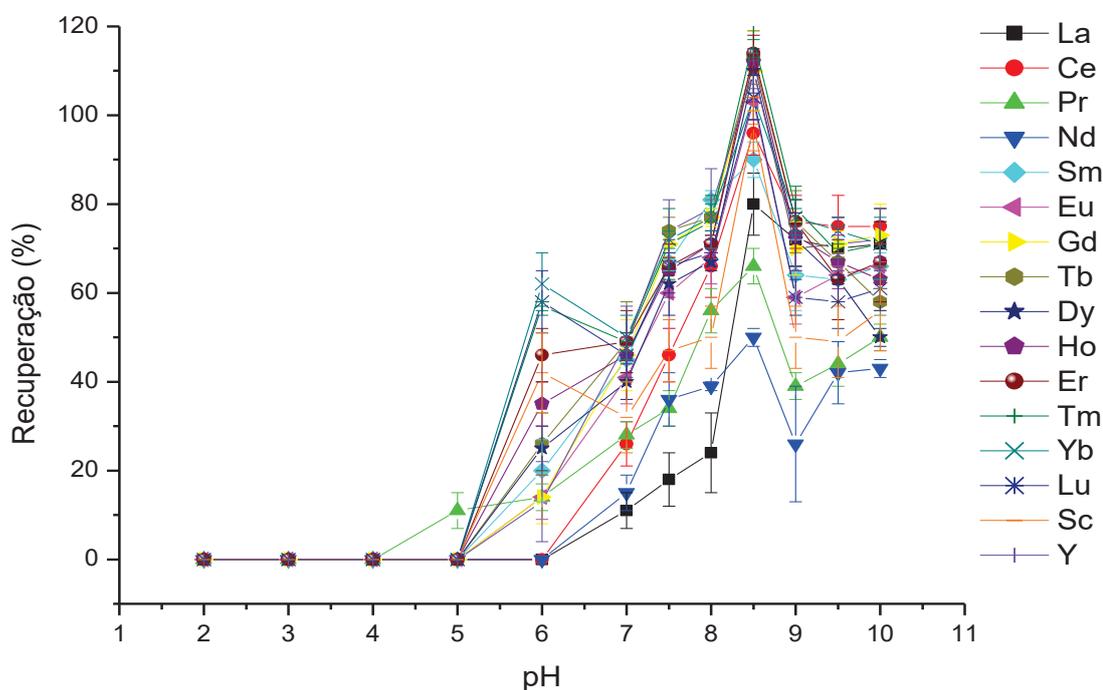
Os estudos de otimização foram realizados com água do mar sintética e todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em três réplicas. Alguns fatores envolvidos na DLLME foram definidos com base nos estudos prévios e em trabalhos publicados, como definição e volume do solvente extrator, definição do solvente dispersor, definição do agente complexante. Para todos os experimentos foi mantido um volume

de 300mL de CCl_4 , a acetona como solvente dispersor e a 8-HQ como complexante. Assim, de forma univariada, os fatores estudados foram pH, concentração da 8-HQ e o meio de preparo desse complexante e o volume do solvente dispersor.

4.2.2.1.1 Avaliação do pH no meio reacional

A faixa de pH estudada foi de 2,0 a 10,0. Entre 2,0 a 7,0, com a utilização de concentrações distintas de HCl, foram preparadas amostras variando o pH em uma unidade. Para o meio básico, o pH foi ajustado com soluções de diferentes concentrações de NaOH, obtendo-se ensaios distintos com o aumento de pH em 0,5, em cada ponto avaliado. Para esse estudo, foi utilizado 1mL de 8-HQ na concentração de 1% (m/v) em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados graficamente na Figura 10.

FIGURA 10 - AVALIAÇÃO DO pH DO MEIO PARA A REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO



LEGENDA: As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

NOTA: Condições experimentais: 300 μL CCl_4 , 2,0 mL acetona, 1 mL 8-HQ 1,0% (m/v) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0 % (m/v) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 .

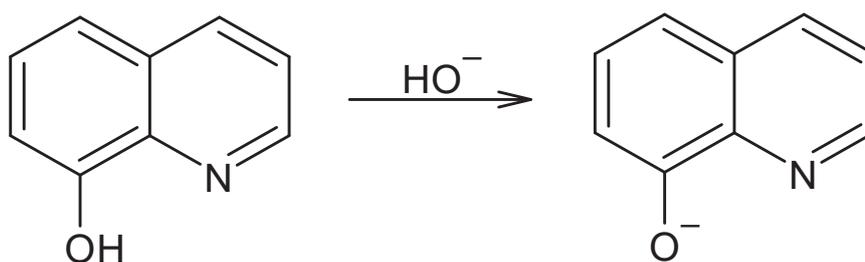
Porcentagens de recuperação para $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos ETR.

Na Figura 10 pode-se constatar que, à medida que se aumenta o pH do meio, indicado pelos resultados expressos em percentuais de recuperação de cada

elemento químico avaliado, aumenta a eficiência de extração da espécie química de interesse. Esse comportamento indica que está ocorrendo uma migração do complexo ETR-8-HQ para a gota extratora, sendo constatada a afinidade do complexo formado pelo solvente utilizado.

Em pH 8,5 é observada a máxima eficiência na formação dos complexos de metais dos ETR. O grupo hidroxila do anel fenólico é desprotonado, originando um ligante aniônico, disponibilizando o oxigênio e o nitrogênio, com seu par de elétrons livres, para a interação com o metal, conferindo disponibilidade de dois sítios de coordenação à molécula de 8-HQ, sendo então coordenados pelas espécies metálicas estudadas (LE BAHERS *et al.*, 2009; RAMOS E BORGES, 2017). A reação de desprotonação do agente quelante, originando o íon 8-hidroxiquinolato, é apresentada na Figura 11.

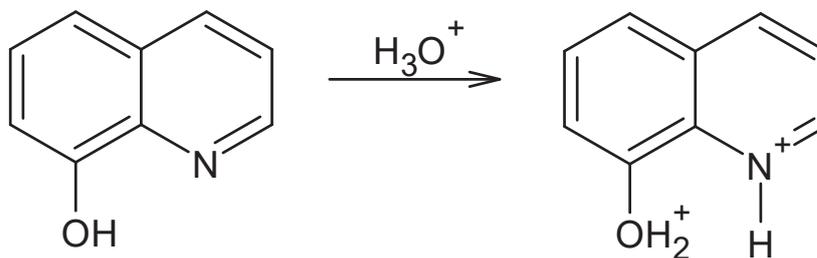
FIGURA 11 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ÍON 8-HIDROXIQUINOLATO



Fonte: A autora.

Em meio extremamente ácido, não há a complexação dos ETR, o que começa a acontecer em meio levemente ácido, pH 6, ainda que com uma eficiência pequena. O agente quelante, em meio ácido, sendo a reação química ilustrada na Figura 12, não apresenta sítios de coordenação disponíveis para a entrada do metal, pois o excesso de íons H_3O^+ protona os heteroátomos, não disponibilizando o par de elétrons para a complexação acontecer, justificando os resultados obtidos.

FIGURA 12 – REAÇÃO QUÍMICA DA 8-HQ EM MEIO ÁCIDO



Fonte: A autora.

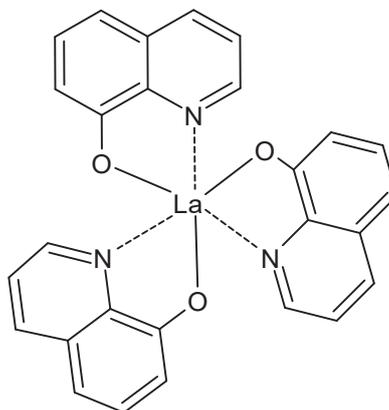
Outro fator importante a observar, na avaliação do pH do meio reacional, é a decrescente formação dos complexos em valores de pH maior que 8,5. Teoricamente, o rendimento máximo da formação dos complexos aconteceria em pH 9,81. Esse resultado pode ser atribuído à elevada força iônica do meio reacional, uma vez que foi utilizada água de mar sintética, com uma concentração elevada de eletrólitos. O aumento da força iônica pode ter atuado na estabilização do íon 8-hidroxiquinolato, diminuindo o valor de pK_a . Stary e colaboradores, 1979, relata que o aumento da força iônica altera os $pK_{a's}$ da 8-HQ quando complexada a metais, normalmente aumentando o pK_{a1} e diminuindo o pK_{a2} . Nas reações de equilíbrio de complexação, a presença dos íons concomitantes da amostra pode incorrer a competição na reação do ligante, seja na sua forma molecular ou iônica, com a espécie metálica (FATIBELLO FILHO, 2015). O ânion 8-hidroxiquinolato, com o aumento da força iônica, pode ser solvatado pelos cátions dos sais, como os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Por outro lado, o metal também pode ser solvatado pelos ânions dos sais, como o cloreto, principalmente. Assim, o aumento da força iônica pode ter contribuído para o resultado obtido.

O decréscimo na formação dos complexos de ETR também pode ser atribuído ao excesso de íons OH^- , onde pode ter acontecido a hidrólise dos ETR e o íon hidróxido. Visto isso, os experimentos subsequentes foram conduzidos em pH 8,5.

Considerando a teoria ácido-base de Pearson, o oxigênio do ligante é classificado como base dura, atua como um átomo doador, com elevada eletronegatividade e coordena-se preferencialmente com ácidos duros, conferindo a formação do complexo de ETR com a 8-HQ. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, os ETR são classificados como ácidos duros, interagindo com ligantes

duros. Assim, os átomos do ligante se coordenam com o átomo metálico, sendo a coordenação efetivada com o oxigênio e o nitrogênio. Na Figura 13 é apresentado o complexo de La com o agente quelante estudado.

FIGURA 13 – COMPLEXO FORMADO PELA REAÇÃO DE La COM 8-HQ

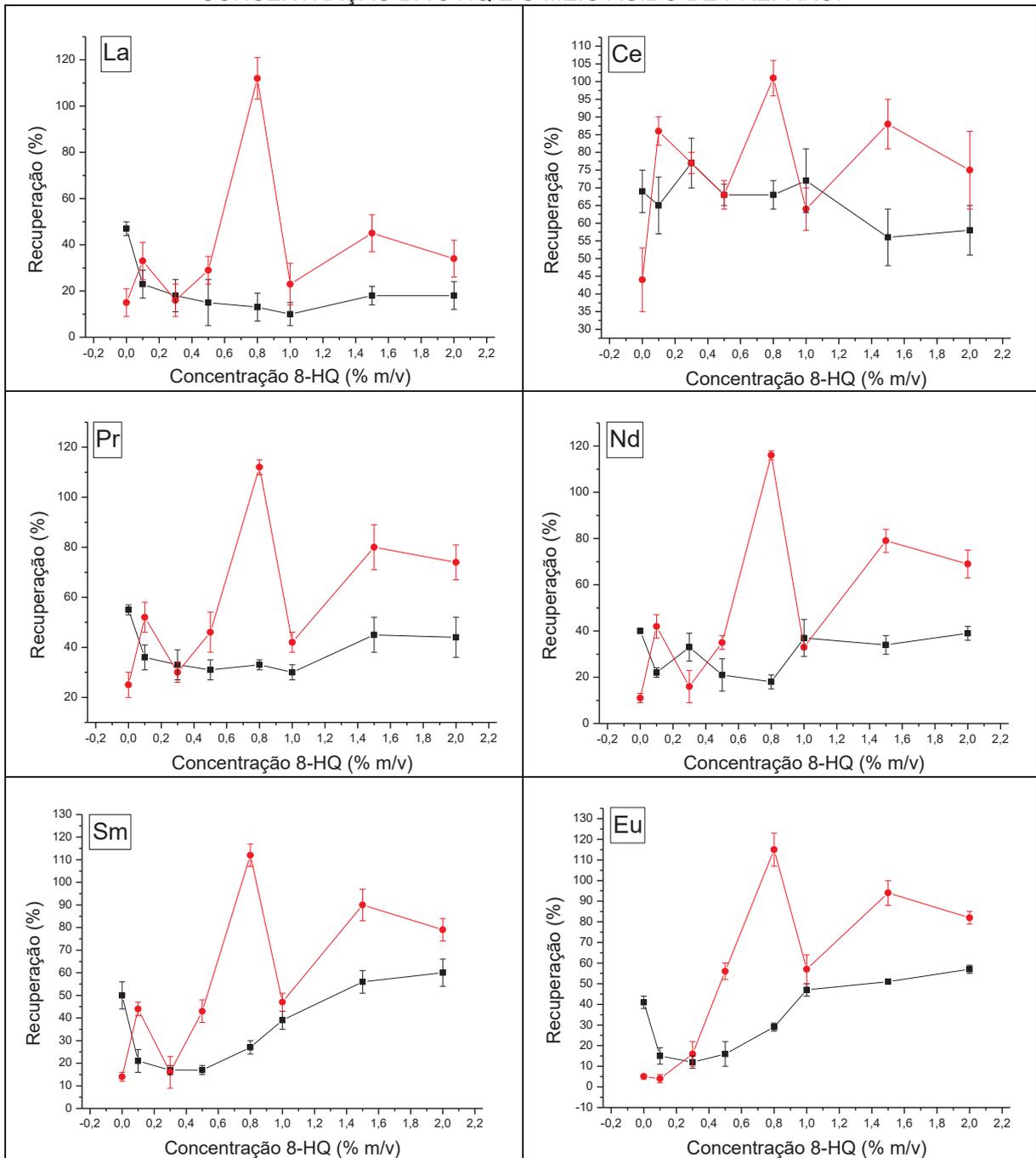


Fonte: A autora.

4.2.2.1.2 Avaliação da concentração do complexante em meio HNO₃ e HCl

No sistema ternário de solventes, na qual a extração acontece por polaridade, é necessário que o reagente complexante tenha alta afinidade com o solvente extrator para que a transferência de massa aconteça de forma efetiva, da amostra para a gota de solvente imersa diretamente na solução. Devido a importância de o agente complexante estar em uma concentração adequada, neste estudo foi avaliada a concentração da 8-HQ na faixa de concentração de 0,0 a 2,0% (m/v). A 8-HQ é pouco solúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos, como álcoois, éteres, acetona, hidrocarbonetos aromáticos, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Também se dissolve em ácidos e bases. Ramos e Borges (2017) sugerem o preparo da solução complexante em meio ácido nítrico e em outras fontes bibliográficas, os autores sugerem que a dissolução do composto seja em meio de HCl. Nesse contexto, foi sugerido ensaios testes que, além da concentração da 8-HQ, também fosse avaliado o meio em que é preparado esse complexante. A concentração ácida para HNO₃ e HCl foi de 0,1 mol L⁻¹. Os resultados obtidos, para cada ETR, em termos de percentuais de recuperação, encontram-se nos respectivos gráficos apresentados nas Figura 14, 15 e 16.

FIGURA 14 – GRÁFICOS OBTIDOS PARA La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.



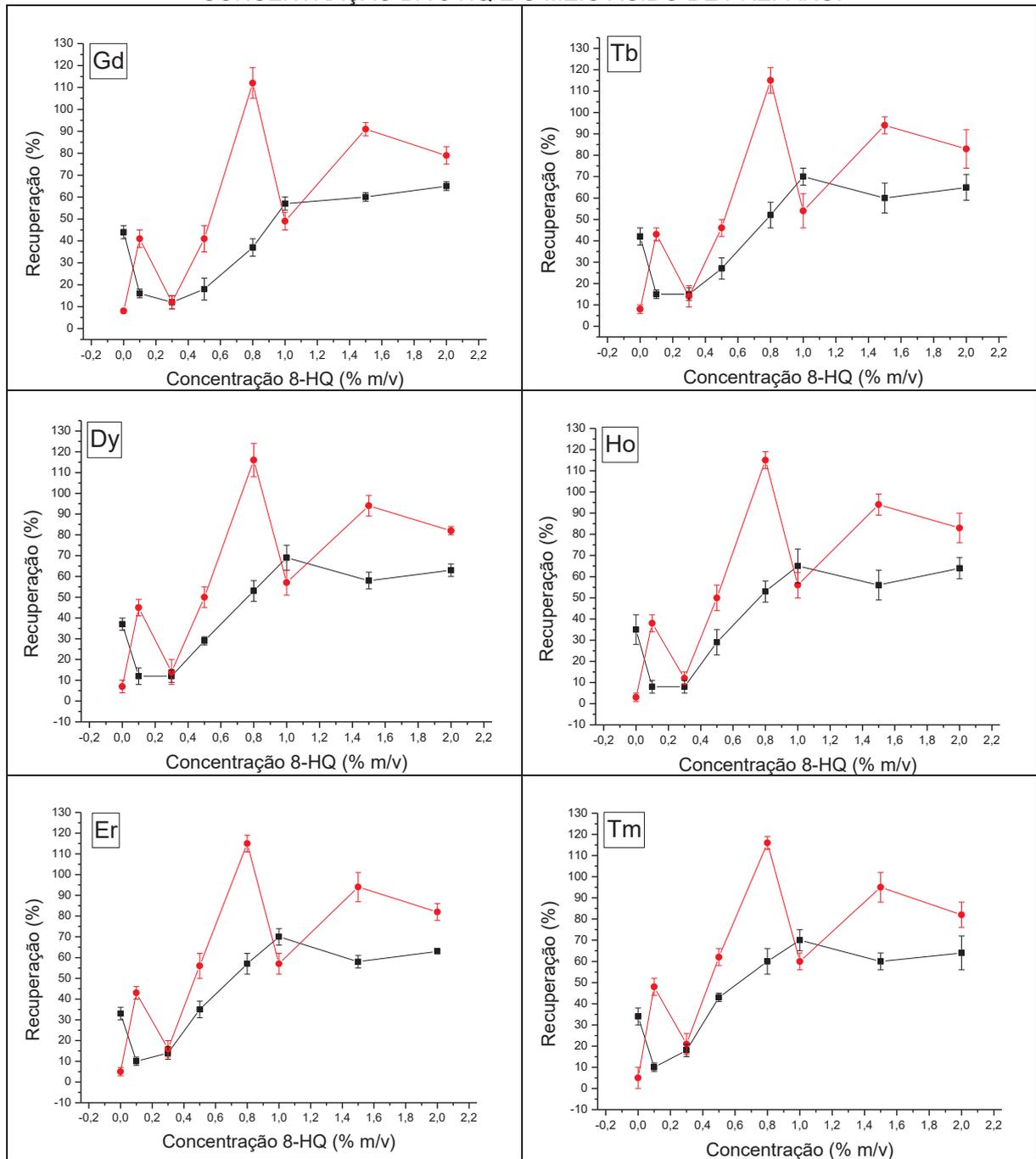
LEGENDA: Linhas em vermelho: em meio de HCl;
Linhas pretas: em meio de HNO₃

As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

NOTA: Porcentagens de recuperação para 1 µg L⁻¹ dos ETR.

Condições experimentais: 300 µL CCl₄; 2,0 mL acetona; 1 mL 8-HQ 1,0% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ (linhas vermelhas) e em meio de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (linhas pretas). Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0 % (m/v) em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

FIGURA 15 - GRÁFICOS OBTIDOS PARA Gd, Tb, Dy, Ho, Er E Tm NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.



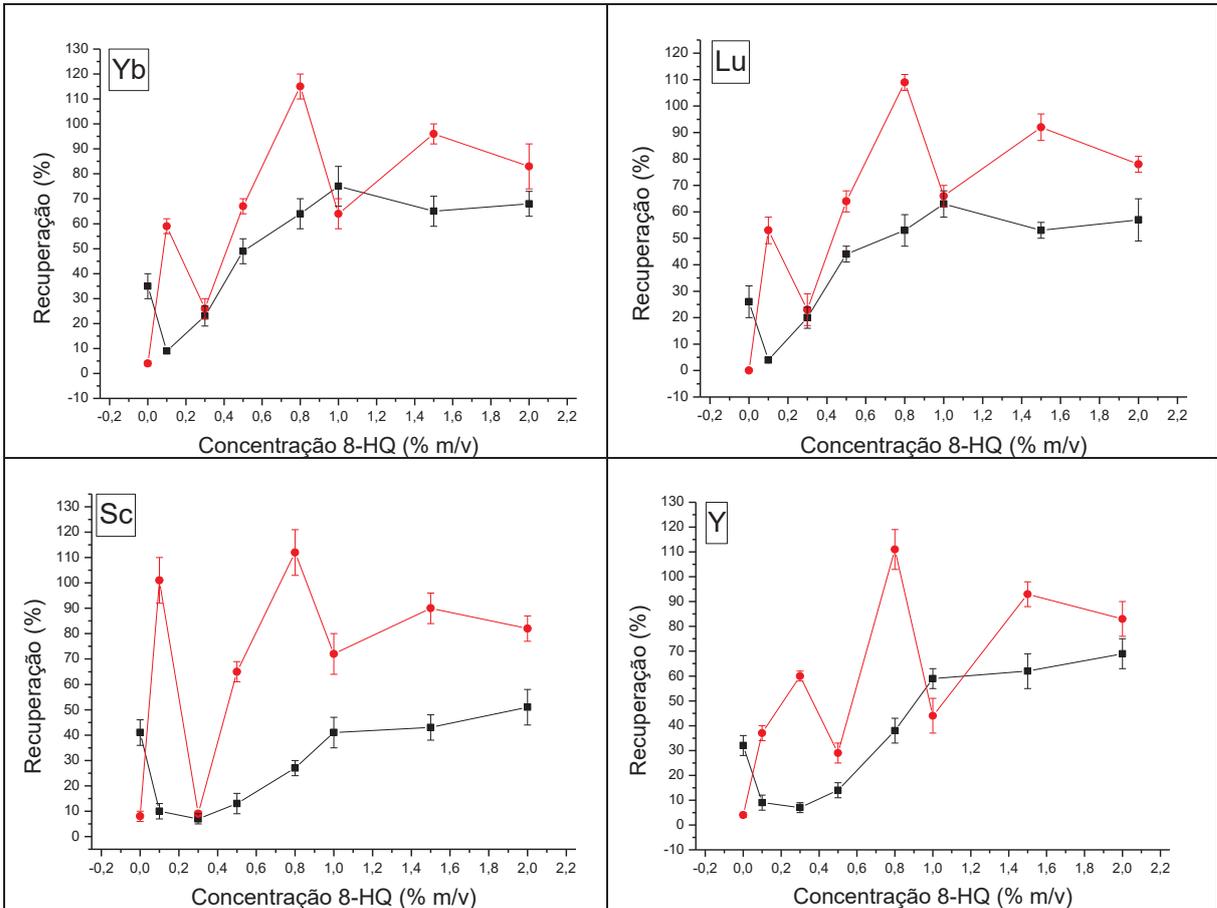
LEGENDA: Linhas em vermelho: em meio de HCl;
Linhas pretas: em meio de HNO₃

As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

NOTA: Porcentagens de recuperação para 1 µg L⁻¹ dos ETR.

Condições experimentais: 300 µL CCl₄; 2,0 mL acetona; 1 mL 8-HQ 1,0% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ (linhas vermelhas) e em meio de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (linhas pretas). Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0 % (m/v) em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

FIGURA 16 - GRÁFICOS OBTIDOS PARA Yb, Lu, Sc E Y NA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA 8-HQ E O MEIO ÁCIDO DE PREPARO.



LEGENDA: Linhas em vermelho: em meio de HCl;
Linhas pretas: em meio de HNO₃

As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

NOTA: Porcentagens de recuperação para 1 µg L⁻¹ dos ETR.

Condições experimentais: 300 µL CCl₄; 2,0 mL acetona; 1 mL 8-HQ 1,0% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ (linhas vermelhas) e em meio de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (linhas pretas). Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0 % (m/v) em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

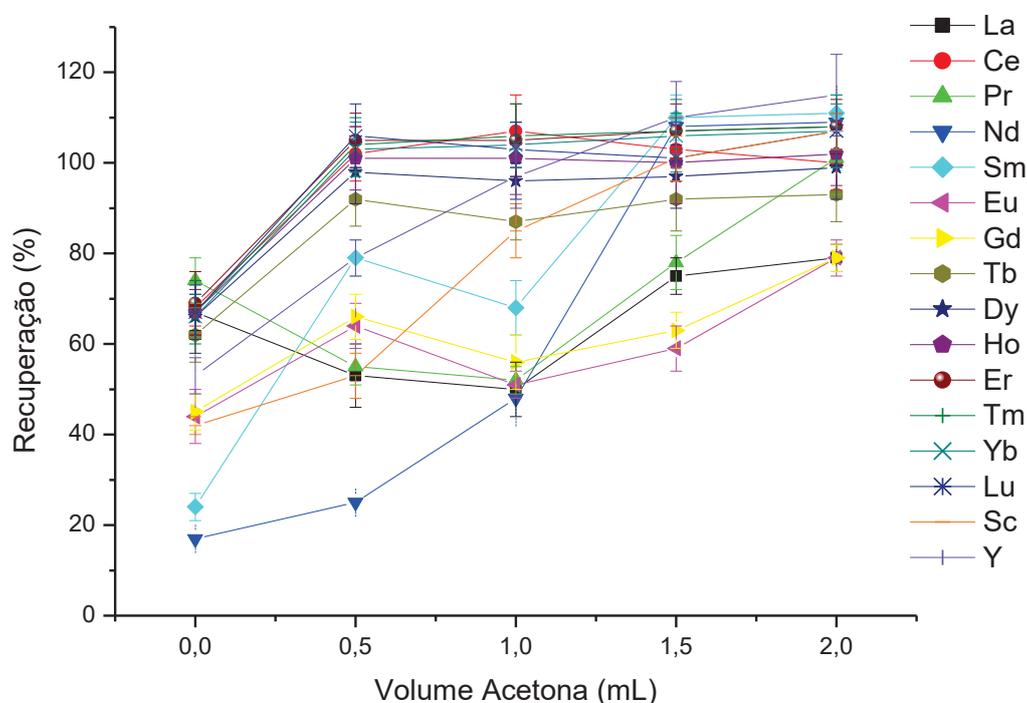
Os gráficos mostram o ganho analítico quando utilizado o complexante em meio de HCl, para todos os elementos avaliados. O HCl possui propriedades redutoras relativamente fracas durante a dissolução da 8-HQ e também tem características complexantes. Já o HNO₃ é um ácido potencialmente oxidante e que pode protonar a molécula de 8-HQ, deixando-a menos disponível para complexar com os ETR.

Em relação à concentração da 8-HQ, observa-se resultados adequados quando de 0,8% (m/v) seria a mais adequada para esse sistema, sendo aplicada às demais etapas deste trabalho.

4.2.2.1.3 Avaliação do volume do solvente dispersor, acetona

O solvente dispersor influencia na DLLME uma vez que facilita a distribuição uniforme do solvente de extração na fase aquosa. O volume do solvente dispersivo também tem um papel significativo na dispersão do solvente extrator. Os volumes de acetona, o solvente dispersivo aplicado, foram investigados na faixa de 0,0 a 2,0 mL, em intervalos de 0,5 mL. A Figura 17 representa os resultados obtidos com a avaliação do volume da acetona, solvente dispersor utilizado neste estudo.

FIGURA 17 - OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DA ACETONA



LEGENDA: As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

NOTA: Condições experimentais: 300 μL CCl_4 ; 1 mL 8-HQ 0,8% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L^{-1} .

Emulsão: 2,5 mL triton X-114 1,0 % (m/v) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} .

Porcentagens de recuperação para 1 μg L^{-1} dos ETR.

A determinação simultânea dos ETR, com um volume de 2,0 mL de acetona foi possível obter resultados satisfatórios para todas as espécies de interesse, com porcentagens de recuperação de 80 a 115%. O aumento no volume de acetona promoveu aumento no sinal analítico para todos os íons, devido à maior turbulência gerada no sistema ternário após adições de volumes crescentes do agente dispersor, fazendo com que as gotículas do agente extrator dissipam mais efetivamente na

mistura, ocasionando aumento na área de contato beneficiando assim, a eficiência na extração. O volume ideal aumenta a área de interface e permite uma significativa melhoria nas taxas de transferência de massa.

Deste modo, o parâmetro volume do agente dispersor adotado para as espécies químicas monitoradas, deve ser aquele que possa empregar o maior volume do agente dispersor, sendo este de 2,0 mL.

4.2.2.2 Parâmetros de desempenho do método

Sob condições otimizadas, ou seja, pH 8,5, 1 mL 8-HQ 0,8% (m/v) em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ e 2,0 mL acetona, foi definida a linha analítica para cada elemento investigado e os principais parâmetros de mérito foram estabelecidos: linearidade, LOD e LOQ, precisão e exatidão.

A linha espectral foi definida considerando a detectabilidade e as possíveis interferências espectrais. Interferências espectrais acontecem quando ocorre sobreposição parcial ou total de linhas de emissão de outros elementos químicos presentes na amostra ocasionando erros analíticos. No entanto, esse tipo de interferência não é tão pronunciada pois a separação prévia da matriz efetivada com a DLLME minimiza esses problemas. Com o auxílio do “*software*” do equipamento e pela literatura, as linhas analíticas definidas foram estabelecidas e constam na Tabela 8.

A linearidade foi avaliada conforme descrito anteriormente. Uma curva de calibração externa foi preparada, passando pelo método otimizado, incluindo a prova em branco, a partir de diluições sucessivas de uma solução padrão contendo os ETR na faixa de 0,01 a 1,0 µg L⁻¹. Cada nível de concentração foi preparado em 3 réplicas independentes. Uma curva de calibração preparada com a matriz da amostra, ou seja, uma curva de calibração matrizada, compensa permite avaliar a influência de elementos concomitantes.

Os coeficientes de correlação lineares obtidos foram superiores a 0,99 para todos os elementos analisados, atendendo assim, os critérios de linearidade (INMETRO, 2020; EURACHEM, 2014).

Os coeficientes de correlação lineares obtidos foram superiores a 0,99 para todos os elementos analisados, atendendo assim, os critérios de linearidade (INMETRO, 2020; EURACHEM, 2014).

TABELA 8 - LINHAS ESPECTRAIS SELECIONADAS.

ELEMENTO	Linhas, nm
Ce	418,659
Dy	353,171
Er	349,910
Eu	420,504
Gd	342,246
Ho	345,600
La	333,749
Lu	261,545
Nd	401,224
Pr	390,843
Sc	335,372
Sm	360,949
Tb	367,636
Tm	342,908
Y	360,074
Yb	369,419

NOTA: Os ETR estão em ordem alfabética, de acordo com o símbolo de cada elemento.

Para o cálculo do LOQ do método, fez-se estudo de adição e recuperação dos ETR em uma amostra de água de mar previamente analisada, não sendo constatado teores das espécies de interesse acima do LOD.

O LOQ é considerado o menor valor determinado com precisão e exatidão aceitável de sete réplicas (INMETRO, 2020; EURACHEM, 2014). Foram preparadas sete amostras de água do mar sintética, independentes, sendo adicionado 10 ng L⁻¹ de uma solução padrão contendo os ETR. Os elementos químicos foram extraídos com a DLLME otimizada e a emulsão final foi analisada por ICP OES. A exatidão foi avaliada em termos de porcentagem de recuperação e a precisão apresentada na forma de desvios padrão relativos. Os resultados obtidos no estudo da determinação do LOQ, precisão e exatidão do método estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 - ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA DEFINIR O LOQ DO MÉTODO, n=7.

ELEMENTO	Amostra Fortificada, ng L ⁻¹	RSD, %	Recuperação, %
Ce	10 ± 1	10	100
Dy	9,8 ± 0,5	5	98
Er	9,5 ± 0,7	7	95
Eu	9,7 ± 0,2	3	97
Gd	9,4 ± 0,3	3	94
Ho	8,7 ± 0,8	10	87
La	11 ± 0,4	4	110
Lu	9,6 ± 0,4	5	96
Nd	11 ± 0,1	10	110
Pr	10 ± 0,5	5	100
Sc	8,1 ± 0,3	4	81
Sm	11 ± 0,3	3	110
Tb	9,4 ± 0,5	6	94
Tm	9,8 ± 0,3	3	98
Y	9,6 ± 0,4	4	96
Yb	9,7 ± 0,3	4	97

NOTA: A amostra selecionada para esse estudo não apresentou concentrações dos elementos avaliados acima do LOD do método.

Os valores obtidos na avaliação da exatidão do método, em termos de porcentagem de recuperação dos ETR, foram na faixa de 81% a 113%, indicando aceitável exatidão e valores de desvios padrão relativos ficaram entre 3 e 10%, caracterizando adequada precisão (INMETRO, 2020). Desta forma, o LOQ foi definido em 10 ng L⁻¹.

A estratégia analítica desenvolvida nesse estudo para a investigação da eficiência da DLLME e determinação simultânea dos ETR em águas naturais, foi comparada com alguns protocolos analíticos reportados na literatura. A Tabela 10 apresenta as informações principais, para fins comparativos.

TABELA 10 - DADOS COMPARATIVOS ENTRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ETR EM ÁGUAS NATURAIS.

Análitos	Método ^a	Técnica Instrumental ^b	Agentes Complexantes	Amostra	LOD (ng L ⁻¹)	*LOQ (ng L ⁻¹) ¹	Fator de enriquecimento	Referência
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	DLLME	ICP-QMS	Ácido 2,6-piridindicarboxílico + Aliquat®336	Água subterrânea	0,05 - 0,6	0,5 - 6	93,8 - 101,8	Chandrasekaran <i>et al.</i> , 2012.
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	LL-DLLME	ICP-MS	Não utiliza	Água de rio Água de torneira Água do mar	0,68 - 26,6	7 - 266	2	Çelik <i>et al.</i> , 2015
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	LLE	ETV-ICP-MS	pivaloyltrifluoroacetone (PTA)	Água de rio Água de lago	0,20 - 0,91	2 - 9	7	Wu <i>et al.</i> , 2007
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	CPE	ICP OES	1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone	Água subterrânea Água de rio Material de referência	2,00 - 103	20 - 1030	9 - 14	Depoi <i>et al.</i> , 2012
La, Ce	LLE	ICP OES	N-fenil- (1,2-metanofulereo C60) Ácido 61-formo-hidroxiâmico	Água do mar	500	5000	0	Agrawal, 2004
Yb, Ho	US-ELLME	ICP-OES	1- (2-Piridilazo) -2-naftol	Água da torneira e rio agua	364 e 252	3640 e 2520	10	Sereshti <i>et al.</i> , 2014
La, Gd, Tb, Tm, Yb e Y	DLLME	ETV-ICP-MS	8-hidroxiquinolina	Amostras geológicas	0,08	0,8	323	Ramos e Borges, 2017

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	DLLME	ICP OES	8-hidroxiquinolina	Água subterrânea Água de torneira Água de rio Água de mar	1,00 - 142	10	10	Este trabalho
---	-------	---------	--------------------	--	---------------	----	----	---------------

FONTE: A autora.

LEGENDA: ^a Método: DLLME: microextração dispersiva líquido-líquido, LL-DLME: microextração dispersiva líquido-líquido sem ligante, CPE: extração no ponto nuvem, LLE: extração líquido-líquido, SFODME: microextração em gota orgânica solidificada, US-ELLME: microextração emulsiva líquido-líquido auxiliada por ultrassom, D-SPE: extração dispersiva em fase sólida.

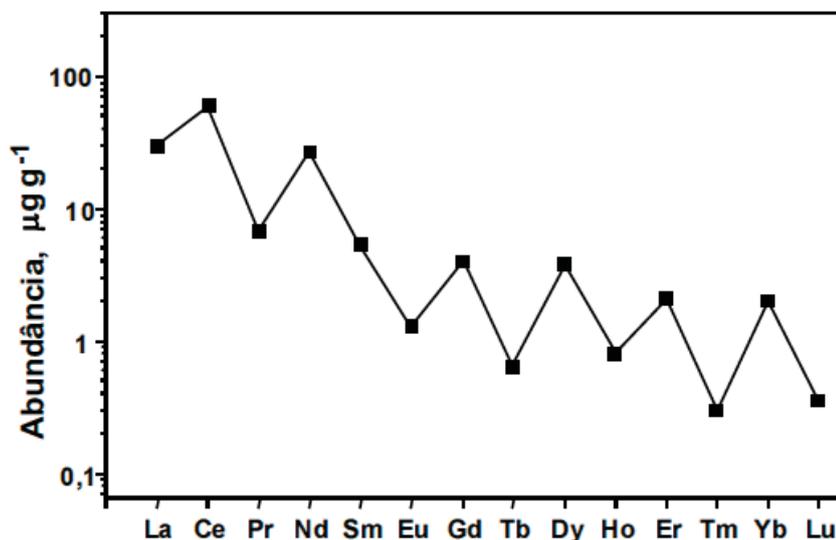
^b Técnica Instrumental: ICP-QMS: espectrometria de massa quadrupolar com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica, ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

4.2.2.3 Aplicação analítica

Após a avaliação dos parâmetros de desempenho: linearidade, faixa de trabalho, LOD e LOQ, o método foi aplicado em 20 amostras reais de águas naturais coletadas no Brasil e 25 amostras coletadas na Península Antártica. Das amostras coletadas no Brasil, 5 amostras são de águas subterrâneas, 1 de água de abastecimento público, 5 amostras de água de rio e 9 amostras de água de mar.

Em relação às amostras reais coletadas no Brasil, apenas uma única amostra apresentou concentração de cério quantificável em $3,0 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa amostra foi coletada na Praia do Farol, localizada na Ilha do Mel, litoral do estado do Paraná. A presença desse elemento pode ser de origem natural, uma vez que nas proximidades da região de coleta desta amostra não há fonte de emissão de poluentes conhecida. Em relação aos demais ETR, o cério é o mais abundante na crosta terrestre, como apresentado nas Figuras 1 e 18, o que pode explicar a presença desse elemento nessa amostra.

FIGURA 18 - ABUNDÂNCIA DOS LANTANÍDEOS NA CROSTA TERRESTRE, EXPRESSA EM $\mu\text{g g}^{-1}$



FONTE: Adaptado de KIM *et al.*, 2018.

O ambiente marinho acaba recebendo muitas espécies metálicas contaminantes, sejam provenientes de fontes naturais ou antropogênicas, uma vez que todos os cursos de rios desaguam no mar. Os dados sobre as concentrações dos ETR na água de mar são extremamente variáveis do ponto de vista espacial,

dificultando o estabelecimento das tendências globais. Geralmente as concentrações desses elementos aumentam com a profundidade e as variações na concentração também podem estar associadas às flutuações das marés, sendo que, em oceano aberto, são fortemente afetadas pela circulação oceânica, misturas de massas de água e ciclagem biogeoquímica (AMAKAWA *et al.*, 2019; CRONIN *et al.*, 2019; PIARULLI *et al.*, 2021).

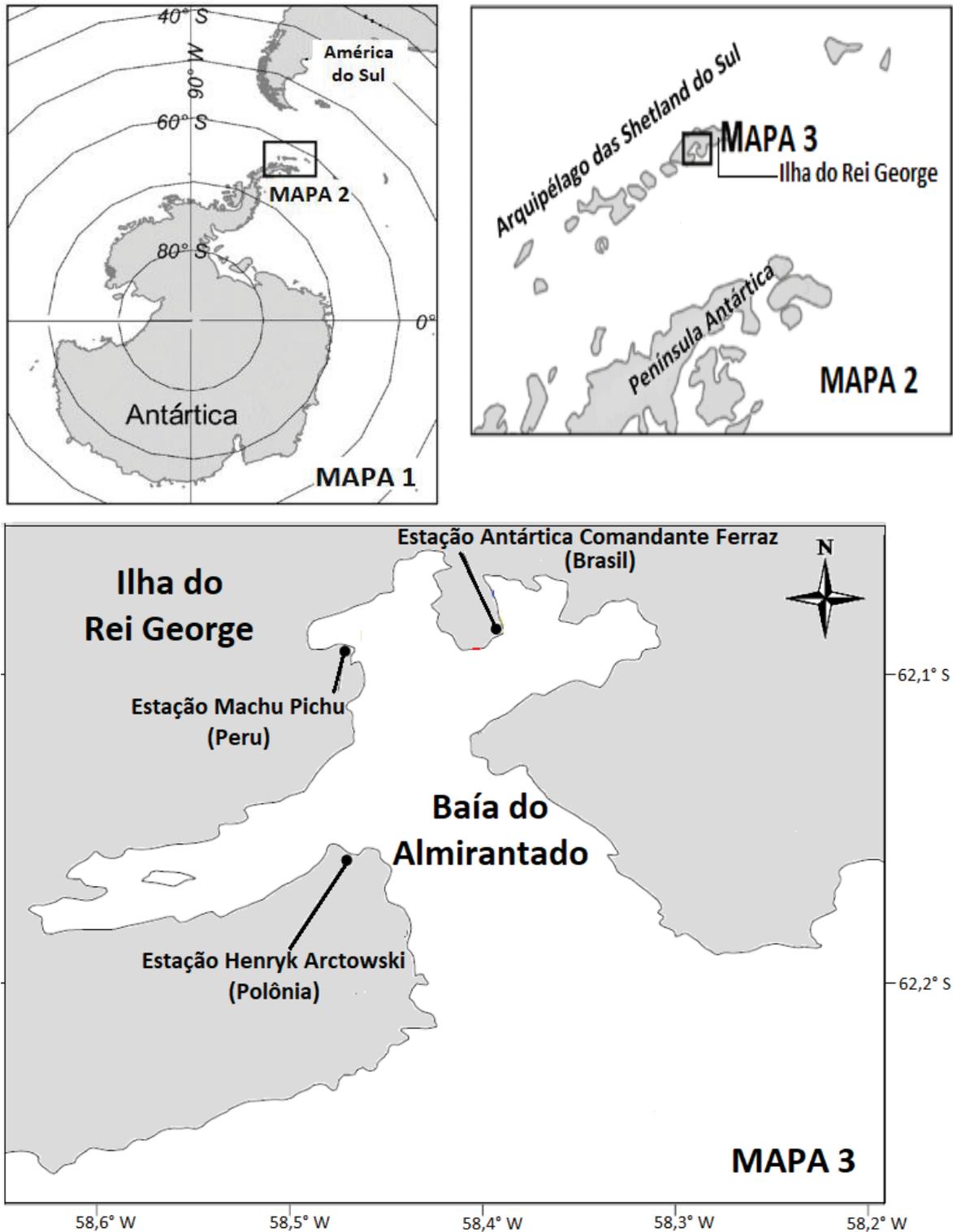
Em relação às amostras de água de mar provenientes da Península Antártica, todas apresentaram ETR abaixo do LOQ do método, sendo um indicativo de que a poluição não atingiu essa região.

A relevância em quantificar os ETR nas águas marinhas que banham a Península Antártica está na contribuição para a compreensão de como as transformações climáticas afetam o planeta, uma vez que as regiões polares possuem um sistema ecológico e criosférico sensível a pequenos aumentos na temperatura média anual. Esses sistemas respondem de forma dinâmica a mudanças ambientais ocorridas em escala local e global (MARTINS *et al.*, 2021; COOL ANTARCTICA, 2021).

Devido à posição geográfica, a Península Antártica, assim como as ilhas Shetland do Sul, apresentaram uma tendência de aquecimento ao longo do século XX. A temperatura média anual da região aumentou quase 3°C nos últimos 50 anos, cinco vezes a média global (HALENKA *et al.*, 2019; MIRANDA *et al.*, 2020; VEGA-GARCÍA *et al.*, 2021; WANDERLEY *et al.*, 2016; WOO *et al.*, 2019). Especificamente na Ilha do Rei George, localizada na costa norte da Península Antártica, pesquisadores evidenciaram que geleiras da Ilha estão diminuindo e este processo de retração está ligado diretamente com o aquecimento regional na Península Antártica nas últimas décadas (SIMÕES & BREMER, 1995; SIMÕES *et al.*, 1999; BRAUN & GOSSMANN, 2002; PARK *et al.*, 1998; RÜCKAMP *et al.*, 2011).

A Baía do Almirantado é a maior baía da Ilha do Rei George, possui cerca de 122 km², profundidade média de 200 m e comporta três principais estações de pesquisa científica operadas pela Polônia, com a Estação Henryk Arctowski, Peru, com a Estação Machu Pichu e Brasil, com a Estação de pesquisa comandante Ferraz (MARTINS *et al.*, 2021). A Figura 19 apresenta a localização geográfica da referida Baía.

FIGURA 19 - LOCALIZAÇÃO DA BAÍA DE ALMIRANTADO: ILHA DO REI GEORGE, PENÍNSULA ANTÁRTICA.



FONTE: Adaptado de MARTINS *et al.*, 2021.

LEGENDA: Mapa 1: Continente Antártico; Mapa 2: Arquipélago das Shetlands do Sul, onde contempla a maior ilha do conjunto, a Ilha do Rei George; Mapa 3: Baía do Almirantado e as Estações de Pesquisa do Brasil, Polônia e Peru.

O aumento da temperatura global, sentido meticulosamente nesta região, resulta na diminuição das áreas do gelo marinho e com o derretimento, metais-traço aprisionados são liberados nas águas superficiais, podendo impactar pontualmente o local. O ambiente antártico também está vulnerável à poluição através do transporte atmosférico e da circulação de correntes oceânicas, além de fontes locais como vulcões e estações de pesquisa (BARGAGLI, 2008; COSSA *et al.*, 2011; J. LI *et al.*, 2022; REINDL *et al.*, 2021).

Nesse contexto, embora a Antártica seja um ambiente inóspito à humanidade e, portanto, uma das áreas remanescentes mais preservadas do planeta, as atividades antropogênicas desenvolvidas em todo o mundo alteraram de forma progressiva a região nas últimas cinco décadas (STENNI *et al.*, 2017; J. LI *et al.*, 2022; MARTINS *et al.*, 2021).

Embora as amostras analisadas não apresentaram concentrações dos ETR acima do LOQ do método, é importante que o ambiente seja monitorado em relação à concentração dessas e outras espécies metálicas.

Processos relacionados às geleiras nas regiões polares do globo também foram identificados como fatores que influenciam as concentrações dos ETR dissolvidos na coluna d'água. Estudos indicam que o crescente derretimento do gelo na Antártica tem uma influência significativa no nível dos ETR que por sua vez pode ter um impacto significativo na biogeoquímica da água do mar costeira na Antártica (PIARULLI *et al.*, 2021; KIM *et al.*, 2015). Em relação às atividades antrópicas desenvolvidas em todo o mundo, estudos apontam que a região sofreu uma alteração do ponto de vista ambiental, nos últimos 50 anos. A nível local, o turismo, as atividades científicas e as ocupações de estações de pesquisa podem tornar a região suscetível a contaminações de espécies químicas diversas (MARTINS *et al.*, 2021).

5 CONCLUSÕES

Os estudos prévios na determinação dos ETR pela técnica de ICP OES, evidenciaram a necessidade de uma etapa de separação e pré-concentração das espécies metálicas de interesse em amostras de águas naturais na expectativa de alcançar limites de quantificação adequados. Para as amostras de água de mar, essa etapa de separação tendo em vista a minimização dos efeitos de matriz, é imprescindível.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram claramente que não há limitação em se usar a DLLME para posterior determinação por ICP OES. Mesmo com a utilização de solventes orgânicos e o equipamento operando nas condições usuais de laboratório, foi possível, através da avaliação dos parâmetros de mérito, conferir adequação à proposta inicial. Quando comparado a outras técnicas, o uso do ICP OES viabiliza a determinação simultânea de diferentes espécies metálicas, como os 16 ETR, otimizando o rendimento da amostra, tempo de análise, custo de análise, entre outros.

A DLLME apresentou resultados adequados e demonstrou ser uma técnica eficiente. A adição de um agente complexante no meio reacional garantiu, de forma quantitativa, que os ETR, complexados a uma molécula quelante, migrassem para a fase orgânica, resultando em adequada eficiência de extração. A utilização do surfactante possibilitou a formação de uma emulsão e, dessa forma, foi possível a introdução da amostra no ICP OES.

O pH e a concentração de 8-HQ são os fatores mais importantes na extração dos ETR por DLLME. A avaliação do pH do meio reacional tem forte influência na formação dos complexos de ETR, sendo uma etapa importante no processo, apresentando respostas analíticas adequadas. Os principais parâmetros de mérito avaliados demonstraram que a precisão e exatidão obtidas, assim como os valores dos LODs e LOQs são adequadas para a determinação dos ETR em águas de mar, permitindo obter resultados satisfatórios com confiabilidade analítica.

Os parâmetros de mérito foram adequados, viabilizando a aplicação do método para uma avaliação ambiental. O desenvolvimento de métodos analíticos, nos quais técnicas de preparo de amostras são valiosas para elucidar os problemas ambientais e de saúde de compostos não regulamentados, O protocolo analítico desenvolvido é simples, rápido, confiável, pouco dispendioso e com adequada exatidão e precisão, fatores que caracterizam o êxito do método proposto neste trabalho. Com um único método de extração e pré-concentração dos ETR foi possível quantificar, simultaneamente, as espécies de interesse por ICP OES.

A estratégia analítica desenvolvida é viável para ser aplicada na avaliação ambiental, no âmbito do monitoramento da inserção dos ETR nos compartimentos aquáticos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, A. N.; HALEY, B. A.; MCMANUS, J.; REIMERS, C. E. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 154, p. 186–200, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2015.01.010>
- ABDALLAH, M. H.; DIEMIASZONEK, R.; JAROSZ, J.; MERMET, J. M.; ROBIN, J. TRASSY, C. Etude Spectrometrique d'un plasma induit par haut frequence. **Analytica Chimica Acta**, v. 84, p. 271-282, 1976. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)82225-x](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)82225-x)
- ABDELNOUR, S. A.; ABD EL-HACK, M. E.; KHAFAGA, A. F.; NORELDIN, A. E.; ARIF, M.; CHAUDHRY, M. T.; LOSACCO, C.; ABDEEN, A.; ABDEL-DAIM, M. M. Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum. **Science of The Total Environment**, v. 672, p. 1021–1032, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.02.270>
- ABHILASH, A. A. Critical and Rare Earth Elements: Recovery from Secondary Resources. Editora: CRC Press. p. 391 (total), 2019.
- AGRAWAL, Y. K. Liquid–Liquid Extraction, Separation, Preconcentration, and ICP-AES Determination of Lanthanum and Cerium with *N*-Phenyl-(1,2-methanofullerene C₆₀)61-formohydroxamic Acid. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 12, n° 3, p. 545–570, 2004. <https://doi.org/10.1081/FST-200026937>
- ALEKSIEVA, L.; DASKALOVA, N.; VELICHKOV, S. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in 'pure' rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Part VI—Ytterbium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n° 8, p. 1339–1350, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00064-2)
- ALI, T.A., MOHAMED, G. G. Potentiometric determination of La(III) in polluted water samples using modified screen-printed electrode by self-assembled mercapto compound on silver nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 542–550, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.078>
- AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquid–liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n° 6, 745–761, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2011.11.005>
- AMAKAWA, H.; YU, T. L.; TAZOE, H.; OBATA, H.; GAMO, T.; SANO, Y.; SHEN, C. C.; SUZUKI, K. Neodymium concentration and isotopic composition distributions in the southwestern Indian Ocean and the Indian sector of the Southern Ocean. **Chemical Geology**, v. 511, p. 190–203, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.01.007>

- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; CASTRO, F. D.; PRASAD, S.; RTIMI, S. Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 36052-36074, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09630-2>
- AMORIM, A. M.; SODRÉ, F. F.; ROUSSEAU, T. C. C.; MAIA, P. D. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 27-34, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.055>
- AMORIM, J. A.; FERREIRA, A. L. O.; MENDONÇA, A. M. G. D.; BARROS NETO, J.; DA SILVA, A. B.; SANTOS, T. O.; LIMA, P. T. B.; NOGUEIRA, H. C. N.; MORAES, T. F. P.; SIQUEIRA, M. L. Mineral monazita, fonte de elementos terras raras, numa jazida importante da Paraíba. Desvendando a engenharia: Sua abrangência e multidisciplinaridade, v. 2: Ed. Científica Digital. Cap. 20, pág. 339-353, 2021. Disponível em <210805741.pdf (editoracientifica.com.br)> acesso em 20 abr. 2022.
- ARSLAN, Z.; OYMAK, T.; WHITE, J. Triethylamine-assisted $Mg(OH)_2$ 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. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.01.017>
- ASTM D 1141-98. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM International. Reapproved 2003.
- AYEDUN, H., AROWOLO, T. A., GBADEBO, A. M., & IDOWU, O. A. Evaluation of rare earth elements in groundwater of Lagos and Ogun States, Southwest Nigeria. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n° 3, p. 649–664, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9839-8>
- AWASTHI, A. K.; HASAN, M.; MISHRA, Y. K.; PANDEY, A. K.; TIWARY, B. N.; KUHAD, R. C.; GUPTA, V. K.; THAKUR, V. K. Environmentally sound system for E-waste: Biotechnological perspectives. **Current Research in Biotechnology**, v. 1, p. 58–64, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.CRBIOT.2019.10.002>
- BAIKA, L. M.; DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; GRASSI, M. T. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, and Se in mineral fertilizers using ultrasonic extraction and CVG-ICP OES. **Analytical Methods**, v. 8, n°47, p. 8362-8367, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6AY02687G>
- BALARAM, V. Rare Earth Elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n° 4, p. 1285–1303, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- BARGAGLI, R. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. **Science of The Total Environment**, v. 400, n° 1-3, p. 212–226, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.06.062>

- BAU, M.; KNAPPEB, A.; DULSKIC, P. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. **Geochemistry**, v. 66, p. 143–152, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>
- BENEDETTI, B.; BAGLIETTO, M.; MACKEOWN, H.; SCAPUZZI, C.; DI CARRO, M.; MAGI, E. An optimized processing method for polar organic chemical integrative samplers deployed in seawater: Toward a maximization of the analysis accuracy for trace emerging contaminants. **Journal of Chromatography A**, v. 1677, p. 463309, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2022.463309>
- BENTLIN, R.S.F.; POZEBON, D. Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21, n° 4, p. 627–634, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000400007>
- BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2012.12.037>
- BISPO, F. H. A.; DE MENEZES, M. D.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. DE S.; GONÇALVES, C. M.; DE CARVALHO, T. S.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117972, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.117972>
- BLAISE, C.; GAGNE, F.; HARWOOD, M.; QUINN, B.; HANANA, H. Ecotoxicity responses of the freshwater cnidarian *Hydra attenuata* to 11 rare earth elements. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.163, p. 486-491, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.033>
- BOBBA, S.; CARRARA, S.; HUISMAN, J.; METHIEUX, F. PAVEL, C. C. Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study, 2020. <https://doi.org/10.2873/58081>.
- BOUCHMILA, I.; BEJAOUI KEFI, B.; DJEBALI, K.; SOUISSI, R. Optimization and modeling of solid-phase extraction of rare earth elements with chert using design methodology. **Microchemical Journal**, v. 176, p. 107182, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2022.107182>
- BRASIL. Projeto de Lei n. 2.210/2021. Institui a Política Nacional de Fomento ao Desenvolvimento Tecnológico da Cadeia Produtiva dos Minerais Componentes dos Elementos Terras-Raras – PADT. Brasília, DF: Senado Federal, 2021. Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/148827>. Acesso em: 13 jul. 2022.
- BRAUN, M.; GOSSMANN, H. Glacial Changes in the Areas of Admiralty Bay and Potter Cove, King George Island, Maritime Antarctica. In: Beyer, L.; Bolter, M.

- (eds). *Geoecology of Antarctic Ice-Free Coastal Landscapes*. Ecological Studies, v. 154, p. 75-89, 2002. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56318-8_6
- BRUMOVSKÝ, M.; BEČANOVÁ, J.; SÁŇKA, O.; LØKEN, K. B.; BAHO, D. L.; SØRENSEN, K.; NIZZETTO, L. Line ferries and cargo ships for the monitoring of marine contaminants of emerging concern: Application along a Europe-Arctic transect. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127232, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127232>
- ÇELIK, I., KARA, D., KARADAŞ, C., FISHER, A., & HILL, S. J. A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters. **Talanta**, 134, 476–481, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2014.11.063>
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE (2013). *Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030*. Brasília. 2013. 254 p.; il, 24 cm. ISBN 978-85-60755-64-6.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v. 8, n° 5, p. 333–340, 2012. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>
- CHANDRASEKARAN, K.; KARUNASAGAR, D.; ARUNACHALAM, J. Dispersive liquid-liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from groundwater and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n° 6, p. 1024–1031, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2JA30066D>
- COBELO-GARCÍA, A.; FILELLA, M.; CROOT, P.; FRAZZOLI, C.; LAING, G. DU; OSPINA-ALVAREZ, N.; RAUCH, S.; SALAUN, P.; SCHÄFER, J.; ZIMMERMANN, S. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)-from environmental processes to human health threats. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 15188-15194, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5221-0>
- COOL ANTARCTICA. Antarctica and climate change the effects of global warming on Antarctica. Disponível em < Climate Change and its Effects on Antarctica (coolantarctica.com)> Acesso em 20 maio 22.
- COSSA, D., HEIMBÜRGER, L. E., LANNUZEL, D., RINTOUL, S. R., BUTLER, E. C. V., BOWIE, A. R., AVERTY, B., WATSON, R. J., REMENYI, T. Mercury in the Southern Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n° 14, 4037–4052, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2011.05.001>
- COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Editora: John Wiley & Sons, 280 p., 2006.
- CROCKET, K. C.; HILL, E.; ABELL, R. E.; JOHNSON, C.; GARY, S. F.; BRAND, T.; HATHORNE, E. C. Rare earth element distribution in the NE Atlantic: evidence for

- benthic sources, longevity of the seawater signal, and biogeochemical cycling. **Frontiers in Marine Science**, v. 5, n° 147, p. 1-22, 2018. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00147>
- CRONIN, T. M.; DARBY, D. A.; LÖWEMARK, L.; YE, L.; MÄRZ, C.; POLYAK, L.; YU, X.; ZHANG, W. Dynamics of Manganese and Cerium Enrichments in Arctic Ocean Sediments: A Case Study From the Alpha Ridge. **Frontiers in Earth Science**, v. 6, p. 1-18, 2019 <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00236>
- CUI, J.; ZHANG, Z.; BAI, W.; ZHANG, L.; HE, X.; MA, Y.; LIU, Y.; CHAI, Z. Effects of rare earth elements La and Yb on the morphological and functional development of zebrafish embryos. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n° 2, p. 209-213, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60755-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60755-9)
- DASKALOVA, N.; VELICHKOV, S.; SLAVOVA, P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Part III. Europium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n° 7, 733–768, 1996. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01472-3](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01472-3)
- DE LIMA, G. M.; BARBOSA, L. C. A.; FILGUEIRAS, C. A. L. Origens e consequências da tabela periódica, a mais concisa enciclopédia criada pelo ser humano. **Química Nova**, v. 42, n° 10, p. 1125-1145, 2019. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170436>
- DE SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n° 10, p. 1208-1224, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>
- DE SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From lighting to photoprotection: fundamentals and applications os rare Earth materials. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 26, n° 12, 2015. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150328>
- DEPOI, F. DOS S., BENTLIN, F. R. S., FERRÃO, M. F., & POZEBON, D. Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides. **Analytical Methods**, v. 4, n° 9, p. 2809-2814, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2AY25375E>
- DOS SANTOS, E. J. Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. 2007. 123 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2007.
- DOS SANTOS SOUZA, E. J.; MORA, C. Z.; ZULUAGA, B. H. A.; AMARAL, C. D. B. DO; GRASSI, M. T. Multi-elemental analysis of particulate matter PM2.5 and PM10 by ICP OES. **Talanta**, v. 221, p. 121457, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2020.121457>

- DU, X.; GRAEDEL, T. E. Uncovering the end uses of the rare earth elements. **Science of The Total Environment**, v. 461-462, p. 781–784, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.099>
- DUBÉ, M.; AUCLAIR, J.; HANANA, H.; TURCOTTE, P.; CAGNON, C.; GAGNÉ, F. Gene expression changes and toxicity of selected rare earth elements in rainbow trout juveniles. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 223, p. 88-95, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2019.05.009>
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal Chemical**, v. 35, p.1165-1176, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>
- EPA-1669; Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels, Environmental Protection Agency: Washington, 1996. Disponível em <Method 1669: Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels> Acesso em 25 nov. 21.
- EURACHEM GUIDE: The fitness for purpose of analytical methods – a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2a Ed. Disponível em <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf> Acesso em 04 jun. 2018.
- FATIBELLO FILHO, O. Introdução aos conceitos e cálculos da química analítica: 4. Equilíbrio de Complexação e Aplicações em Química Analítica. São Carlos: EdUFSCar, 2015.139 p.
- FAVRE-RÉGUILLON, A., DRAYE, M., LEBUZIT, G., THOMAS, S., FOOS, J., COTE, G., GUY, A. Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid–liquid extraction for lanthanides(III) separation. **Talanta**, v. 63, n° 3, 803–806, 2004. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2003.12.033>
- FAVRE-REGUILLON, A.; MURAT, D.; DRAYE, M. Study on the Cloud Point Extraction of Gd (III) with 8-Hydroxyquinoline, **Separation Science and Technology**, v. 46, p. 611-615, 2011. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.529097>
- FERRAT, M.; WEISS, D. J.; STREKOPYTOV, S.; DONG, S.; CHEN, H.; NAJORKA, J.; SUN, Y.; GUPTA, S.; TADA, R.; SINHA, R. Improved provenance tracing of Asian dust sources using rare earth elements and selected trace elements for palaeomonsoon studies on the eastern Tibetan Plateau. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n° 21, p. 6374–6399, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2011.08.025>
- FERNANDEZ, V. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. **Resources Policy**, v. 53, p. 26-45, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>
- 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**, v. 935, p. 1–29, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.05.052>
- FONTOURA, B. M.; CORA JOFRÉ, F.; WILLIAMS, T.; SAVIO, M.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis?. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 37, n° 5, p. 966-984, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1JA00375E>
- GONZALEZ, V.; VIGNATI, D. A. L.; LEYVAL, C.; GIAMBERINI, L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? **Environment International**, v. 71, p. 148–157, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>
- GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 636, p. 299–313, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.04.235>
- HALENKA, T.; NEWLANDS, N. K.; CANADA, A.-F.; COURVILLE, C. Z.; SIEGERT, M.; ATKINSON, A.; BANWELL, A.; BRANDON, M.; CONVEY, P.; DAVIES, B.; DOWNIE, R.; EDWARDS, T.; HUBBARD, B.; MARSHALL, G.; ROGELJ, J.; RUMBLE, J.; STROEVE, J.; VAUGHAN, D. The Antarctic Peninsula Under a 1.5 °C Global Warming Scenario. **Frontiers Environmental Science**, v. 7, p. 102, 2019. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00102>
- HASSANIEN, M. M., KENAWY, I. M. M., KHALIFA, M. E., & ELNAGAR, M. M. Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements. **Microchemical Journal**, v. 127, p. 125-132, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.014>
- HATJE, V.; BRULAND, K. W.; FLEGAL, A. R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 years record. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n° 8, p. 4159-4168, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
- HAXEL, G.B.; HEDRICK, J.B.; ORRIS, G. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology; United States Geological Survey: Reston, VA, USA, 2002.
- HENDRICK, J. B. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, n° 1-2, p. 609-618, 1995. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07134-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07134-9)
- HOLANDA, J. Terras raras e nióbio no Brasil: Minerais críticos e elementos essenciais para a transição energética. Instituto Brasileiro de Análises Sociais e Econômicas, 2021. Disponível em <Terras-raras-e-niobio_Julio-Holanda.pdf (ibase.br)> Acesso em 23 jun. 22.
- HUYEN VU, T.; SERRADJI, N.; SEYDOU, M.; BRÉMOND, É.; HA-DUONG, N. T. Electronic spectroscopic characterization of the formation of iron(III) metal complexes: The 8-HydroxyQuinoline as ligand case study. **Journal of Inorganic**

Biochemistry, v. 203, p. 110864, 2020.
<https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2019.110864>

INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de Métodos Analíticos. Revisão 9, 2020. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00581&num_documento=008> Acesso em fev. 2021.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. Disponível em < https://iupac.org/wp-content/uploads/2016/07/Red_Book_2005.pdf> Acesso em 20 jun. 18.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JEREZ, J.; ISAGUIRRE, A. C.; BAZÁN, C.; MARTINEZ, L. D.; CERUTTI, S. Determination of scandium in acid mine drainage by ICP-OES with flow injection on-line preconcentration using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Talanta**, v. 124, p. 89-94, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.028>

JOHANNESSON, K. J. Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Editora: Springer Science & Business Media, p. 297 (total), Mar 2006.

KAJIYA, T.; AIHARA, M.; HIRATA, S. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column preconcentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n°4, p. 543–550, 2004. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2003.12.019>

KALANTZAKOS, S. China and the Geopolitics of Rare Earths. Editora: Oxford University Press, p. 236 (total), 2018.

KAYASTH, S.; SWAIN, K. Role of analytical chemistry in environmental monitoring. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 262, p. 35-42, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000040851.34658.e2>

KHALIFA, M. M.; MORTADA, W. I.; EL-DEFRAWY, M. M.; AWAD, A. A. Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples. **Microchemical Journal**, v. 151, p. 104214, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104214>

KIM, I.; KIM, G.; CHOY, E. J. The significant inputs of trace elements and rare earth elements from melting glaciers in Antarctic coastal Waters. **Polar Research**, v. 34, p. 24289, 2015. <https://doi.org/10.3402/polar.v34.24289>

KIM, P.; ANDERKO, A.; NAVROTSKY, A. RIMAN, R. E. Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates: Review. **Minerals**, v. 8, n° 106, p. 1-24, 2018. [doi:10.3390/min8030106](https://doi.org/10.3390/min8030106)

- KLAVER, G.; VERHEUL, M.; BAKKER, I.; PATELET-GIRAUD, E.; NÉGREL. Anthropogenic rare earth element in rivers: gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine river and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). **Applied Geochemistry**, v. 47, p. 186-197, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.020>
- KOLIBARSKA, I.; VELICHKOV, S.; DASKALOVA, N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Part VII — Terbium, Dysprosium, Holmium and Thulium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n°5, p. 603–606, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2008.03.007>
- KOSTADINOVA, E.; ALEKSIEVA, L.; VELICHKOV, S.; DASKALOVA, N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in ‘pure’ rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part V — gadolinium and erbium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n°6, p. 689–729, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00171-3)
- KOUHAIL, Y.; ABDOU, M.; GIL-DÍAZ, T. Technology Critical Elements in groundwater resources - knowledge and gaps in the early 2020's. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 26, p. 100329, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2022.100329>
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostra para análise elementar. 2.ed. São Paulo: EditSBQ, 2019. 586 p.
- KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n°11, p. 1877–1885, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2011.06.011>
- KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impeding destruction the natural rare earth element distribution in rivers. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 362, p. 43-50, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>
- LE BAHERS, T.; ADAMO, C.; CIOFINI, I. Theoretical determination of the pKas of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid: A DFT based approach. **Chemical Physics Letters**, v. 472, p. 30-34, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.02.072>
- LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa, Edgar Blunger Ltda: São Paulo, 1999, cap. 29.
- LEME, F. O.; LIMA, L. C.; PAPAI, R.; AKIBA, N.; BATISTA, B. L.; GAUBEUR, I. A novel vortex-assisted dispersive liquid-phase microextraction procedure for

preconcentration of europium, gadolinium, lanthanum, neodymium, and ytterbium from water combined with ICP techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, p. 2000–2007, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8JA00252E>

LEONG, M.; FUH, M.; HUANG, S. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1335, p. 2-14, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.021>

LI, F.; GONG, A.; QIU, L.; ZHANG, W.; LI, J.; LIU, Y.; LIU, Y.; YUAN, H. Simultaneous determination of trace rare-earth elements in simulated water samples using ICP-OES with TODGA extraction/back-extraction. **Plos One**, v. 12, n° 9, p. 1-16, 2017. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185302>

LI, J.; ZHANG, D.; GAO, F.; SUN, C.; CAO, W.; JIANG, F. Occurrence and spatial distribution of trace metals in seawaters of the Drake Passage and Antarctic Peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 176, p. 113387, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2022.113387>

LI, Y.; HU, B. Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, ed. 1–3, p. 534–540, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.084>

LIU, Y.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Simultaneous speciation of inorganic arsenic, selenium and tellurium in environmental water samples by dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v. 142, p. 213–220, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2015.04.050>

MA, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; WANG, G.; CHEN, L.; ZHANG, M.; LIU, T.; LIU, X.; LU, C. Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example. **Food Control**, v. 59, p. 714–720, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2015.06.037>

MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; GHANNADI MARAGHEH, M. Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, p. 97-102, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-7220-1>

MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G. Ionic Liquids for Simultaneous Preconcentration of Some Lanthanoids Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Technique in Uranium Dioxide Powder. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n° 6, p. 1947–1951, 2009. <https://doi.org/10.1021/es8030566>

MANOUSI, N.; GOMEZ-GOMEZ, B.; MADRID, Y.; DELIYANNI, E. A.; ZACHARIADIS, G. A. Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene

- oxide and optimization with response surface methodology and central composite design. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104428, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104428>
- MARTÍNEZ, D.; TORREGROSA, D.; GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J. Coupling dispersive liquid-liquid microextraction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An oxymoron? **Talanta**, v. 176, p. 374–381, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2017.08.036>
- MARTINS, C. C.; DE ABREU-MOTA, M. A.; DO NASCIMENTO, M. G.; DAUNER, A. L. L.; LOURENÇO, R. A.; BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Sources and depositional changes of aliphatic hydrocarbons recorded in sedimentary cores from Admiralty Bay, South Shetland Archipelago, Antarctica during last decades. **Science of The Total Environment**, v. 795, p. 148881, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148881>
- MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B. ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 35-51, 2012. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.004>
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, nº1, p. 11-117, 2005.
- MAYFIELD, D. B.; FAIRBROTHER, A. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. **Chemosphere**, v. 120, p. 68–74, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.06.010>
- MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15–36, 2012. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2012.08.009>
- MIRANDA, V.; PINA, P.; HELENO, S.; VIEIRA, G.; MORA, C.; E.G.R. SCHAEFER, C. Monitoring recent changes of vegetation in Fildes Peninsula (King George Island, Antarctica) through satellite imagery guided by UAV surveys. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135295, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135295>
- MOLLER, P.; KNAPPE, A.; DULSKI, P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants. **Applied Geochemistry**, v. 41, p. 62-72, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.011>
- NAVARRO, M. S.; ULBRICH, H.H.G.J.; ANDRADE, S.; JANASI, V. A. Adaptation of ICP–OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p. 40-45, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00302-X)

- NOACK, C. W.; DZOMBAK, D. A.; KARAMALIDIS, A. K. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n° 8, p. 4317-4326, 2014. <https://doi.org/10.1021/es4053895>
- OLIVEIRA, A. A.; NÓBREGA, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; TREVIZAN, L. C. Avaliação de ICP OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha. **Química Nova**, v. 35, n°7, p. 1299–1305, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700004>
- OMODARA, L.; PITKÄÄHO, S.; TURPEINEN, E. M.; SAAVALAINEN, P.; ORAVISJÄRVI, K.; KEISKI, R. L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117573, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
- PASTORINO, P.; BRIZIO, P.; ABETE, M. C.; BERTOLI, M.; NOSER, A. G. O.; PIAZZA, G.; PREARO, M.; ELIA, A. C.; PIZZUL, E.; STEFANIA, E. Macrobenthic invertebrates as tracers of rare earth elements in freshwater watercourses. **Science of The Total Environment**, v. 698, p. 134282, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134282>
- PARK, B.-K.; CHANG, S.-K.; YOON, H. IL; CHUNG, H. Recent retreat of ice cliffs, King George Island, South Shetland Islands, Antarctic Peninsula. **Annals of Glaciology**, v. 27, p. 633–635, 1998. <https://doi.org/10.3189/1998AoG27-1-633-635>
- PELLEGRINO, A.; VASILUK, L.; HALE, B. Phytotoxicity effect concentrations (EC_x) for Ce, Nd and Eu added to soil relative to total and bioaccessible soil REE concentrations, and tissue REE accumulations. **Chemosphere**, v. 307, p. 135723, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135723>
- PENA-PEREIRA, F.; BENDICHO, C.; PAVLOVIĆ, D. M.; MARTÍN-ESTEBAN, A.; DÍAZ-ÁLVAREZ, M.; PAN, Y.; COOPER, J.; YANG, Z.; SAFARIK, I.; POSPIŠKOVÁ, K.; SEGUNDO, M. A.; PSILLAKIS, E. Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1158, p. 238108, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.040>
- PIARULLI, S.; HANSEN, B. H.; CIESIELSKI, T.; ZOCHER, A. L.; MALZAHN, A.; OLSVIK, P. A.; SONNE, C.; NORDTUG, T.; JENSSEN, B. M.; BOOTH, A. M.; FARKAS, J. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. **Environmental Pollution**, v. 291, p. 118230, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.118230>
- RAMOS, J. C.; BORGES, D. L. G. Simultaneous determination of six rare earth elements in geological and spent catalyst samples using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 1893–1904, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7JA00153C>

- RAMPRASAD, C.; GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; IZYAN WAN AZELEE, N.; UPAMALI RAJAPAKSHA, A.; NAUSHAD, M.; RANGABHASHIYAM, S. Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 442, p. 135992, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.135992>
- RANJBAR, L.; YAMINI, Y.; SALEH, A.; SEIDI, S.; FARAJI, M. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples. **Microchimica Acta**, v. 177, p. 119-127, 2012. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0757-2>
- REINDL, A. R.; SANIEWSKA, D.; GRAJEWSKA, A.; FALKOWSKA, L.; SANIEWSKI, M. Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 141947, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141947>
- RESOLUÇÃO NORMATIVA N°2, 2021. Definição da relação de minerais estratégicos para o País. Disponível em <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-2-de-18-de-junho-de-2021-327352416> Acesso em 20 dez. 2021.
- RÜCKAMP, M.; BRAUN, M.; SUCKRO, S.; BLINDOW, N. Observed glacial changes on the King George Island ice cap, Antarctica, in the last decade. **Global and Planetary Change**, v. 79, ed. 1–2, p. 99–109, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.GLOPLACHA.2011.06.009>
- SÁ, Í. P.; ALMEIDA, O. N.; LIMA, D. D. C.; DA SILVA, E. G. P.; SANTOS, L. N.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G.; GONZALEZ, M. H.; AMORIM, F. A. C. Determination of lanthanide and actinide elements by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry applying DLLME preconcentration and dried spot. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 182, p. 106253, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106253>
- SAJID, M.; ALHOOSHAN, K. Dispersive liquid-liquid microextraction based binary extraction techniques prior to chromatographic analysis: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 167-182, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.016>
- SAJID, M.; ASIF, M.; IHSANULLAH, I. Dispersive liquid–liquid microextraction of multi-elements in seawater followed by inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis and evaluation of its greenness. **Microchemical Journal**, v. 169, p. 106565, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.106565>
- SCHMIDT, K.; BAU, M.; MERSCHELN, G.; TEPE, N. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. **Science of The Total Environment**, v. 687, p. 1401-1408, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.075>

- SERESHTI, H.; KHOJEH, V.; SAMADI, S. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta**, v. 83, n°3, p. 885–890, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2010.10.052>
- SERESHTI, H.; KERMANI, M.; KARIMI, M.; SAMADI, S. Optimized Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction Followed by ICP-OES for Simultaneous Determination of Ytterbium and Holmium in Natural Water. **Clean: Soil, Air, Water**, v. 42, n°8, p. 1089–1097, 2014. <https://doi.org/10.1002/clen.201200473>
- SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUZA FILHO, P. C. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n° 1, p. 242-264, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150012>
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Tradução da 3.ed. São Paulo: Bookmam, 2004. 809 p.
- SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ALVAREZ, A. M.; ARAÚJO, P. R. M. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 90–96, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.11.031>
- SILVA, G. A.; PETTER, C. O.; ALBUQUERQUE, N. R. Factors and competitiveness analysis in rare earth mining, new methodology: case study from Brazil. **Heliyon**, v. 4, n° 3, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00570>
- SILVA, J. S. A.; MARANHÃO, T. DE A.; DE OLIVEIRA, F. J. S.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Determination of Rare Earth Elements in Spent Catalyst Samples from Oil Refinery by Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n°6, p. 1062–1070, 2014. <https://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140079>
- SIMÕES J.C., BREMER U.F. Investigations of King George Island ice cover using ERS-1/SAR and SPOT imagery. *Revista SELPER*, 11, 1-2: 56-60, 1995.
- SIMÕES J.C., BREMER U.F. AQUINO F.E., FERRON F.E. Morphology and variations of glacial drainage basins in King George Island icefield, Antarctica. *Annals of Glaciology*, 29: 220-224, 1999.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2018.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006.1026 p.
- SONG, H.; SHIN, W-J.; RYU, J-S.; SHIN, H. S.; CHUNG, H.; LEE, K-S. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea.

Chemosphere, v. 172, p. 155-165, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>

SQUADRONE, S.; BRIZIO, P.; STELLA, C.; MANTIA, M.; BATTUELLO, M.; NURRA, N.; SARTOR, R. M.; ORUSA, R.; ROBERTO, S.; BRUSA, F.; MOGLIOTTI, P.; GARRONE, A.; ABETE, M. C. Rare Earth Elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. **Science of The Total Environment**, v. 660, p. 1383–1391, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.112>

SOUZA, E. J. DOS S.; AMARAL, C. D. B. DO; NAGATA, N.; GRASSI, M. T. Cloud point extractors for simultaneous determination of Pd and Pt in water samples by ICP OES with multivariate optimisation. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104309, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104309>

STARY J., ZOLOTOV, Y. A.; PETRUKHIN, O. M. Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution: Part B: Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Systems. Critical evaluation of equilibrium constants involving 8-hydroxyquinoline and its metal chelates. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Chemical data series**, n°24, Pergamon Press, Oxford, 1979.

STENNI, B., CURRAN, M. A. J., ABRAM, N. J., ORSI, A., GOURSAUD, S., MASSON-DELMOTTE, V., NEUKOM, R., GOOSSE, H., DIVINE, D., VAN OMMEN, T., STEIG, E. J., DIXON, D. A., THOMAS, E. R., BERTLER, N. A. N., ISAKSSON, E., EKAYKIN, A., WERNER, M., FREZZOTTI, M. Antarctic climate variability on regional and continental scales over the last 2000 years, **Climate of the Past**, 13, 1609–1634, 2017. <https://doi.org/10.5194/cp-13-1609-2017>

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n°7, p. 749-776, 2015.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900240>

TEPE, N.; ROMERO, M.; BAU, M. High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. **Applied Geochemistry**, v. 45, p. 191–197, 2014.
<https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2014.04.006>

TREVELIN, A. M.; MAROTTO, R. E. S.; DE CASTRO, E. V. R.; BRANDÃO, G. P.; CASSELLA, R. J.; CARNEIRO, M. T. W. D. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 338–343, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2015.09.014>

U.S. EPA, 2012. Guidelines for Water Reuse. Disponível em: <
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-08/documents/2012-guidelines-water-reuse.pdf>> Acesso em 26 jan. 2022.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries. Reston: U.S. Geological Survey, Jan. 2021. Disponível em:

<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-rare-earths.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2022.

- VEGA-GARCÍA, S.; SÁNCHEZ-GARCÍA, L.; PRIETO-BALLESTEROS, O.; CARRIZO, D. Molecular and isotopic biogeochemistry on recently-formed soils on King George Island (Maritime Antarctica) after glacier retreat upon warming climate. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142662, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142662>
- VELICHKOV, S.; DASKALOVA, N.; SLAVOVA, P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry—II: Praseodymium and samarium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 48, n°14, p. E1743–E1789, 1993. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(93\)80161-M](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80161-M)
- VELICHKOV, S.; KOSTADINOV, E.; DASKALOVA, N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part IV. Lutetium and yttrium. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n°14, p. 1863–1888, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00199-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00199-2)
- VOGEL, A. Química Analítica Quantitativa, 5ª Edição, Editora Guanabara Koogan, 1992.
- VONCKEN, J. H. L. The Rare Earth Elements: An Introduction. Editora: Springer, p. 127 (total), Dez 2015.
- WANDERLEY, H. S.; JUSTINO, F. B.; SEDIYAMA, G. C. Tendência da Temperatura e Precipitação na Península Antártica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, n°2, p. 114–121, 2016. <https://doi.org/10.1590/0102-778631220140146>
- WOO, K. S.; KIM, J. K.; LEE, J. IL; LIM, H. S.; YOO, K. C.; SUMMERHAYES, C. P.; AHN, I. Y.; KANG, S. H.; KIL, Y. Glacial melting pulses in the Antarctica: Evidence for different responses to regional effects of global warming recorded in Antarctic bivalve shell (*Laternula elliptica*). **Journal of Marine Systems**, v. 197, p. 103179, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2019.05.005>
- WU, S.; HE, M.; HU, B.; JIANG, Z. Determination of trace rare earth elements in natural water by electrothermal vaporization ICP-MS with pivaloyltrifluoroacetone as chemical modifier. **Microchimica Acta**, v. 159, p. 269–275, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0764-5>
- WYSOCKA, I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. **Talanta**, v. 221, p. 121636, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2020.121636>
- WYSOCKA, I.; VASSILEVA, E. Method validation for high resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry determination of the emerging contaminants in the open ocean: Rare earth elements as a case study.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 128, p. 1–10, 2017.
<https://doi.org/10.1016/J.SAB.2016.12.004>

YANG, D.; GAO, S.; HONG J.; YE, L.; MA, X.; QI, C.; LI, X. Life cycle assessment of rare earths recovery from waste fluorescent powders - A case study in China. **Waste Management**, v. 99, p. 60-70, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.038>

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373-2390, 2011.
<https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>

ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; GRZEŚKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n°9, p. 1382–1399, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2011.04.014>

ZHAO, Y.; LIANG, J.; MENG, H.; YIN, Y.; ZHEN, H.; ZHENG, X.; SHI, H.; WU, X.; ZU, Y.; WANG, B.; FAN, L.; ZHANG, K. Rare earth elements lanthanum and praseodymium adversely affect neural and cardiovascular development in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Science and Technology**, v. 55, n° 2, p. 1155-1166, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06632>

ZHU, Y. Determination of rare earth elements in seawater samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry after coprecipitation with magnesium hydroxide. **Talanta**, v. 209, p. 120536, 2020.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.120536>

ZHU, Y.; UMEMURA, T.; HARAGUCHI, H.; INAGAKI, K.; CHIBA, K. Determination of REEs in seawater by ICP-MS after on-line preconcentration using a syringe-driven chelating column. **Talanta**, v. 78, n° 3, p. 891–895, 2009.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2008.12.072>

ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI, S.; LIU, D.; WANG, K.; XIAO, P.; YU, L.; JIANG, Y.; SONG, J.; ZHOU, J.; WANG, L.; CHU, Z.; ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI, S.; LIU, D.; WANG, K.; XIAO, P.; YU, L.; CHU, Z. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 578–582, 2017.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.11.023>