

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

## **Tese de Doutorado**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS POR  
TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**Doutoranda: Fabrina Régia Stumm Bentlin**

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dirce Pozebon**

Porto Alegre, março de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FABRINA RÉGIA STUMM BENTLIN

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS POR TÉCNICAS DE  
ESPECTROMETRIA ATÔMICA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**


Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dirce Pozebon  
Orientador

Porto Alegre, março 2012.

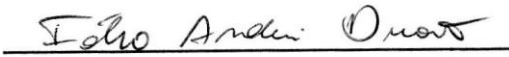
A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2008 e março de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Dirce Pozebon. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**



---

Prof. Dr. Edson Irineu Müller, UFSM



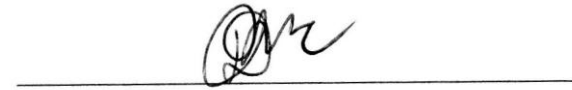
---

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte, FURG



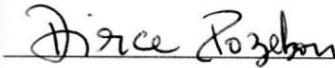
---

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão, UFRGS



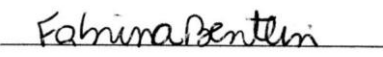
---

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes, UFRGS



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dirce Pozebon  
Orientadora



---

Fabrina Régia Stumm Bentlin  
Doutoranda

“A ciência nos traz conhecimento; a  
vida, sabedoria”.

Will Durant.

Dedico esta conquista à minha  
família, em especial à minha mãe  
Ruth, um exemplo de mulher,  
que move montanhas pelo bem  
de seus filhos, pelo que fez, faz e  
fará por mim.

## AGRADECIMENTOS

Agradecer é uma das coisas mais belas que o ser humano pode fazer, é reconhecer que ninguém cresce na vida sozinho; sempre é preciso um olhar de apoio, uma palavra de incentivo, um gesto de compreensão, uma atitude de amor. Por isso agradeço:

À Professora Dr<sup>a</sup> Dirce Pozebon pela orientação dedicada, pelo constante aprendizado, pela oportunidade, incentivo, confiança, exemplo profissional e grande amizade.

À minha família, especialmente meus pais, meus irmãos e minha cunhada pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

À grande amiga Fernanda dos Santos Depoi, companheira incansável durante a realização desse trabalho, pelas palavras sempre cheias de otimismo e acalmando nos momentos difíceis. Obrigada pela atenção, carinho e amizade que você sempre teve comigo.

Aos colegas do laboratório D-217, pela ótima convivência, amizade e cooperação, por toda ajuda e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos alunos do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais do (LAQIA) - Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria-UFSM pela ajuda, paciência e todo conhecimento compartilhado.

Ao Professor Dr. Érico Marlon de Moraes Flores e ao Professor Dr. Valderi Luiz Dressler por disponibilizar equipamentos e reagentes, pela paciência, ajuda e apoio.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Leliz Ticoná Arenas, ao Professor Dr. Edson Irineu Müller e ao Professor Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela participação no exame de qualificação e sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos Professores Dr. Edson Irineu Müller, Dr Fábio Andrei Duarte, Dr. Marco Flôres Ferrão e Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela participação da banca examinadora e valiosas sugestões.

À todos os amigos que me apoiaram e disponibilizaram algumas amostras de vinho tinto.

Enfim, a todos que compartilharam deste ideal, agradeço esta vitória, com a mais profunda gratidão e respeito.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO**

### **TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS**

1. BENTLIN, Fabrina R. S.; SANTOS, Clarissa M. M.; FLORES, Erico M. M.; POZEBON, Dirce; Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de lantanídeos em vinho tinto e identificação do país de origem. **16° Encontro Nacional de Química Analítica 2011, Campos do Jordão.**

2. BENTLIN, Fabrina R. S.; DRESSLER, Valderi L.; POZEBON, Dirce; PULGATI, Fernando; Elemental analysis of wines from south america and their classification according to country. **4th International IUPAC Symposium for Trace Elements in Food (TEF-4), 2011, Aberdeen, Escócia.**

3. BENTLIN, Fabrina R. S.; POZEBON, Dirce; DRESSLER, Valderi L.; PULGATI, Fernando; Identification of the provenance of wines from South America through the profile of elements concentration. **Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2010, Fort Myers, EUA.**

4. BENTLIN, Fabrina R. S.; DEPOI, Fernanda S.; POZEBON, Dirce; Metodologia para determinação de lantanídeos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **15° Encontro Nacional de Química Analítica, 2009, Salvador.**

5. BENTLIN, Fabrina R. S.; DEPOI, Fernanda S.; POZEBON, Dirce; Methodology for lanthanides determination using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **10<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2008, Salvador.**

### **Trabalho premiado em evento**

BENTLIN, Fabrina R. S.; SANTOS, Clarissa M. M.; FLORES, Erico M. M.; POZEBON, Dirce; Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de lantanídeos em vinho tinto e identificação do país de origem. **16° Encontro Nacional de Química Analítica 2011, Campos do Jordão.** Este trabalho recebeu um dos 4 prêmios de melhor pôster.

## ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. BENTLIN, Fabrina R. S.; SANTOS, Clarissa M. M.; FLORES, Érico M. M.; POZEBON, Dirce. Lanthanides determination in red wine using ultrasound assisted extraction, flow injection, aerosol desolvation and ICP-MS. *Analytical Chimica Acta* **2012**, 710, 33.
2. BENTLIN, Fabrina R. S., POZEBON, Dirce. Methodology for direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 626.

## DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO

1. SCHEFFER, Guilherme L.; MOMBACH, Adriana; DEPOI, Fernanda S.; BENTLIN, Fabrina R. S.; POZEBON, Dirce. Determination of elements constituents of button cells. *Brazilian Journal Analytical Chemistry* **2012**, 5, 251.
2. BENTLIN, Fabrina R. S., PULGATI, Fernando, DRESSLER, Valderi L.; POZEBON, Dirce; Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011** 22, 1327.
3. DRESSLER, Valderi L.; SANTOS, Clarissa M. M.; ANTES, Fabiane G.; BENTLIN, Fabrina R. S.; POZEBON, Dirce, FLORES, Érico M. M.; Total mercury, inorganic mercury and methylmercury determination in red wine. *Food Analytical Methods* **2011** DOI 10.1007/s12161-011-9273-6
4. DEPOI, Fernanda S.; BENTLIN, Fabrina R. S., POZEBON, Dirce; Methodology for Hg determination in honey using cloud point extraction and cold vapour-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical Methods* **2010**, 2, 180.



## Sumário

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xiv
Lista de Abreviaturas .....	xvii
Resumo .....	xix
Abstract.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 OS LANTANÍDEOS E SUAS PROPRIEDADES .....	4
2.2 DETERMINAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE LANTANÍDEOS... ..	9
2.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS .....	14
3. OBJETIVOS .....	27
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	28
4.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	28
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	31
4.3 AMOSTRAS .....	32
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1 DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS POR ICP OES .....	37
5.1.1 Materiais ambientais e geológicos.....	37
5.1.2 Pilhas .....	47
5.1.3 Água do mar .....	51
5.2 DETERMINAÇÕES POR ICP-MS .....	59
5.2.1 Otimização dos parâmetros instrumentais .....	59
5.2.2 Separação da matriz/pré-concentração do analito .....	62
5.2.3 Determinação de lantanídeos em vinho.....	73
5.3.4 Comparação entre as abundâncias dos lantanídeos na crosta terrestre e as concentrações encontradas nas amostras analisadas. ....	87
6. CONCLUSÕES .....	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91
ANEXOS .....	98

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Reservas mundiais de lantanídeos, ítrio e escândio em milhões de toneladas. 2
- Figura 2.** Produção e demanda mundial de lantanídeos, ítrio e escândio em toneladas. . 2
- Figura 3.** Estrutura das texapirinas de Gd e Lu. .... 8
- Figura 4.** Nebulizador pneumático e câmara de nebulização acoplados a um sistema com dessolvatação para a introdução de amostras no ICP. Adaptado da referência 41. 11
- Figura 5.** Técnicas espectroscópicas utilizadas para a determinação de lantanídeos em diferentes matrizes. .... 14
- Figura 6.** Abundância dos lantanídeos na crosta terrestre, expressa em  $\mu\text{g g}^{-1}$ . .... 17
- Figura 7.** Arranjo do sistema utilizado para determinação dos lantanídeos no vinho e diagrama do sistema FI; (a) posição de enchimento da alça de amostragem L; (b) posição de injeção da amostra no fluxo; IC: injetor-comutador; A: amostra; C: carreador ( $\text{H}_2\text{O}$ ); L: alça de amostragem (10 cm) R: resíduo. .... 31
- Figura 8.** Esquema dos procedimentos, métodos e técnicas empregadas para a determinação dos lantanídeos. NEB: nebulização pneumática; US: nebulização ultrassônica; DES: nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol. .... 36
- Figura 9.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma nas determinações de lantanídeos em cinza de carvão certificada (NIST 1633b); vazão da amostra: 0,75; 2,5 e 0,65  $\text{mL min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vazão do gás de nebulização: 0,65; 0,70 e 0,60  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vista de observação do plasma: axial. As barras de erro representam o desvio padrão de três replicatas da amostra. .... 41
- Figura 10.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma e vazão do gás de nebulização na razão  $\text{Mg(II)/Mg(I)}$  para os diferentes nebulizadores. Condições: vazão do gás de nebulização: 0,65; 0,70 e 0,60  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente em (a); potência de radiofrequência: 1500 W em (b). .... 43
- Figura 11.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma, nas determinações de lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4). A água do mar foi diluída 200 vezes com  $\text{HNO}_3$  0,7  $\text{mol L}^{-1}$  e adicionada dos analitos de modo a se obter

10  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos mesmos; vazão da amostra: 0,75; 2,5 e 0,65  $\text{mL min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vazão do gás de nebulização: 0,65; 0,70; 0,60  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vista de observação do plasma: axial. As barras de erro representam o desvio padrão de três replicatas da amostra. Uma nova curva de calibração foi obtida para cada potência aplicada. .... 52

**Figura 12.** Estrutura molecular do 2-TTA. .... 53

**Figura 13.** Influências do pH da solução e da concentração do complexante (2-TTA) na pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE e determinação por ICP OES utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para introdução da fase rica no ICP. Uma solução contendo 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La, Nd, Gd, Ho e Yb foi usada. Condições: Triton X-114 0,10% (m/v), 2-TTA 0,001  $\text{mol L}^{-1}$  e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  0,14  $\text{mol L}^{-1}$  e 100  $\mu\text{L}$  de metanol à fase rica em (a); pH: 5, Triton X-114 0,10% (m/v) e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  0,14  $\text{mol L}^{-1}$  e 100  $\mu\text{L}$  de metanol à 300  $\mu\text{L}$  da fase rica em (b). .... 55

**Figura 14.** Influência da concentração do Triton X-114 na pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE e determinação por ICP OES, utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para introdução da fase rica no ICP. Uma solução contendo 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La, Nd, Gd, Ho e Yb foi usada. Condições: pH 5, 2-TTA 0,001  $\text{mol L}^{-1}$  e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  0,14  $\text{mol L}^{-1}$  e 100  $\mu\text{L}$  de metanol à 300  $\mu\text{L}$  da fase rica. .... 56

**Figura 15.** Efeito da vazão do gás de nebulização na formação de óxido de La para os diferentes nebulizadores. Potência de radiofrequência 1200 W; concentração da solução: 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La ( $\text{M}^+$  e  $\text{MO}^+$  representam a intensidade de sinal de  $^{139}\text{La}^+$  e  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ , respectivamente). As barras de erro representam o desvio padrão de três medidas; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol. .... 60

**Figura 16.** Efeito da potência de radiofrequência na formação de óxido de La para os diferentes nebulizadores. Vazão do gás de nebulização: 1,0; 1,0 e 1,1  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, pneumático com dessolvatação do aerossol e ultrassônico, respectivamente; concentração da solução: 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La ( $\text{M}^+$  e  $\text{MO}^+$  representam a intensidade de sinal de  $^{139}\text{La}^+$  e  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ , respectivamente). As barras de

erro representam o desvio padrão de três medidas; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.....	60
<b>Figura 17.</b> Influência da matriz na intensidade do sinal dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4) diluída 200 vezes, para os diferentes nebulizadores; vazão do gás de nebulização: 1,0; 1,1; 1,0 L min <sup>-1</sup> para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; potência de radiofrequência: 1200 W. A água do mar diluída foi adicionada dos analitos de modo a se obter 1,0 µg L <sup>-1</sup> dos mesmos.....	62
<b>Figura 18.</b> Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina (8-HQ). .....	63
<b>Figura 19.</b> Reação de complexação dos lantanídeos com 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada.....	64
<b>Figura 20.</b> Efeito do pH na eficiência de pré-concentração de lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra: 3 mL; volume de eluente: 1 mL; concentração de eluente: HNO <sub>3</sub> 0,7 mol L <sup>-1</sup> ; vazão de amostra: 1,5 mL min <sup>-1</sup> ; vazão de eluente: 1 mL min <sup>-1</sup> ; concentração dos lantanídeos: 100 ηg L <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 21.</b> Efeito da concentração de HNO <sub>3</sub> na eluição de lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra: 3 mL; volume de eluente: 1 mL; vazão da amostra: 1,5 mL min <sup>-1</sup> ; vazão de eluente: 1 mL min <sup>-1</sup> ; concentração dos lantanídeos: 100 ηg L <sup>-1</sup> ; pH da amostra: 5,0. ....	66
<b>Figura 22.</b> Efeito da vazão da amostra na eficiência de pré-concentração dos lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra; 3 mL; volume de eluente: 1 mL; eluente: HNO <sub>3</sub> 1,4 mol L <sup>-1</sup> ; vazão do eluente: 1 mL min <sup>-1</sup> ; concentração dos lantanídeos: 100 ηg L <sup>-1</sup> ; pH da amostra: 5,0. ....	67
<b>Figura 23.</b> Influência do tempo de sonicação nas concentrações dos lantanídeos encontradas em diferentes tipos de vinho tinto ( <i>Carbenet Sauvignon, Merlot e Tannat</i> ) e vinho branco ( <i>Chardonnay</i> ). As barras não mostradas referem-se a valores abaixo do limite de detecção. ....	75
<b>Figura 24.</b> Dendrograma das concentrações dos lantanídeos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico, das amostras de vinho tinto (31 amostras procedentes de países da América do Sul). ....	83

<b>Figura 25.</b> Dendrograma das concentrações dos lantanídeos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico, das amostras de vinho tinto (24 amostras procedentes de países da América do Sul). .....	84
<b>Figura 26.</b> Gráfico de dispersão das funções discriminantes 1 e 2 em relação aos países de origem (24 vinhos tinto). .....	86
<b>Figura 27.</b> Normalização das concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras analisadas para os valores condriticos de McDonough. Sedimento de rio (BCR-320), sedimento do Tibet (NCS DC 70319), cinza de carvão (NIST 1633b) e fluorita em (a); água do mar (NASS-5 e CASS-4), água de rio, água de poço e vinho tinto em (b). .....	88

## Lista de Tabelas

<b>Tabela I.</b> Composição percentual de lantanídeos, ítrio e tório dos principais minerais ..	5
<b>Tabela II.</b> Configurações eletrônicas e estados de oxidação dos lantanídeos. ....	6
<b>Tabela III.</b> Possíveis interferentes na determinação de lantanídeos por ICP-MS. ....	10
<b>Tabela IV.</b> Valores condriticos (McLennan <sup>98</sup> , Boynton <sup>99</sup> e McDonough <sup>100</sup> ) e sedimentares (NASC e PAAS) <sup>98</sup> utilizados para a normalização das concentrações dos lantanídeos, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ . ....	18
<b>Tabela V.</b> Métodos e técnicas utilizados para a determinação de lantanídeos, desde 1995. ....	20
<b>Tabela VI.</b> Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas determinações de lantanídeos por ICP OES e ICP-MS. ....	30
<b>Tabela VII.</b> Linhas espectrais selecionadas para a determinação dos lantanídeos por ICP OES e respectivos limites de detecção (em $\mu\text{g L}^{-1}$ ), em função da vista de observação do plasma e tipo de nebulizador. ....	38
<b>Tabela VIII.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). As amostras foram decompostas segundo o procedimento 1 (seção 4.4). ....	44
<b>Tabela IX.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras de cinza de carvão provenientes de minas localizadas em Candiota no RS, Capivari de Baixo em SC e Figueira no PR, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). As amostras foram decompostas segundo o procedimento 1 (seção 4.4). ....	45
<b>Tabela X.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas em fluorita, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). Os procedimentos 1, 2 e 3 são descritos na seção 4.4. ....	46
<b>Tabela XI.</b> Classificação e composição das pilhas do tipo NiMH. ....	47
<b>Tabela XII.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas em pilha do tipo NiMH, determinadas por ICP OES. Um nebulizador GemCone <sup>®</sup> acoplado à câmara ciclônica foi utilizado para introduzir a solução da amostra no plasma. Procedimento A: decomposição com água-régia em sistema aberto sem etapa prévia de calcinação;	

procedimento B: decomposição com água-régia em sistema aberto com etapa prévia de calcinação; procedimento C: decomposição com água-régia em bloco digestor com etapa prévia de calcinação; procedimento D: fusão alcalina. ....	49
<b>Tabela XIII.</b> Concentrações de lantanídeos encontradas em amostras de pilha NiMH do tipo AB <sub>5</sub> , expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$ , determinadas por ICP OES. Um nebulizador GemCone® acoplado à câmara ciclônica foi utilizado para introduzir a solução da amostra no plasma. As amostras foram decompostas mediante o procedimento A (decomposição com água-régia em sistema aberto). ....	50
<b>Tabela XIV.</b> Parâmetros de mérito do método de pré-concentração mediante CPE para a determinação de lantanídeos por ICP OES, utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol; LD: limite de detecção e FE: fator de enriquecimento. ....	57
<b>Tabela XV.</b> Recuperação dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4) e em água de rio, utilizando-se CPE, ICP OES e nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). ....	58
<b>Tabela XVI.</b> Limites de detecção (em $\eta\text{g L}^{-1}$ ) dos lantanídeos para ICP-MS, em função do tipo de nebulizador; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol. ....	61
<b>Tabela XVII.</b> Parâmetros de mérito do método de pré-concentração de lantanídeos, utilizando minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada para a determinação dos mesmos por ICP-MS; LD: limite de detecção e FE: fator de enriquecimento. ....	68
<b>Tabela XVIII.</b> Condições utilizadas para a pré-concentração dos lantanídeos, em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada. ....	69
<b>Tabela XIX.</b> Determinação dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4), utilizando-se minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada para a pré-concentração dos lantanídeos. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). ....	70
<b>Tabela XX.</b> Concentração dos lantanídeos encontrada em água de rio, utilizando-se pré-concentração em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). ....	71
<b>Tabela XXI.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras, utilizando-se pré-concentração em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). ....	72

<b>Tabela XXII.</b> Concentrações dos lantanídeos encontradas em vinho tinto ( <i>Cabernet Sauvignon</i> ), em função dos diferentes procedimentos de preparação da amostra. As concentrações são expressas em $\eta\text{g L}^{-1}$ e foram determinadas mediante FI-ICP-MS. US: banho ultrassônico.....	77
<b>Tabela XXIII.</b> Recuperação dos lantanídeos em vinho tinto ( <i>Cabernet Sauvignon</i> ). As incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). Fator de diluição: 10 vezes. ....	78
<b>Tabela XXIV.</b> Comparação dos limites de detecção dos lantanídeos em vinho tinto com outros publicados. Os valores são expressos em $\eta\text{g L}^{-1}$ ; fator de diluição: 10 vezes. ....	79
<b>Tabela XXV.</b> Faixa de concentração ( $\eta\text{g L}^{-1}$ ), média (em negrito) e desvio padrão (valores em parênteses) dos lantanídeos encontrados nos vinhos. Número de amostras: 8 da Argentina, 9 do Brasil, 7 do Chile e 8 do Uruguai. ....	81
<b>Tabela XXVI.</b> Correlação entre as variáveis discriminantes e as funções discriminantes padronizadas. ....	85



## Lista de Abreviaturas

2-TTA - do inglês, *1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone*

8-HQ – do inglês, *8-hydroxyquinoline*

APAR - do inglês, *alkyl phosphinic acid resin*

CE - do inglês, *Capillary Electrophoresis*

CPE - do inglês, *Cloud Point Extraction*

ETV-ICP-MS - do inglês, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

F AAS - do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FE - fator de enriquecimento

FI - do inglês, *Flow Injection*

GF AAS - do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HDEHP - do inglês, *bis-(2-ethylhexyl)-phosphate*

ICP-MS - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IUPAC - do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LA-ICP-MS - do inglês, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LD - Limite de detecção

LDA - do inglês, *Linear Discriminant Analysis*

LLE - do inglês, *Liquid Liquid Extraction*

Ln - Lantanídeos

MW - do inglês, *microwave*

NAA - do inglês, *Neutron Activation Analysis*

NASC - do inglês, *North American Shale Composite*

PAAS - do inglês, *Post-Archean Australian Shale*

PAN - do inglês, *1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*

PTA - do inglês, *pivaloyltrifluoroacetone*

PTFE - do inglês, *polytetrafluoroethylene*

RSD - do inglês, *Relative Standard Deviation*

SPE - do inglês, *Solid Phase Extraction*

SPSS - do inglês, *Statistical Package of the Social Sciences*

Triton X-114 - do inglês, *octylphenoxypolyethoxyethanol*

u. - unidade de massa atômica

v/v – volume por volume

XRD - do inglês, *X-ray Diffraction Spectrometry*

XRF - do inglês, *X-ray Fluorescence Spectrometry*

WC AES - do inglês, *Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry*

## Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação de lantanídeos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em diferentes tipos de matrizes: cinza de carvão, sedimento de rio, sedimento do Tibet, fluorita, pilha recarregável do tipo NiMH, água do mar, água doce e vinho tinto. Três diferentes nebulizadores foram investigados para a introdução da amostra no plasma (os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol foram comparados).

Nas determinações por ICP OES foram monitoradas, pelo menos, duas linhas espectrais por elemento e avaliadas a vazão do gás de nebulização e potência de radiofrequência. Dependendo da matriz da amostra, linhas espectrais adicionais foram monitoradas, devido a interferências da matriz. A vazão do gás de nebulização e a potência de radiofrequência aplicada ao plasma foram variadas conforme o elemento medido e o nebulizador utilizado, tanto para ICP OES quanto para ICP-MS. As interferências causadas pela matriz de cinza de carvão e água do mar foram menores quando foi utilizado o nebulizador ultrassônico. A precisão e exatidão também foram melhores para a maioria dos elementos, quando utilizada a nebulização ultrassônica. Para ambas as técnicas, ICP OES e ICP-MS, os melhores limites de detecção (LDs) foram obtidos mediante os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol.

Em relação aos procedimentos de preparo da amostra avaliados para a cinza de carvão, sedimento de rio e sedimento do Tibet, melhores resultados foram obtidos quando se empregou mistura composta por  $\text{HNO}_3$ , HF e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para decompor a amostra, com posterior adição de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . No entanto, para a amostra de fluorita a fusão alcalina foi mais eficiente. Já para a pilha NiMH (matriz composta por metais e carbono) a decomposição com água-régia mostrou-se mais eficiente.

O procedimento de pré-concentração dos lantanídeos mediante extração no ponto nuvem, utilizando-se como agente complexante o 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona (2-TTA) e como surfactante o octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114) mostrou-se restrito para amostras de água doce. Isto porque há interferência da matriz na formação dos complexos dos lantanídeos na presença de constituintes de matrizes mais complexas.

Também foi desenvolvida metodologia para separação da matriz/pré-concentração dos lantanídeos utilizando-se minicoluna empacotada com 8-HQ (8-hidroxiquinolina imobilizada em vidro de porosidade controlada), com o intuito de diminuir as interferências causadas pela matriz água do mar. Parâmetros tais como pH da amostra, concentração do eluente, vazão da amostra e vazão de eluente foram avaliados. Os limites de detecção obtidos variaram entre 0,42 a 0,09  $\eta\text{g L}^{-1}$ , enquanto que o fator de enriquecimento variou de 2,06 a 3,68. O método mostrou-se eficiente, com boa precisão (desvio padrão relativo entre 2,5 a 10%) e exatidão (recuperação entre 88 a 98%). Para cada ciclo de pré-concentração foram utilizados 3 mL da amostra e o tempo de pré-concentração e determinação foi 8 minutos.

O efeito de matriz e do solvente orgânico com respeito à determinação dos lantanídeos foi também investigado mediante análise de vinho. A amostra de vinho tinto foi preparada através de sonicação e digestão ácida. Os melhores resultados foram obtidos mediante sonicação com sonda por 90 s e a amostra diluída 10 vezes. Neste caso, a solução da amostra de vinho foi introduzida no plasma mediante sistema de injeção em fluxo (FI) acoplado ao nebulizador pneumático com sistema de dessolvatação. Mediante análise multivariada os vinhos puderam ser discriminados de acordo com os países de origem na América do Sul, independentemente do tipo da uva, com exceção dos vinhos chilenos.

## Abstract

This work deals with the development of methods for lanthanides determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in different matrices: coal fly ash, river sediment, Tibet sediment, sea water, fluorite, nickel-metal hydride (NiMH) battery, fresh water and red wine. Three different nebulizers were investigated for sample introduction into the plasma (pneumatic nebulizer, ultrasonic nebulizer and pneumatic nebulizer/aerosol desolvation were compared).

Two spectral lines per element were at least monitored for determinations using ICP OES. The nebulizer gas flow rate and plasma power were evaluated. Depending on the sample, additional spectral lines needed to be monitored due to matrix interference. The nebulizer gas flow rate and RF power applied varied according to the element measured and nebulizer used, for both ICP OES and ICP-MS techniques. Matrix interference caused by coal fly ash and sea water was lower when ultrasonic nebulization was used. The precision and accuracy were also better for most elements by using ultrasonic nebulization. For both ICP OES and ICP-MS techniques, better limits of detection (LODs) were obtained using ultrasonic nebulization and pneumatic nebulization/aerosol desolvation.

In relation to the sample preparation procedures evaluated for coal fly ash, river sediment and Tibet sediment, better results were obtained when HNO<sub>3</sub>, HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were used followed by addition of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. However, fluorite was more efficiently decomposed by using alkaline fusion. On the other hand, *aqua regia* was more efficient for nickel-metal hydride (NiMH) batteries decomposition.

Pre-concentration of lanthanides by cloud point extraction, using 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone (2-TTA) as complexant and octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-114) as surfactant, revealed to be feasible only for lanthanides in fresh water. Matrix interference was observed for others materials and samples.

Matrix separation/pre-concentration of lanthanides using minicolumn packed with 8-HQ (8-hydroxyquinoline immobilized on controlled pore glass) was also investigated. Parameters such as pH, eluent concentration, sample and eluent flow rate were evaluated. The LODs obtained ranged from 0.42 to 0.09 ng L<sup>-1</sup>, while the enrichment factor ranged from 2.06 to 3.68. The method proved to be efficient, with

good precision (relative standard deviation between 2.5 and 10%) and accuracy (recovery between 88 to 98%). For each cycle of pre-concentration 3 mL of sample were used, while the time needed for pre-concentration and determination was 8 minutes.

The effect of matrix and organic solvent with respect to lanthanides determination using ICP-MS was also investigated by analysis of red wine. Ultrasound and acid digestion were used for sample preparation. Best results were obtained by sonication with a probe for 90 s and sample 10-fold diluted. The wine sample solution was introduced into the plasma using flow injection (FI) and pneumatic nebulization/aerosol desolvation. By multivariate analysis the wines could be discriminated according to the country of origin in South America, regardless of the type of grape, with the exception of Chilean wines.

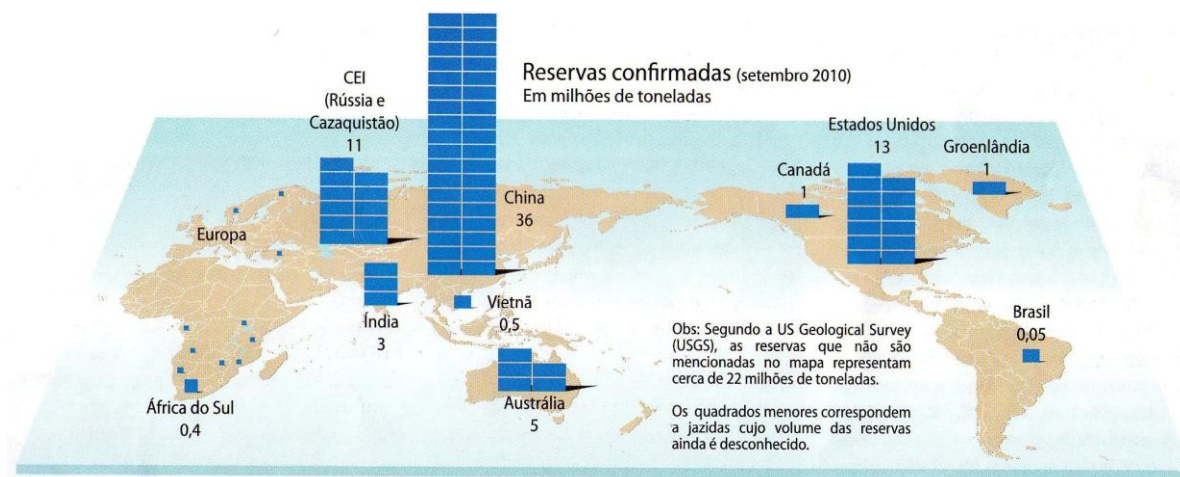
# 1. INTRODUÇÃO

Os lantanídeos constituem um grupo de elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes, o que exige um trabalho exaustivo para separá-los e, por isso, a aplicação individual desses elementos foi pouco explorada durante anos. Somente após a década de 50, período em que métodos de troca iônica foram desenvolvidos para a separação dos lantanídeos, foi possível obter um maior conhecimento a respeito do comportamento químico desses elementos, bem como uma maior compreensão de suas ligações químicas, aumentando, assim, o uso de seus compostos para diferentes finalidades.

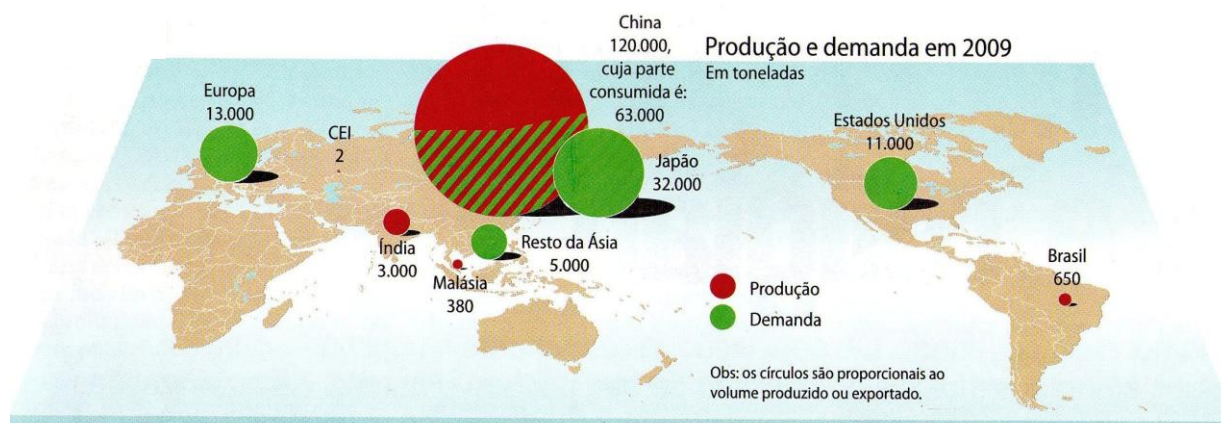
Com o desenvolvimento tecnológico, as aplicações dos lantanídeos tornaram-se muito abrangentes, sendo utilizados como catalisadores<sup>1</sup>, na fabricação de pilhas e baterias do tipo NiMH<sup>2</sup>, no tratamento de emissões automotivas, no craqueamento do petróleo, na fabricação de laser e como materiais luminescentes. Além disso, tem aumentado o seu uso em estudos de biomoléculas, como traçadores biológicos a fim de acompanhar o percurso de medicamentos e, também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos, por imagem via ressonância magnética nuclear<sup>3</sup>. Na China, também são utilizados fertilizantes à base de lantanídeos<sup>4</sup>. Estudos evidenciaram que esses fertilizantes não somente promovem aumento do crescimento da planta como também proporcionam melhor aspecto da mesma<sup>5</sup>.

Na crosta terrestre, alguns lantanídeos são relativamente abundantes<sup>6</sup>. Conforme mostrado na Figura 1, a China possui 36 milhões de toneladas das reservas mundiais, seguida pelos países da Comunidade dos Estados Independentes (CEI) e dos EUA. No contexto mundial, as reservas brasileiras representam menos de 1% do total<sup>7</sup>, as quais estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Goiás e Rio de Janeiro<sup>8</sup>.

A produção e demanda pelos compostos de lantanídeos tende a crescer consideravelmente nos próximos anos, tendo em vista a larga gama de aplicações destes elementos e seus compostos na indústria. Conforme mostrado na Figura 2, com uma produção de 120.000 toneladas e consumo de 63.000 toneladas, a China, maior produtor e consumidor do mundo, deverá manter sua liderança no mercado global<sup>7</sup>.



**Figura 1.** Reservas mundiais de lantanídeos, ítrio e escândio em milhões de toneladas<sup>7</sup>.



**Figura 2.** Produção e demanda mundial de lantanídeos, ítrio e escândio em toneladas<sup>7</sup>.

Devido à ampla gama de aplicações tecnológicas e também na área da saúde, a concentração dos lantanídeos tende a aumentar no meio ambiente. No entanto, o efeito dos mesmos sobre os seres vivos é ainda pouco conhecido. Recentemente Tai e colaboradores<sup>9</sup> investigaram a toxicidade dos lantanídeos em alga marinha. Os resultados mostraram que elevadas concentrações de lantanídeos ( $29,04 \pm 0,61 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foram capazes de inibir o crescimento das algas em 50%. A solução multielementar contendo concentrações equivalentes de cada elemento da série dos lantanídeos teve o mesmo efeito inibidor que soluções individuais de mesma concentração. Os autores



acreditam que esses organismos não são capazes de diferenciar os elementos, considerados quimicamente idênticos.

A determinação de baixas concentrações desses elementos é geralmente dificultada devido à similaridade entre os elementos da série, à relativa alta energia de dissociação dos seus óxidos, além da formação de espécies refratárias, que dificultam sua determinação, dependendo da técnica utilizada. Há poucos métodos analíticos estabelecidos para a determinação de baixas concentrações de lantanídeos em materiais de natureza ambiental e, assim sendo, estudos são necessários nessa área do conhecimento.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 OS LANTANÍDEOS E SUAS PROPRIEDADES

Os lantanídeos, para os quais se utiliza o símbolo Ln, compreendem os elementos químicos com número atômico 57 (La) a 75 (Lu). Com exceção do Pm, todos os demais lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) são naturalmente encontrados no meio ambiente. Geralmente, são subdivididos em leves (do La ao Eu) e pesados (do Gd ao Lu). Esses elementos são também conhecidos como terras raras. Segundo recomendações da IUPAC<sup>10</sup>, os elementos terras raras compreendem os lantanídeos, o Sc e o Y. Por apresentarem propriedades químicas semelhantes, o Y e o Sc são incluídos dentro do grupo dos elementos pesados<sup>11</sup>.

A expressão “terras raras” está relacionada à origem desses elementos na natureza, como óxidos de aparência terrosa e, além disso, eram considerados raros<sup>6</sup>. Atualmente sabe-se que essa denominação não é adequada, pois muitos deles não são particularmente raros. Por exemplo, o Ce, o elemento mais abundante entre os lantanídeos, ocorre em quantidades maiores que o Cu; o Tm é mais abundante que a Ag<sup>12</sup>.

Os minerais terras raras apresentam-se associados em diferentes proporções a vários minerais, porém somente um número limitado é de interesse comercial. Entre os principais minerais de terras raras que apresentam interesse econômico podem ser citados: monazita, bastnaesita e xenotímio<sup>11</sup>.

A monazita é essencialmente um ortofosfato de lantanídeos [Ln(PO<sub>4</sub>)], onde predominam os elementos leves (La, Ce, Nd, Pr e Sm). A bastnaesita é um fluorcarbonato [LnFCO<sub>3</sub>], contendo os elementos leves (La, Ce, Nd e Pr) e o xenotímio é um fosfato de Y, onde predomina os elementos pesados (Er, Dy, Gd e Yb). Na Tabela I é mostrada a composição percentual de lantanídeos, Y e Th dos principais minerais<sup>11</sup>. No Brasil se destaca a ocorrência de importantes depósitos de minerais do grupo da monazita, sendo esta obtida na unidade de Buena, localizada no Município de São Francisco de Itabapoana (Rio de Janeiro). Embora exista previsão de investimentos na mina de Buena, o foco destes não inclui exploração de terras raras, dado que o mercado brasileiro é abastecido pela oferta chinesa que desestimula o investimento<sup>8</sup>.

**Tabela I.** Composição percentual de lantanídeos, ítrio e tório dos principais minerais<sup>11</sup>.

Elemento	Monazita	Bastnaesita	Xenotímio
La	23	32	-
Ce	46	50	-
Pr	5	4	-
Nd	19	13	-
Pm	-	-	-
Sm	3	0,5	1,2
Eu	0,1	0,1	0,01
Gd	1,7	0,15	3,6
Tb	0,16	-	1,0
Dy	0,5	0,12	7,5
Ho	0,09	-	2,0
Er	0,13	-	7,5
Tm	0,01	-	1,25
Yb	0,06	0,015	6,0
Lu	0,006	-	0,63
Y	2	0,1	60
Th	9	0,1	0,5

As diversas aplicações dos lantanídeos são devidas principalmente às suas propriedades químicas e físicas. Todos os átomos neutros dos elementos da série possuem em comum a configuração eletrônica  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do La), conforme mostrado na Tabela II<sup>13</sup>. Entre os lantanídeos, o estado de oxidação mais estável termodinamicamente é o trivalente, Ln(III). Entretanto, alguns elementos da série podem ser encontrados nos estados de oxidação II (por exemplo, o Eu) e IV (por exemplo, o Ce).

Os orbitais 4f semipreenchidos do átomo no estado trivalente encontram-se protegidos do ambiente químico devido a sua maior proximidade do núcleo e à blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p. Esse fato explica a química de coordenação dos lantanídeos, pois devido à proteção dos elétrons dos orbitais 4f, há um pequeno envolvimento desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos. Isso também explica a forma estreita e pouco intensa

das bandas de absorção relativas às transições  $f-f$ , comparadas às largas bandas e mais intensas dos complexos de transição envolvendo elétrons dos orbitais  $d$  <sup>14</sup>.

**Tabela II.** Configurações eletrônicas e estados de oxidação dos lantanídeos <sup>13</sup>.

Elemento	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica de M <sup>a</sup>	Estados de oxidação
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	III
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	III/IV
Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	III
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	III
Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	III
Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	III
Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	II/III
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	III
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	III
Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	III
Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	III
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	III
Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	III
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	II/III
Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	III

<sup>a</sup> íon lantanídeo com carga 3+

Outra importante característica dos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica (diminuição do tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico). Isso é devido ao efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f e, como consequência, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série <sup>13</sup>. Deste modo, o La é o mais básico da série e apresenta o maior raio iônico e o Lu o de menor basicidade e menor raio iônico. Essa diferença de basicidade ao longo da série influencia a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais, a formação de espécies complexas, a decomposição dos sais e é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento <sup>6,14</sup>.

Os métodos clássicos de separação exploram as pequenas diferenças nas propriedades básicas, na estabilidade ou na solubilidade de seus compostos. Dentre os métodos, pode-se citar a cristalização fracionada, precipitação, formação de complexos, extração por solvente, sendo mais utilizados os métodos de variação de valência e cromatografia de troca iônica<sup>13</sup>.

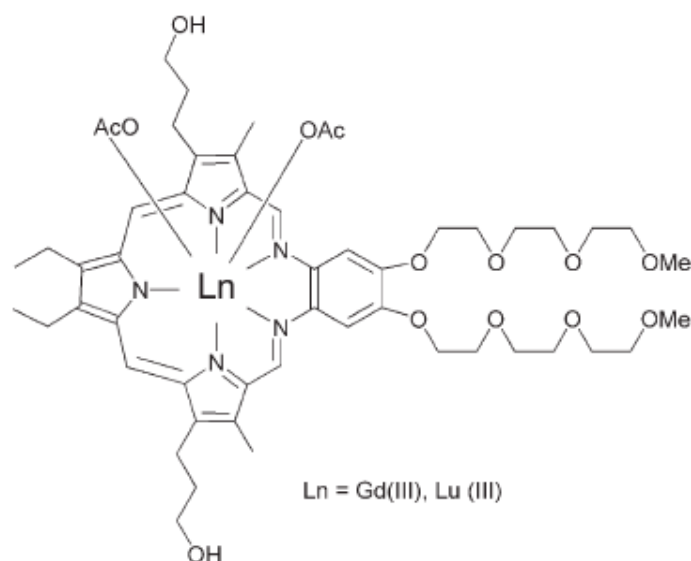
O processo de separação por troca iônica consiste na troca entre os cátions fixos numa resina e os lantanídeos, devido a uma atração eletrostática da parte negativa da resina, sendo que a intensidade depende do raio iônico hidratado. Assim, os íons lantanídeos menores e mais pesados são os primeiros a serem trocados. A separação de alguns elementos da série que possuem dois estados de valência é feita pelo método de variação de valência, por exemplo, o Ce(III) é facilmente oxidado a Ce(IV), tornando-se mais hidrolisável, facilitando a separação.

Em virtude das características peculiares, os elementos da série dos lantanídeos têm sido aplicados para diversas finalidades. Por exemplo, fertilizantes enriquecidos com lantanídeos têm sido usados a fim de melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas. Isto pode ser devido ao fato dos lantanídeos absorverem radiação ultravioleta, o que melhora a absorção dos nutrientes e favorece o processo de fotossíntese, garantindo crescimento mais rápido da planta e maior produção de raízes<sup>5</sup>.

A China foi o primeiro país a utilizar compostos de lantanídeos em fertilizantes para a produção agrícola, em 1980<sup>4</sup>. Esses elementos podem ser aplicados na forma de nitrato, cloreto, carbonato, em grupo ou isolados, em mistura com aminoácidos, na forma sólida ou dissolvidos em água, diretamente nas sementes, na parte aérea ou nas raízes das plantas. Conforme Pang<sup>15</sup>, aplicações de fertilizantes diretamente no solo, podem não ter efeito ou ter efeitos limitados e não são recomendadas.

Além disso, foi verificado que os lantanídeos afetam rotas bioquímicas, alterando processos fisiológicos em tecidos de humanos e de animais. Os efeitos parecem ser decorrentes da similaridade existente entre os raios iônicos dos lantanídeos e do Ca<sup>2+</sup>. Os íons lantanídeos trivalentes, principalmente o La<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup>, bloqueiam os canais de Ca nas células, modificando o funcionamento de diversas rotas metabólicas e enzimas que são Ca dependentes<sup>16</sup>. Esses efeitos estimularam pesquisas para o desenvolvimento de novos medicamentos. Como exemplo cita-se o carbonato de lantânio, que passou a ser utilizado para minimizar os efeitos do fosfato em pacientes com doenças renais<sup>17</sup>. Complexos de lantanídeos, as texapirinas (Figura 3), já foram

testados para o tratamento aterosclerose, artrite reumatóide e câncer. Além das texapirinas, o cloreto de gadolínio ( $GdCl_3$ ) foi proposto para o tratamento da fibrose do fígado<sup>17</sup>.



**Figura 3.** Estrutura das texapirinas de Gd e Lu.

Devido às características magnéticas dos íons Ln(III), estes apresentam grande importância como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos, através de imagem obtida mediante ressonância magnética nuclear (RMN). O estudo para a produção de agentes químicos baseados em lantanídeos começou em 1983; os protótipos de complexos basearam-se no íon Gd(III) ligado ao DTPA (dietilenotriaminopentacetato), DOTA (1,4,7,10- tetraquis(carboximetil) 1,4,7,10 tetraazaciclododecano) e DO3A [(1,4,7-tris(carboximetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano)]<sup>18</sup>. A aplicação inicial de Gd como agente de imagem ocorreu pela utilização de um complexo conhecido como  $[Gd(DTPA)(H_2O)]^{2-}$ , utilizado na detecção de tumores cerebrais através de administração intravenosa do mesmo<sup>18</sup>. Atualmente o Gd(III) é o único elemento utilizado clinicamente como agente de contraste, mas outros íons lantanídeos também foram investigados para esse fim<sup>6</sup>.

Uma das maiores aplicações dos lantanídeos até os anos 80 foi em catálise, sendo usados geralmente na forma de óxidos. Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo<sup>6</sup>.

Atualmente, as principais aplicações dos compostos de lantanídeos no Brasil estão na composição e polimentos de vidros e lentes especiais, materiais luminescentes, fabricação de lâmpadas, ímãs permanentes para motores miniaturizados, cristais geradores de laser, supercondutores, processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas), entre outros.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE LANTANÍDEOS

A história dos lantanídeos aponta para a dificuldade de separação desses elementos por meio de processos químicos. As técnicas de espectroscopia de massa desenvolvidas, baseadas na separação de átomos em função de seu peso, tornaram-se eficazes para a determinação da abundância relativa de cada um desses elementos, mesmo quando presentes em quantidades extremamente baixas.

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a determinação de lantanídeos, dentre as quais podem ser citadas a espectrometria de difração de raios-X (XRD)<sup>2</sup>, a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)<sup>19</sup>, a análise por ativação neutrônica (NAA)<sup>20-21</sup>, a eletroforese capilar (CE)<sup>22</sup>, a espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WC AES)<sup>23</sup>, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado em conjunto com ablação a laser (LA-ICP-MS)<sup>24-26</sup>, a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)<sup>27-37</sup>, a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>38-68</sup> e ICP-MS em conjunto com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS)<sup>69-73</sup>. Vale salientar que a técnica de XRD é utilizada para fins qualitativos e não quantitativos. As técnicas de ICP OES e ICP-MS são as mais utilizadas, uma vez que são multielementares, conferem boa precisão, exatidão e rapidez de análise. A determinação de lantanídeos por ETV-ICP-MS é difícil, uma vez que esses elementos são refratários e formadores de carbetos com o material constituinte do atomizador (tubo de grafite), o que resulta em menor sensibilidade e efeito de memória pronunciado. Alguns autores, com o intuito de resolver esses problemas, têm utilizado modificadores químicos como HF, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F e politetrafluoroetileno (PTFE)<sup>72,74</sup>, reduzindo a temperatura de vaporização e a formação de carbetos, obtendo assim melhores limites de detecção. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), muito

utilizadas para a determinação de diversos elementos, não são recomendadas para a determinação de lantanídeos; a GF AAS por causa da formação de carbetos e a F AAS por causa da formação de óxidos refratários na chama.

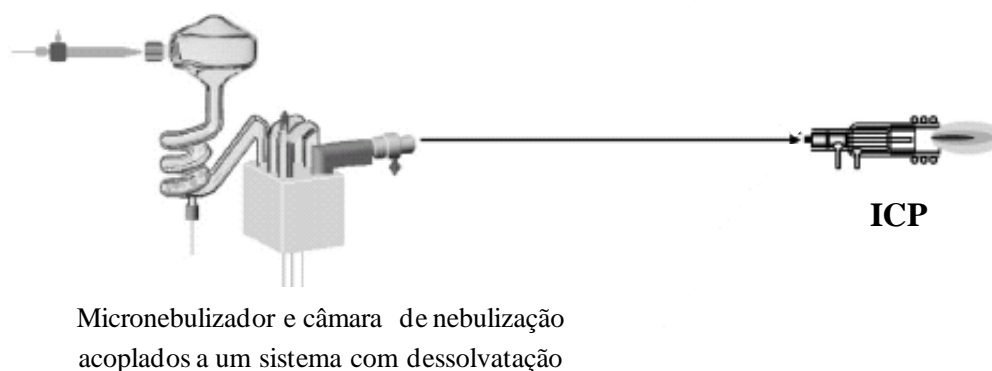
Nas determinações por ICP-MS podem ocorrer interferências isobáricas causadas por íons atômicos ou moleculares<sup>75</sup>, conforme mostrado na Tabela III. As principais interferências são causadas por isótopos, hidróxidos e óxidos de lantanídeos de massa molecular mais baixa, que interferem na determinação dos lantanídeos de massa molecular mais alta. Por exemplo, <sup>155</sup>Gd e <sup>162</sup>Dy sofrem interferência dos íons moleculares <sup>139</sup>La<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>146</sup>Nd<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, respectivamente. Conforme descrito na literatura<sup>53,76</sup>, a maior intensidade relativa MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> para La, Gd e Lu, deve-se ao orbital 4f vazio, semipreenchido e completamente preenchido, respectivamente (Tabela II). Além disso, o Ba é encontrado geralmente em concentrações mais altas do que os lantanídeos em amostras ambientais, geológicas e biológicas e, conseqüentemente, os óxidos e hidróxidos de bário podem interferir nos sinais do Nd, Sm e Eu (ver Tabela III).

**Tabela III.** Possíveis interferentes na determinação de lantanídeos por ICP-MS<sup>77-78</sup>.

<b>Elemento</b>	<b>m/z</b>	<b>Abundância (%)</b>	<b>Espécies interferentes</b>	<b>Elemento</b>	<b>m/z</b>	<b>Abundância (%)</b>	<b>Espécies interferentes</b>
<b>La</b>	139	99,91		<b>Gd</b>	158	24,84	<sup>142</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Ce</b>	140	84,48		<b>Tb</b>	159	100	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Pr</b>	141	100		<b>Dy</b>	164	28,2	<sup>148</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Nd</b>	142	27,13	<sup>142</sup> Ce <sup>+</sup>	<b>Dy</b>	162	25,5	<sup>146</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Nd</b>	144	23,80	<sup>144</sup> Sm <sup>+</sup>	<b>Dy</b>	163	24,9	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Nd</b>	146	17,19	<sup>130</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Ho</b>	165	100	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Sm</b>	152	26,7	<sup>136</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Er</b>	166	33,6	<sup>151</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Sm</b>	154	22,7	<sup>138</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Er</b>	167	22,9	<sup>150</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Eu</b>	153	52,2	<sup>137</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Tm</b>	169	100	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Eu</b>	151	47,8	<sup>135</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Yb</b>	174	31,8	<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Gd</b>	155	14,8	<sup>139</sup> La <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Yb</b>	172	21,9	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<b>Gd</b>	156	30,47	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<b>Lu</b>	175	97,4	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>



Com o uso de espectrômetros de alta resolução (por exemplo, aqueles com duplo foco), grande parte das interferências citadas acima pode ser minimizadas<sup>79</sup>. Entretanto, mesmo que o espectrômetro seja operado com máxima capacidade de resolução, esta não é suficiente quando a concentração do interferente é maior do que a concentração do analito. Augagneur *et al.*<sup>43</sup> determinaram lantanídeos em vinho tinto e observaram que, mesmo utilizando espectrômetro de ICP-MS com duplo foco (de alta resolução), não foi possível reduzir as interferências isobáricas causadas pelos íons moleculares. Outras alternativas têm sido utilizadas como, por exemplo, a separação da matriz<sup>80-81</sup> e/ou a nebulização acoplada a um sistema com dessolvatação<sup>82</sup> (Figura 4). Nesse tipo de nebulização, o número de moléculas do solvente que entram no plasma é reduzido significativamente e, por consequência, a formação dos óxidos e hidróxidos interferentes é também reduzida.



**Figura 4.** Nebulizador pneumático e câmara de nebulização acoplados a um sistema com dessolvatação para a introdução de amostras no ICP. Adaptado da referência 41.

Dressler *et al.*<sup>41</sup> determinaram lantanídeos em amostras biológicas e ambientais por ICP-MS, empregando dois sistemas de introdução de amostras no plasma (micronebulização acoplada a um sistema com dessolvatação e sistema de injeção em fluxo em conjunto com micronebulizador). Neste trabalho, os autores verificaram que é possível a determinação de baixas concentrações de lantanídeos e que a dessolvatação do aerossol reduz de maneira significativa a formação de óxidos.

Em outro trabalho, Malik e colaboradores<sup>42</sup> determinaram baixas concentrações de lantanídeos em amostras biológicas por ICP-MS, comparando a eletroforese capilar com a nebulização pneumática associada a um sistema com dessolvatação. Os dois

métodos possibilitaram a determinação de lantanídeos com redução das interferências isobáricas causadas por íons atômicos e poliatômicos. No entanto, a eletroforese capilar pôde ser aplicada apenas para a determinação de concentrações mais altas desses elementos em amostras biológicas.

Chung *et al.*<sup>57</sup> compararam a performance dos nebulizadores microconcêntrico e Aridus (este com dessolvatação do aerossol) para a determinação de lantanídeos em água do mar e água natural. Os autores observaram que a interferência da matriz foi corrigida quando utilizado o nebulizador com sistema de dessolvatação e Tb como padrão interno. Entretanto, para o nebulizador microconcêntrico mais de um padrão interno foi necessário para compensar esses efeitos. Zhang *et al.*<sup>83</sup> determinaram impurezas de lantanídeos em óxido de érbio de alta pureza dissolvido em HNO<sub>3</sub>, por ICP-MS. As interferências causadas por isótopos de érbio nas determinações de <sup>165</sup>Ho e <sup>169</sup>Tm foram minimizadas mediante ajuste da resolução do quadrupolo de modo a obter uma separação entre 0,7 e 0,3 u. As interferências de matriz (não isobáricas) causadas nas determinações dos outros elementos da série dos lantanídeos foram compensadas mediante utilização de In como padrão interno.

Uma maneira de evitar possíveis interferências é a separação da matriz antes da medida do analito. Nesse sentido, Halicz *et al.*<sup>53</sup> determinaram lantanídeos por ICP-MS em amostras de água com alto teor de sais, provenientes de Israel, utilizando resina quelante para a separação da matriz. Djingova *et al.*<sup>27</sup> determinaram lantanídeos em solos e sedimentos por ICP OES, após a separação da matriz através de uma coluna de troca catiônica. Esse procedimento de separação da matriz permitiu a determinação de 12 lantanídeos (La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er, Tb, Eu, Dy, Tm, Yb e Lu) com boa exatidão e os LDs variaram entre 0,05 a 0,5 µg g<sup>-1</sup>. Da mesma forma, Navarro e colaboradores<sup>28</sup> determinaram lantanídeos por ICP OES em materiais geológicos, utilizando uma coluna de troca catiônica para a separação da matriz e nebulização ultrassônica para a introdução da solução da amostra no plasma.

Em outro trabalho<sup>84</sup>, nove elementos da série dos lantanídeos foram determinados por ICP OES em amostras de minério, sendo utilizada uma coluna de troca iônica para a separação do ferro antes da determinação dos analitos. No entanto, Ardini *et al.*<sup>85</sup> demonstraram que com o uso de linhas espectrais adequadas para minimizar interferências espectrais e aplicação de padronização interna para compensar os efeitos de matriz (interferência não-espectral), é possível a determinação direta de

lantanídeos em amostras geológicas por ICP OES. Os LDs obtidos são semelhantes com ou sem separação da matriz por troca catiônica<sup>27</sup>.

A principal desvantagem da técnica de ICP OES para a determinação de lantanídeos está relacionada com a superposição de linhas espectrais; do Zr e dos próprios lantanídeos (Nd sobre Sm; Ce sobre Gd, Ce e Er; Gd sobre Sm; Pr sobre La, Ce, Nd, Ho e Tb; Sm sobre Tb; Tb sobre Ho)<sup>28</sup>. Portanto, é necessário um estudo sistemático e rigorosa investigação quanto às linhas espectrais monitoradas, a fim de possibilitar a determinação de baixas concentrações de lantanídeos.

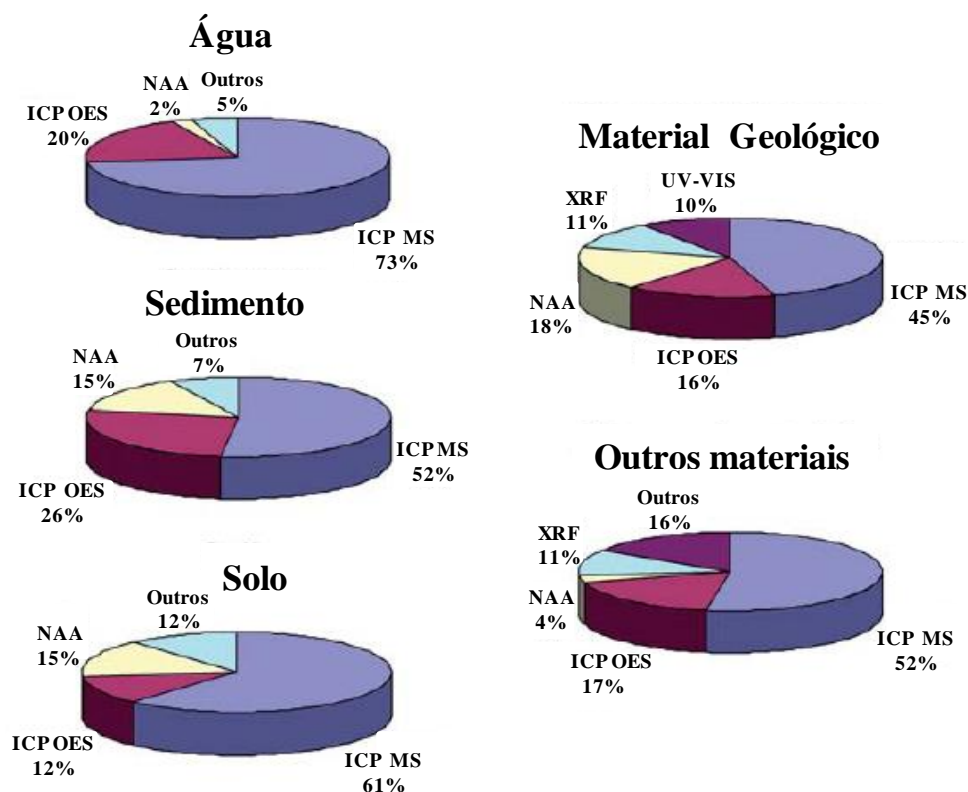
Métodos de pré-concentração para minimizar os efeitos de matriz e melhorar os limites de detecção tem sido empregados. Os métodos de pré-concentração reportados na literatura são co-precipitação<sup>86</sup>, extração líquido-líquido (LLE)<sup>69</sup>, extração em fase sólida (SPE)<sup>64,66</sup> e a extração no ponto nuvem (CPE)<sup>32,34,37</sup>.

Dave *et al.*<sup>33</sup> determinaram La, Nd e Sm, utilizando SPE para a pré-concentração dos analitos. Na SPE, os analitos contidos na fase aquosa são transferidos para os sítios ativos da fase sólida. Nesse sentido, diversos materiais sólidos foram aplicados, tais como 8-hidroxiquinolina (8-HQ) imobilizada em vidro de porosidade controlada<sup>63,87</sup>, dióxido de titânio imobilizado em sílica gel<sup>35</sup>, C18 (grupos octadecil imobilizados em sílica gel)<sup>31</sup>, ácido alquilfosfínico (APAR)<sup>50</sup>, Muromac A-1<sup>88</sup> e Amberlite XAD-7<sup>89</sup>.

A CPE baseia-se na propriedade de soluções aquosas micelares de surfactantes não-iônicos tornarem-se turvas quando alteradas algumas condições, como temperatura, adição de sais ou de outro surfactante. Embora seja um procedimento relativamente demorado, é mais barato, com menor consumo de reagentes e, conseqüentemente, menor geração de resíduos. De maneira similar, Pérez-Gramatges e Chatt<sup>90</sup> utilizaram a CPE para a determinação de doze elementos da série dos lantanídeos por NAA. A CPE foi empregada por Li e Hu<sup>34</sup> para a determinação de lantanídeos em amostras biológicas, com e sem emprego de agente quelante (8-HQ) por ICP OES.

Em 2004, uma revisão sobre métodos de pré-concentração *on-line* e *off-line* de lantanídeos foi publicada por Rao e Kala<sup>91</sup>. Como já é conhecido, métodos de pré-concentração *off-line* são geralmente mais demorados em comparação com os métodos de pré-concentração *on-line* e, além disso, requerem maior volume de amostra e reagentes. Recentemente, Zawisza *et al.*<sup>92</sup> publicaram uma revisão a respeito de técnicas espectroscópicas utilizadas para a determinação de lantanídeos em diferentes matrizes, onde foi citado que ICP OES, ICP-MS, NAA e XRF são as mais empregadas para a

determinação desses elementos. Na Figura 5 é comparado o uso dessas técnicas para a determinação de lantanídeos em diferentes tipos de matriz.



**Figura 5.** Técnicas espectroscópicas utilizadas para a determinação de lantanídeos em diferentes matrizes<sup>92</sup>.

### 2.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS

Considerando-se as técnicas de medição utilizadas para a determinação de lantanídeos e os métodos de preparação das amostras, o emprego de uma ou outra, irá depender não somente das características de cada matriz, mas também da faixa de concentração dos elementos. Riondato *et al.*<sup>93</sup> determinaram lantanídeos em amostras ambientais por ICP-MS, empregando digestão ácida ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ ) assistida por micro-ondas em copo fechado ou em sistema aberto com aquecimento convencional. As interferências da matriz foram minimizadas pelo uso de Re e Ru como

padrão interno. Em outro trabalho, Costas *et al.*<sup>54</sup> aplicaram ultrassom para a extração de lantanídeos em frutos do mar em presença de HNO<sub>3</sub> 3% (v/v) e HCl 2% (v/v), sendo necessários 180 s e potência de 50 W para a extração quantitativa de lantanídeos para posterior determinação por ICP-MS.

Ming e Bing<sup>39</sup> compararam 3 procedimentos de preparo de amostras de cabelo e farinha de trigo, sendo os lantanídeos determinados por ICP-MS. O primeiro e o segundo procedimentos foram por via seca e via úmida, respectivamente e empregaram HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> para a decomposição das amostras. Já no terceiro procedimento foi utilizada digestão ácida (adição de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub>) assistida por micro-ondas. Os autores não observaram diferenças significativas entre os resultados obtidos mediante os 3 procedimentos, no entanto o primeiro e terceiro procedimento foram preferidos, por causa da menor quantidade de ácido necessária. Hongchun *et al.*<sup>94</sup> determinaram La, Eu, Y e Yb por ICP OES em amostras de cabelo, empregando digestão ácida em sistema aberto. A SPE foi utilizada para a pré-concentração dos analitos, sendo obtidos LDs entre 29 a 140 pg mL<sup>-1</sup>.

Na determinação de lantanídeos em amostras de água são geralmente utilizados dois tipos de procedimentos: um sem preparo prévio (apenas diluição das amostras, sem remoção da matriz)<sup>49,57,67</sup> e outro com etapa de pré-concentração/separação da matriz antes da medida<sup>31,33,36,48,50,53,61,63-66</sup>. Lawrence *et al.*<sup>49</sup> determinaram lantanídeos e Y em água doce por ICP-MS, utilizando In e Re como padrão interno. A análise direta das amostras por ICP-MS diminuiu a manipulação das mesmas e o risco de contaminação e, além disso, foram obtidos limites de detecção na ordem de fg g<sup>-1</sup>. Em outro trabalho<sup>66</sup> foi empregada a SPE (Amberlite XAD-4 funcionalizada com 2,6-diacetilpiridina) para a pré-concentração dos lantanídeos em água do mar, com posterior determinação por ICP-MS, sendo utilizado In como padrão interno. O pH da solução da amostra, a vazão do eluente e a capacidade de sorção da coluna foram investigados. Segundo os autores, o método desenvolvido é simples, requer pequeno volume de amostra (10 mL) e os limites de detecção são na ordem de ng L<sup>-1</sup>.

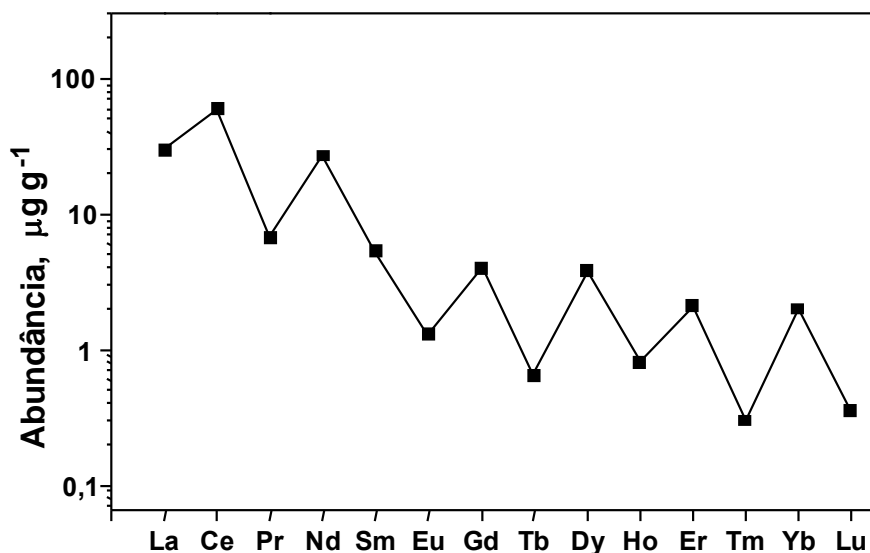
Em alguns trabalhos<sup>38,60,85</sup> os lantanídeos foram determinados diretamente na solução de amostras de solo e sedimento (decompostos em sistema aberto ou fechado), sem a remoção da matriz. Entretanto, a determinação direta é mais difícil devido à baixa concentração desses elementos e a complexidade da matriz. Elementos como Ba, Na, K e Ca, presentes na amostra, podem interferir fortemente na sinal dos lantanídeos. Desta

forma, outros autores<sup>27-29,35</sup> utilizaram etapas de separação da matriz e pré-concentração do analito antes da medida.

Geralmente, a determinação de lantanídeos em matrizes ambientais e geológicas é precedida de procedimentos de decomposição envolvendo misturas de ácidos minerais, tais como: HF/HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub><sup>27</sup>, HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>35</sup>, HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>38</sup> e HF/HNO<sub>3</sub>/HCl/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>60</sup>. Yu *et al.*<sup>95</sup> investigaram diferentes métodos de decomposição de materiais geológicos e concluíram, no entanto, que a fusão com Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi o método mais eficiente para a determinação de lantanídeos. Contudo, para a análise de amostras com menor teor desses elementos há a possibilidade de contaminação pelo fundente, além das interferências não espectrais decorrentes do fundente. Isso porque a solução da amostra não pode ser diluída para reduzir a interferência causada pelo mesmo.

Um crescente interesse na geoquímica dos lantanídeos ocorreu porque foi observado que o grau de fracionamento dos lantanídeos em rochas ou minerais poderia ser um indicador de sua gênese e de processos petrológicos. As concentrações dos lantanídeos em rochas e minerais são comumente normalizadas para um padrão de referência, que geralmente compreende os valores para meteoritos condríticos. Meteoritos condríticos foram escolhidos por serem considerados materiais relativamente não fracionados do sistema solar, pertencentes à nucleossíntese original. No entanto, as concentrações dos lantanídeos no sistema solar são supostamente variáveis devido às diferentes estabilidades dos núcleos atômicos.

Elementos da série dos lantanídeos com números atômicos pares são mais abundantes que os de números atômicos ímpares, produzindo um padrão “zig-zag” num diagrama composição-abundância (Figura 6). Desta forma, a normalização condrítica tem duas funções importantes: eliminar a variação da abundância entre elementos de número atômico par e ímpar e permitir a identificação de qualquer fracionamento dos lantanídeos relativo aos meteoritos condríticos<sup>96</sup>.



**Figura 6.** Abundância dos lantanídeos na crosta terrestre, expressa em  $\mu\text{g g}^{-1}$  <sup>97</sup>.

Normalmente as concentrações dos lantanídeos num dado material são apresentadas num gráfico de concentração *versus* número atômico, no qual as concentrações são normalizadas a um valor de referência condrítico, expresso como logaritmo de base  $10^{96}$ . As concentrações dos lantanídeos em rochas sedimentares são usualmente normalizadas aos padrões sedimentares NASC (*North American Shale Composite*) ou PAAS (*Post-Archean Australian Shale*)<sup>98</sup>. Contudo, esta prática não é universal e alguns autores utilizam como padrão a normalização condrítica. Na Tabela IV são mostrados os valores das concentrações para a normalização condrítica utilizadas pelos autores McLennan<sup>98</sup>, Boynton<sup>99</sup> e McDonough<sup>100</sup>, além dos padrões sedimentares NASC e PAAS<sup>98</sup>. Nesse trabalho as concentrações dos lantanídeos foram normalizadas segundo os valores condríticos de McDonough.

Em alguns casos é verificado que a concentração do Eu fica afastado da tendência definida pelos outros elementos da série. Este afastamento é conhecido como anomalia (positiva ou negativa) do Eu. A anomalia é positiva quando a concentração normalizada de Eu for maior que as concentrações normalizadas de Sm e Gd e negativa quando for o contrário<sup>96</sup>.

**Tabela IV.** Valores condriticos (McLennan<sup>98</sup>, Boynton<sup>99</sup> e McDonough<sup>100</sup>) e sedimentares (NASC e PAAS)<sup>98</sup> utilizados para a normalização das concentrações dos lantanídeos, expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

<b>Elemento</b>	<b>McLennan</b>	<b>Boynton</b>	<b>McDonough</b>	<b>NASC</b>	<b>PASC</b>
La	0,367	0,310	0,237	32	38
Ce	0,957	0,808	0,612	73	80
Pr	0,137	0,122	0,095	7,9	8,9
Nd	0,711	0,600	0,467	33	32
Sm	0,231	0,195	0,153	5,7	5,6
Eu	0,087	0,073	0,058	1,2	1,1
Gd	0,306	0,259	0,205	5,2	4,7
Tb	0,058	0,047	0,037	0,85	0,77
Dy	0,381	0,322	0,254	5,8	4,4
Ho	0,085	0,072	0,056	1,0	1,0
Er	0,249	0,210	0,165	3,4	2,9
Tm	0,035	0,032	0,025	0,50	0,40
Yb	0,248	0,209	0,170	3,1	2,8
Lu	0,038	0,032	0,025	0,48	0,43

NASC: *North American Shale Composite*; PAAS: *Post-Archean Australian Shale*.

Além do interesse dos lantanídeos na geoquímica, sendo utilizados como indicadores em processos petrológicos, em outras publicações<sup>44,101-104</sup> é citado que as concentrações desses elementos podem ser utilizadas como uma ferramenta para identificar a origem do vinho. Segundo Galgano *et al.*<sup>58</sup>, os elementos da série dos lantanídeos foram utilizados para diferenciar os vinhos de diferentes regiões da Itália. Assim como sugerido para identificação de vinhos europeus<sup>43,58-59</sup>, outros autores avaliaram a possibilidade de utilizar esses elementos para identificar a origem geográfica do óleo de semente de abóbora<sup>52</sup>. De acordo com Joebstl *et al.*<sup>51</sup>, foi possível diferenciar os óleos provenientes de duas regiões da Áustria e da China mediante análise discriminante linear (LDA) das concentrações dos lantanídeos nas mesmas.

Na Tabela V são citados métodos desenvolvidos para a determinação de lantanídeos em matrizes diversas, além de diferentes técnicas de medição, no período de 1995 até os dias atuais. Pode-se observar que a técnica de ICP-MS tem sido a mais



empregada, devido às características anteriormente citadas. Além disso, em grande parte dos trabalhos a matriz é água pura e métodos de pré-concentração dos lantanídeos foram utilizados.

**Tabela V.** Métodos e técnicas utilizados para a determinação de lantanídeos, desde 1995.

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
La, Ce, Pr e Nd	Pilha	Lixiviação e precipitação	XRD	Recuperação de 80%	2
Sm, Eu e Gd	Vidro	Decomposição em sistema aberto e pré-concentração	XRF	LLE; uso de membrana poliamida; LD: 17,5-34 $\mu\text{g L}^{-1}$	19
Ln	Ambiental	Sem preparo prévio	NAA	LD: 1,3-886 $\text{ng g}^{-1}$	20
Ln	Geológica	Sem preparo prévio	NAA	LD: 10-8000 $\text{ng g}^{-1}$	21
Ln e Y	Geológica	Fusão alcalina e co-precipitação	CE	Uso de agente complexante; padrão interno: Tb; LD: 0,5-1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$	22
Ln	Solo	Extração	WC AES	Pequeno volume de amostra (25 $\mu\text{L}$ ); LD: 0,8-600 $\mu\text{g L}^{-1}$	23
Ln	Geológica	Homogeneização	LA-ICP-MS	Padrão interno: Sr; LD: 0,007-0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$	24
Ln, Y e Sc	Geológica	Sem preparo prévio	LA-ICP-MS	Análise rápida e pouca manipulação da amostra	25
Ln	Carbonatita	Sem preparo prévio	LA-ICP-MS	Atmosfera de $\text{H}_2$ e $\text{N}_2$ como gás carreador	26
La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er, Tb, Eu, Dy, Yb e Lu	Solo e sedimento	Decomposição em sistema aberto	ICP OES	Uso de coluna de troca catiônica: Dowex 50WX8; LD: 0,5-33,9 $\mu\text{g g}^{-1}$	27

**Continuação da Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ln, Y e Sc	Geológica	Fusão alcalina	ICP OES	Uso de coluna de troca catiônica: AG-50WX8; LD: 0,02-0,94 $\mu\text{g g}^{-1}$	28
La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb e Lu	Geológica	Decomposição em sistema aberto e lixiviação	ICP OES	Uso de coluna de troca catiônica: Dowex 50WX8	29
La, Ce, Nd e Pr	Liga de Mg	Decomposição em sistema aberto	ICP OES	Uso de coluna de troca catiônica: Supelco LC-SCX	30
Ce, Dy, La, Sm e Y	Água doce	Pré-concentração “on-line”	ICP OES	SPE; coluna C-18 modificada com PAN; LD: 11-37 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; FE: 275-372	31
La e Gd	Água doce	Pré-concentração “off-line”	ICP OES	CPE; pH: 5,5	32
La, Nd e Sm	Água doce	Pré-concentração “off-line”	ICP OES	SPE; coluna Amberlite XAD-4; pH: 4,5; FE: 120-151; LD: 3,9-7,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ ;	33
Ln, Y e Sc	Biológica	Decomposição em sistema aberto e pré-concentração “on-line”	ICP OES	CPE; LD: 41-448 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; FE: 7,9-9,2	34
La, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb e Y	Sedimento de rio	Decomposição em sistema aberto e pré-concentração “off-line”	ICP OES	SPE; coluna de sílica gel imobilizada com $\text{TiO}_2$ ; pH: 6-9; volume de amostra: 100 mL; LD: 3-57 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; FE: 100	35

**Continuação da Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
La, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho e Yb	Água	Pré-concentração “off-line”	ICP OES	SPE; minicoluna empacotada com nanotubo de carbono; pH: 4; volume de amostra: 100 mL; LD: 3-57 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; FE: 100	36
Dy	Urina	Decomposição em sistema aberto e pré-concentração “on-line”	ICP OES	CPE; pH: 9,2; FE: 50 LD: 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$	37
Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Yb e Ce	Solo e sedimento	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Adição de $\text{H}_3\text{BO}_3$ após etapa de decomposição com $\text{HNO}_3$ e HF	38
Ln e Y	Cabelo e farinha de trigo	Decomposição via seca, via úmida e em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Padrão interno: Rh; LD: 0,3-3,9 $\eta\text{g g}^{-1}$	39
Ln e Y	Arroz	Decomposição em sistema aberto	ICP-MS	Padrão interno: In	40
Ln	Biológica e ambiental	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Diferentes sistemas de introdução da amostra no plasma	41
Ln	Biológica	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Uso de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol; LD: 0,57-6,1 $\eta\text{g L}^{-1}$	42

**Continuação da Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ln	Vinho	Diluição com HNO <sub>3</sub> 0,1% (v/v)	ICP-MS	Diferentes sistemas de introdução da amostra no plasma	43
Ln	Vinho	Diluição com água	ICP-MS	Padrão interno: In; identificação da origem geográfica	44
Ln, Y e Sc	Tomate	Decomposição em sistema aberto e fechado (MW)	ICP-MS	Uso de nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol	45
Ln	Sedimento	Decomposição em sistema aberto	ICP-MS	Padrão interno: In e Bi	46
Ln	Xisto	Decomposição em sistema aberto, autoclave e fusão alcalina	ICP-MS	Padrão interno: In; alto fator de diluição: 1000-5000 vezes	47
Ln	Água do mar	Separação e pré-concentração “on-line”	ICP-MS	SPE; coluna Chelate 650M; LD: 0,02-0,05 $\eta\text{g L}^{-1}$	48
Ln e Y	Água doce	Sem preparo prévio	ICP-MS	Padrão interno: In e Re	49
Ln e Y	Água do mar	Pré-concentração “on-line”	ICP-MS	SPE; coluna empacotada com APAR; LD: 1,43-12,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ; FE: 377-398	50
Ln	Óleo vegetal	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Padrão interno: Re; identificação da origem geográfica	51
Ln	Geológica	Extração	ICP-MS	Padrão interno: Th	52

**Continuação Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ln	Água do mar	Pré-concentração “off-line”	ICP-MS	SPE; coluna Chelate 650M; LD na ordem de $\eta\text{g L}^{-1}$	53
Ln e Y	Frutos do mar	Extração assistida por ultrassom	ICP-MS	Tempo de sonicação: 3 min; LD: 0,01-0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$	54
Ln e Y	Catalisador	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Padrão interno: In; LD: 0,27-6,1 $\eta\text{g g}^{-1}$	55
Ln	Turfa e planta	Decomposição em sistema aberto, autoclave e sistema fechado (MW)	ICP-MS	Padrão interno: Rh e Re; uso de nebulização ultrassônica	56
Ln	Água doce e água do mar	Diluição	ICP-MS	Padrão interno: Tb; diferentes sistemas de introdução da amostra no plasma	57
Ln	Vinho	Acidificação com $\text{HNO}_3$	ICP-MS	Padrão interno: Rh; LD: 1-5 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; identificação da origem geográfica	58
Ln	Vinho	Decomposição em sistema fechado (MW), autoclave e diluição	ICP-MS	Padrão interno: In; identificação da origem geográfica	59

**Continuação da Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ln	Sedimento marinho	Decomposição em sistema aberto	ICP-MS	Adição de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> após etapa de decomposição com água-régia e HF	60
Gd	Água de rio	Pré-concentração “off-line”	ICP-MS	SPE; coluna C18 imobilizada com HDEHP; pH: 2; padrão interno: Ge e Ho; LD: 15 ηg L <sup>-1</sup> ; FE: 150	61
Ln e Y	Solo e planta	Decomposição em sistema fechado (MW)	ICP-MS	Uso de coluna de troca catiônica: AG-50WX8; Padrão interno: Re	62
Ln e Y	Água do mar	Pré-concentração “on-line”	ICP-MS	SPE; coluna 8-HQ; pH: 5,5; LD: 0,05-0,3 ηg L <sup>-1</sup>	63
Ln	Água do mar	Pré-concentração “on-line”	ICP-MS	SPE; coluna empacotada com copolímero metacrilato-divilbenzeno; pH: 5,0; LD: 0,005-0,09 ηg L <sup>-1</sup>	64
Ln e Y	Água doce	Pré-concentração “off-line”	ICP-MS	SPE; coluna empacotada com copolímero acrilamida; pH: 4-6; LD: 0,03-0,4 ηg L <sup>-1</sup>	65
Ln	Água do mar	Pré-concentração “off-line”	ICP-MS	SPE; coluna Amberlite XAD-4 funcionalizada com 2,6-diacetilpiridina; pH: 6; LD: 2-10 ηg L <sup>-1</sup> ; padrão interno: In	66

**Continuação da Tabela V**

Elementos	Amostra	Método de preparo da amostra	Técnica de medida	Comentário	Ref.
Ln	Água doce	Diluição	ICP-MS	Padrão interno: Re LD: 0,005-0,06 $\eta\text{g L}^{-1}$	67
Ln	Soro sanguíneo	Decomposição em sistema aberto e pré-concentração “off-line”	ICP-MS	SPE; coluna Chelex 100; pH: 6; padrão interno: Rh e Re LD: 0,03-0,2 $\eta\text{g L}^{-1}$ ; FE: 4	68
Ln e Y	Água doce	Adição de PTA e pré-concentração	ETV-ICP-MS	LLE; controle do pH; LD: 0,2-0,91 $\eta\text{g L}^{-1}$	69
Ln e Y	Cinza de carvão e material particulado	Decomposição em sistema fechado (MW) e suspensão	ETV-ICP-MS	LD: 0,1-6,7 $\eta\text{g L}^{-1}$	70
La, Pr, Eu, Gd, Ho e Yb	ZrO <sub>2</sub>	Decomposição em sistema aberto	ETV-ICP-MS	Modificador: suspensão de PTFE; LD: 2,1-25 $\mu\text{g L}^{-1}$	71
Ln e Y	Solo	Decomposição em sistema aberto	ETV-ICP-MS	Modificador: suspensão de PTFE; LD: 0,4-20 $\eta\text{g L}^{-1}$	72
Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Pr, Sm, Tb, Tm, U, Y e Yb	Peixe	Decomposição por via seca e pré-concentração “on-line”	ETV-ICP-MS	SPE; coluna Chelate 650M; modificador: Pd; padrão interno: Rh; pH: 5,0; LD: 0,014-0,056 $\rho\text{g}$	73

Ln: lantanídeos; FE: fator de enriquecimento; LD: limite de detecção; MW: micro-ondas; PTFE: politetrafluoroetileno.



### **3. OBJETIVOS**

Tendo-se em vista o que foi discutido, o objetivo principal desse trabalho foi o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de lantanídeos em diferentes tipos de matrizes. Buscou-se desenvolver métodos analíticos que viabilizem, na medida do possível, a determinação desses elementos sem a necessidade de separação da matriz/pré-concentração do analito. No entanto, no caso da água do mar, devido às interferências da matriz, isto não foi possível.

Para tanto, foram investigados diferentes procedimentos de preparo das amostras, a performance de diferentes nebulizadores e a dessolvatação do aerossol frente à determinação de lantanídeos por ICP-MS e ICP OES, quanto à sensibilidade e interferências da matriz. Essas técnicas foram escolhidas por serem, atualmente, as mais adequadas para a determinação de lantanídeos, tendo-se em vista a boa sensibilidade, precisão, exatidão e caráter multielementar.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos lantanídeos foi realizada utilizando-se um espectrômetro de ICP OES modelo Optima™ 2000 DV, da PerkinElmer e um espectrômetro de ICP-MS da PerkinElmer/SCIEX (modelo ELAN® DRC II). Argônio comercial (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do gás do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Para o ICP OES, o gás de purga utilizado no sistema óptico foi nitrogênio com pureza de 99,996%, da White Martins/Praxair. O equipamento de ICP-MS foi disponibilizado pelo laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

Os ajustes das principais condições de operação do equipamento de ICP-MS foram feitos diariamente, sendo monitoradas a intensidade do sinal obtido para  $^{115}\text{In}^+$  (superior a 30.000 contagens  $\text{s}^{-1}$ , cps), a menor formação de óxidos, monitorada pela intensidade da espécie  $^{155}\text{LaO}^+$  (inferior a 0,03 da intensidade do íon  $^{139}\text{La}^+$ ) e a formação de íons de carga dupla, monitorada pela intensidade da espécie  $^{138}\text{Ba}^{++}$  (menor do que 0,03 da intensidade da espécie  $^{138}\text{Ba}^+$ ), segundo recomendação do fabricante.

Os principais parâmetros instrumentais utilizados e os sistemas de introdução da amostra no plasma estão listados na Tabela VI.

Os nebulizadores ultrassônico (US-5000 AT+, CETAC), microconcêntrico (MicroMist MCN-600, Glass Expansion), GemCone® e pneumático com dessolvatação do aerossol (APEX-Q, ESI) foram utilizados para a introdução da amostra no plasma. Os nebulizadores microconcêntrico e GemCone® foram adaptados à câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion). No nebulizador ultrassônico o aerossol gerado pela vibração de uma membrana de um transdutor piezelétrico foi aquecido a 140 °C e depois transportado para um condensador onde a temperatura foi mantida a -4 °C. Já no nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, o aerossol foi introduzido em uma câmara ciclônica aquecida a 140 °C e depois transportado para um condensador cuja temperatura foi mantida a 2 °C.

Para a decomposição das amostras de cinza de carvão, sedimento de rio, fluorita e vinho tinto, foi utilizado bloco metálico da TECNAL, modelo TE-007D, equipado com controlador eletrônico de temperatura e frascos de PTFE, com capacidade máxima

para 50 mL e com tampa rosca. Para a decomposição das amostras de pilha NiMH foi utilizado bloco metálico da QUIMIS. Um forno mufla da Bravac foi utilizado para a calcinação da amostra. Para o preparo das amostras de vinho tinto foi utilizado um equipamento de ultrassom da Sonics and Materials, Inc., (modelo VCX 130, 130 W e 20 kHz) equipado com uma sonda constituída de titânio, com 3 mm de diâmetro e 138 mm de comprimento. Para a preparação da amostra de vinho tinto foi utilizado ainda um banho ultrassônico da Thornton Inpec Eletronica Ltda, com potência e frequência máximas de 100 W e 40 kHz, respectivamente.

Foi utilizada uma minicoluna (10 mm de comprimento x 3 mm de diâmetro interno) empacotada com 8-HQ (8-hidroxiquinolina imobilizada em vidro de porosidade controlada) para a pré-concentração dos lantanídeos nas amostras de água. Essa minicoluna foi preparada no próprio laboratório.

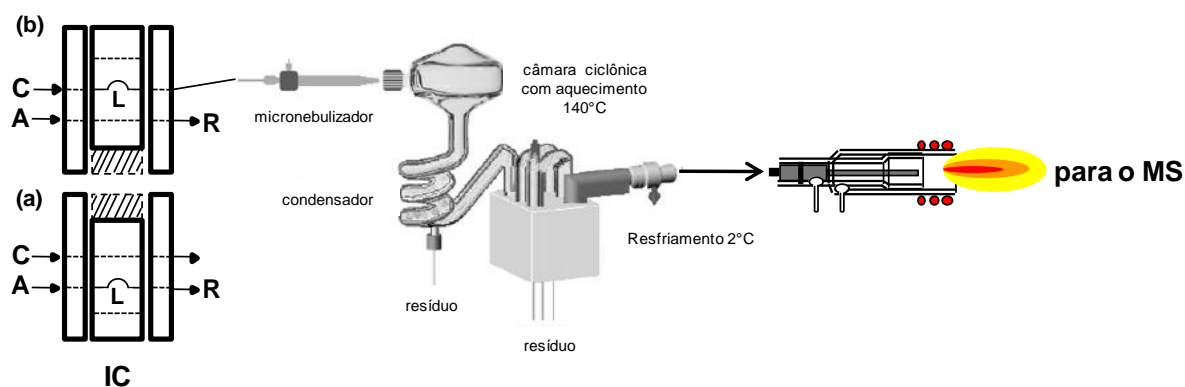
Para introduzir a amostra de vinho tinto no plasma, foi utilizado um sistema de injeção em fluxo (FI) acoplado ao nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, sendo os lantanídeos determinados por ICP-MS, conforme o arranjo mostrado na Figura 7. O sistema FI, construído no próprio laboratório, consiste de um injetor-comutador, dois capilares de “Tygon” preto-preto (diâmetro interno de 0,30 mm) para a propulsão da amostra e do carreador e uma alça de amostragem feita com tubo de PTFE, com diâmetro interno de 0,80 mm. O volume de amostra introduzido no nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol mediante uso da alça de amostragem foi 50  $\mu\text{L}$ .

Para o procedimento de pré-concentração mediante CPE foi utilizado um banho-maria (da marca DeLeo) com controle de temperatura, uma centrífuga Fanen (modelo Baby<sup>®</sup> 206) e um pHmetro da Schott Lab 850.

O programa *Statistical Package of the Social Sciences* (SPSS versão 18) foi usado para análise estatística multivariada dos dados obtidos na análise das amostras de vinho tinto.

**Tabela VI.** Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas determinações de lantanídeos por ICP OES e ICP-MS.

Parâmetros	ICP OES	ICP-MS
Potência de radiofrequência	1100-1500 W	1200-1500 W
Vazão do gás principal	15 L min <sup>-1</sup>	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min <sup>-1</sup>	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,60 – 0,75 L min <sup>-1</sup>	0,90 – 1,22 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	MicroMist MCN-600; US-5000 AT+; APEX-Q; GemCone <sup>®</sup>	MicroMist MCN-600; US-5000 AT+; APEX-Q
Câmara de nebulização	Ciclônica	Ciclônica
Vista de observação	Axial e Radial	-
Vazão da amostra	0,75 – 2,50 mL min <sup>-1</sup>	1,2 – 1,5 mL min <sup>-1</sup>
Comprimento de onda, nm	La-398,852; Ce-413,380, Pr-390,844, 414,311; Nd-406,109; Sm-359,260, 360,949; Eu-381,967; Gd-342,247, 335,047; Tb-350,917, 367,635; Dy- 353,170; Ho-345,600; Er-349,910, 337,271; Tm-384,802, 346,220; Yb- 328,937; Lu-261,542	
Isótopos		<sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>146</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>157</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>167</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>172</sup> Yb e <sup>175</sup> Lu



**Figura 7.** Arranjo do sistema utilizado para determinação dos lantanídeos no vinho e diagrama do sistema FI; (a) posição de enchimento da alça de amostragem L; (b) posição de injeção da amostra no fluxo; IC: injetor-comutador; A: amostra; C: carreador ( $\text{H}_2\text{O}$ ); L: alça de amostragem (10 cm) R: resíduo.

## 4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% (m/m) p.a., ácido fluorídrico (HF) 48% (m/m) p.a., peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% (m/m) p.a., ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) p.a., metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) p.a., etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) p.a., ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) p.a. e acetato de amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) p.a., todos procedentes da Merck. Como fundente foi utilizado tetraborato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) p.a., também da Merck. Soluções dos reagentes foram preparadas em água, conforme necessário. Para a pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE foi utilizado o 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoracetona (2-TTA) e o octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114), ambos procedentes da Sigma-Aldrich. Para preparar as amostras e as soluções, o  $\text{HNO}_3$  foi purificado por destilação abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador da Millestone (modelo Duopur). As soluções foram preparadas com água desionizada purificada (com resistividade de  $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ) em sistema Milli-Q<sup>®</sup> da Millipore. A solução de 2-TTA foi preparada pela dissolução do reagente em etanol.

As soluções de calibração foram preparadas em  $\text{HNO}_3$   $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ , a partir de diluições adequadas de soluções estoque monoelementares da ULTRA Scientific (contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e solução multielementar CLMS-1 da SPEX (contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de La, Ce, Pr, Nd, Sm,

Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). A faixa de concentração das soluções de calibração variou de 1,0-20  $\mu\text{g L}^{-1}$  para as determinações feitas por ICP OES e 0,01-1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para as determinações por ICP-MS. Em todas as determinações foi utilizada a calibração externa. A avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP-MS foi feita com uma solução contendo 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de In e La e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ba.

O sistema FI foi operado de modo “off-line”, onde a coluna foi condicionada utilizando-se o seguinte procedimento de lavagem: com água à vazão de 0,80  $\text{mL min}^{-1}$  por 2 minutos;  $\text{HNO}_3$  1,4  $\text{mol L}^{-1}$  a 0,80  $\text{mL min}^{-1}$  por 2 minutos e novamente água a 0,80  $\text{mL min}^{-1}$  por 2 minutos. Após a limpeza da coluna, a solução da amostra (com pH previamente ajustado para 5) foi passada pela coluna, que foi em seguida lavada com água por 2 minutos à vazão de 0,80  $\text{mL min}^{-1}$  para remover a matriz residual na coluna. Os lantanídeos retidos na coluna foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  1,4  $\text{mol L}^{-1}$  e esta solução foi coletada em frasco de polipropileno graduado e os lantanídeos determinados por ICP-MS utilizando-se o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.

A 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada foi fornecida pelo pesquisador Ralph Sturgeon do *National Research Council of Canada*.

Todos os frascos e vidraria utilizados, seja para o armazenamento das amostras e soluções das mesmas ou preparo das soluções de calibração, foram previamente descontaminados mediante contato com solução de  $\text{HNO}_3$  10% v/v por 48 horas. Os frascos de PTFE utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de mistura contendo 7 mL de  $\text{HNO}_3$  + 2 mL de HF e aquecimento a 160 °C durante 5 horas<sup>105</sup>. Os cadinhos de Pt foram descontaminados com solução de HCl 50% (v/v) sob aquecimento a 90 °C por 6 horas. Tanto os frascos de PTFE quanto os cadinhos de Pt foram finalmente lavados e enxaguados com água desionizada.

### 4.3 AMOSTRAS

Foram analisados materiais de referência certificados de cinza de carvão (NIST 1633b, do *National Institute of Standard and Technology*), sedimento de rio (BCR-320, do *Community Bureau of Reference*), sedimento do Tibet (NCS DC70319) e água do mar (CASS-4 e NASS-5, do *National Research Council of Canada*). Além disso, foram analisados fluorita, pilha recarregável do tipo NiMH, água de rio e de poço, vinho tinto

e vinho branco. Duas amostras de água de rio eram provenientes de Caçapava do Sul/RS, uma proveniente de São Leopoldo/RS e duas amostras de água de poço eram provenientes de Santa Maria/RS. A amostra de fluorita (procedente do Reino Unido) foi fornecida pelo pesquisador Mário Nuno Berberan Santos da Universidade de Lisboa. As amostras de pilha, vinho tinto e vinho branco (*Chardonnay*) foram adquiridas no comércio local. A procedência das amostras de vinho tinto é informada no ANEXO 2.

#### 4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de cinza de carvão, sedimento de rio e sedimento do Tibet foram decompostas mediante dois diferentes procedimentos:

**Procedimento 1:** 150 mg de amostra foram transferidos para frascos de PTFE ao qual foram adicionados 7 mL de HNO<sub>3</sub>, 2 mL de HF e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a mistura deixada em repouso por 1 h. Subsequentemente, o frasco foi fechado e colocado em bloco metálico para aquecer durante 6 h a 200 °C. Após resfriamento à temperatura ambiente, foram adicionados 4 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20% (m/v) e a mistura foi novamente aquecida a 160 °C por 90 min. Após resfriamento à temperatura ambiente, a solução obtida foi transferida para frasco graduado de polipropileno e o volume elevado a 50 mL com água.

**Procedimento 2 (fusão alcalina):** 200 mg de amostra foram transferidos para cadinhos de platina aos quais foram adicionados 2 mL de HNO<sub>3</sub>. Em seguida, os cadinhos foram colocados em chapa de aquecimento para a evaporação do ácido, seguida de adição de 2 mL de HF e subsequente evaporação. Após a evaporação do ácido e resfriamento à temperatura ambiente, foi adicionado 1 g de Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e os cadinhos colocados em forno mufla. A temperatura do forno foi então elevada até 1100 °C e mantida por 1 h nessa temperatura. Após esfriar à temperatura ambiente, um sólido transparente foi observado, o qual foi dissolvido pela imersão do cadinho com o fundente em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) sob aquecimento a aproximadamente 90 °C. Depois de dissolvida a pastilha, o cadinho foi removido e a solução foi evaporada até 10 mL, que foram, então, transferidos para frasco de polipropileno contendo 1 mL de HNO<sub>3</sub> e o volume elevado a 50 mL com água.

Para a amostra de fluorita, além dos procedimentos 1 e 2 acima descritos, também foi utilizado o procedimento 3, abaixo:

**Procedimento 3:** 150 mg de amostra foram transferidos para frascos de PTFE ao qual foram adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub> e 4 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20% (m/v) e a mistura deixada em repouso por 1 h. Em seguida, os frascos foram fechados e colocados em bloco metálico para aquecer durante 6 h a 200 °C. Após resfriamento à temperatura ambiente, a solução obtida foi transferida para frasco graduado de polipropileno e o volume elevado a 50 mL com água.

As amostras de pilha recarregável do tipo NiMH foram abertas mecanicamente e o ânodo (pólo negativo) separado, homogeneizado através de moagem em gral de ágata e depois armazenado em frascos de polipropileno. Posteriormente, subamostras desse material foram decompostas mediante os quatro diferentes procedimentos a seguir descritos.

**Procedimento A:** 200 mg da amostra foram transferidos para tubo de vidro (2,0 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura) e adicionados 4 mL de água-régia. A mistura foi deixada em repouso por 15 horas. Após esse período, o tubo foi colocado em bloco metálico para aquecer a 70 °C por 4 horas, em sistema aberto. A solução obtida foi transferida para frasco graduado de polipropileno e o volume elevado a 50 ml com água.

**Procedimento B:** 1,50 g da amostra foram colocados em cadinho de porcelana para posterior calcinação da mesma em forno mufla. Para a calcinação, foi utilizada rampa de aquecimento (250 °C/30 min, 500 °C/60 min e 700 °C/60 min). As cinzas obtidas foram decompostas segundo o procedimento A, acima descrito.

**Procedimento C:** 200 mg da amostra calcinada (conforme descrito no procedimento B) foram transferidos para frascos de PTFE, ao qual foram adicionados 4 mL de água-régia e a mistura deixada em repouso por 15 horas. Após este período, os frascos foram fechados e colocados em bloco metálico e o conteúdo aquecido a 100 °C por 1 h e 150 °C por 3 h. A solução obtida foi transferida para frasco graduado de polipropileno e o volume elevado a 50 mL com água.

**Procedimento D:** foi utilizada fusão alcalina (o procedimento 2 anteriormente descrito).

A amostra de vinho tinto (utilizada para o desenvolvimento de método) foi preparada mediante os três diferentes procedimentos a seguir descritos:

1) Transferência de 5 mL de amostra e 1 mL de HNO<sub>3</sub> a frasco de polipropileno graduado e a mistura deixada em repouso por 24 horas. A solução obtida foi diluída 10 vezes com água.



2) Transferência de 5 mL de amostra e 1 mL de HNO<sub>3</sub> a frasco de polipropileno graduado e a mistura deixada em repouso por 1 hora. A solução obtida foi sonicada em banho ultrassônico por 1 hora, ou sonicada mediante sonda durante 30, 60, 90 e 120 segundos. Posteriormente, todas as soluções das amostras sonicadas foram diluídas 10 vezes com água.

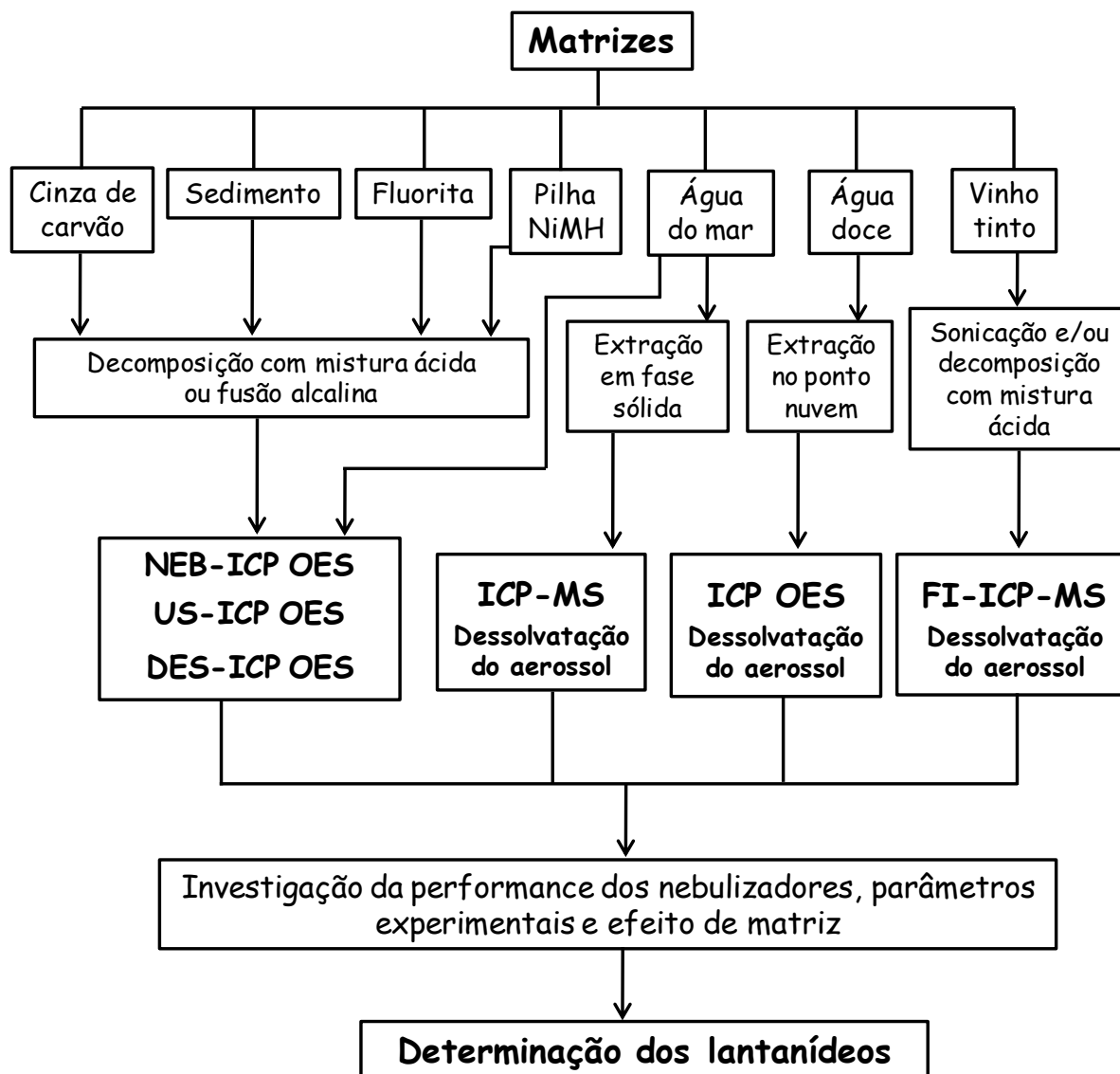
3) Transferência de 1 mL de amostra para frasco de PTFE, seguida da adição de 3 mL de HNO<sub>3</sub> e a mistura deixada em repouso durante 15 horas, mantendo-se o frasco semi-tampado. Posteriormente, o frasco foi fechado e colocado em bloco metálico para aquecer a mistura. O aquecimento ocorreu em três estágios: 50 °C por 1 h, 100 °C por 1 h e 150 °C por 3 h. Após a decomposição da amostra e resfriamento à temperatura ambiente, a solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno graduado e o volume foi completado com água até 25 mL ou 10 mL.

As amostras de água de poço e de rio, coletadas e mantidas a 4 °C, foram filtradas e acidificadas com HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) antes da determinação direta dos lantanídeos. Para os procedimentos de pré-concentração mediante CPE e minicoluna contendo 8-HQ, as amostras de água de rio e de poço foram filtradas e o pH ajustado para 5, enquanto que o tratamento dado à água do mar foi somente o ajuste do pH para 5.

**Procedimento de pré-concentração mediante CPE:** alíquotas das amostras de água (7 mL) ou soluções de calibração foram transferidas para frascos de polipropileno graduado e em seguida foram adicionados aos frascos 280 µL de 2-TTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,14 g de Triton X-114 10% (m/v) e o volume da solução completado a 14 mL, com solução-tampão (acetato de amônio/ácido acético) pH = 5. Após, a mistura foi aquecida a 60 °C em banho-maria durante 20 min, em seguida foi centrifugada a 3200 rpm por 5 min para acelerar a separação das fases e então resfriada em banho de gelo por 10 min para aumentar a viscosidade da fase rica. A fase pobre em surfactante foi separada pela inversão do frasco e a solução residual foi removida com uma pipeta *Pasteur*. A fase rica que permaneceu no frasco (300 µL) foi diluída com 100 µL de metanol e 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>. Vale salientar que a temperatura e o tempo de aquecimento foram usados conforme descritos na literatura<sup>106</sup>.

Todas as amostras foram analisadas em triplicata, com acompanhamento de uma triplicata de provas em branco.

A Figura 8 resume os procedimentos de preparação das amostras e as técnicas empregadas neste trabalho.



**Figura 8.** Esquema dos procedimentos, métodos e técnicas empregadas para a determinação dos lantanídeos. NEB: nebulização pneumática; US: nebulização ultrassônica; DES: nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS POR ICP OES

#### 5.1.1 Materiais ambientais e geológicos

Investigações iniciais foram feitas em relação a possíveis interferências espectrais, utilizando-se soluções mono ou multielementares dos lantanídeos e os nebulizadores ultrassônico, microconcêntrico e pneumático com dessolvatação do aerossol. Os sinais dos analitos foram medidos em ambas as vistas de observação do plasma (axial e radial), sendo monitoradas pelo menos duas linhas espectrais por elemento. Os LDs obtidos para os nebulizadores ultrassônico e microconcêntrico para todas as linhas espectrais investigadas são mostrados no ANEXO 1. As linhas espectrais mostradas na Tabela VII foram selecionadas, uma vez que não foram observadas interferências espectrais entre os lantanídeos e também porque melhores LDs foram obtidos.

O limite de detecção para cada linha espectral foi calculado a partir da equação:  $LD = b + 3s$ , onde  $b$  é a concentração média de 10 medidas consecutivas do branco ( $\text{HNO}_3$  0,75 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e  $s$  é o desvio-padrão dessas medidas. Como esperado, os menores LDs foram obtidos através de nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma (Tabela VII). Os melhores LDs obtidos mediante a nebulização ultrassônica são devidos, principalmente, à produção de gotas pequenas, aumentando a eficiência de transporte<sup>107</sup>. Além disso, maior quantidade de amostra é também transportada até o plasma porque a vazão da amostra é maior quando é usado nebulizador ultrassônico.

Os LDs obtidos para o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol são menores que aqueles obtidos com emprego do nebulizador microconcêntrico, uma vez que o aerossol dessolvatado minimiza a formação de óxidos e melhora as características do plasma.

Foi verificado que para a determinação de Pr, Sm e Gd em cinza de carvão devem ser monitoradas as linhas 414,311 nm, 360,949 nm e 335,047 nm, respectivamente, a fim de se obter resultados mais exatos. Conforme descrito na literatura<sup>108-109</sup>, linhas espectrais dos lantanídeos podem sobrepor-se. Por exemplo, o Dy (linhas espectrais 390,840, 359,316 e 342,239 nm)<sup>108</sup> pode interferir nas determinações de Pr, Sm e Gd, dependendo das concentrações desses elementos na amostra. A linha

mais sensível do Tb (350,917 nm) não pôde ser monitorada na determinação deste elemento na amostra de sedimento do Tibet devido à interferência do Pr (350,918 nm)<sup>109</sup>.

**Tabela VII.** Linhas espectrais selecionadas para a determinação dos lantanídeos por ICP OES e respectivos limites de detecção (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), em função da vista de observação do plasma e tipo de nebulizador.

Elemento e linha espectral, nm	Nebulizador e Vista de Observação do Plasma					
	Microconcêntrico		Ultrassônico		Pneumático com dessolvatação do aerossol	
	Axial	Radial	Axial	Radial	Axial	Radial
La (II) 398,852	0,164	0,818	0,010	0,073	0,347	0,758
Ce (II) 413,380	1,436	4,799	0,069	0,272	0,359	3,412
Pr (II) 414,311	1,114	2,767	0,036	0,237	0,577	2,976
Pr (II) 390,844 <sup>a</sup>	0,834	3,401	0,041	0,205	0,349	2,567
Nd (II) 406,109	1,252	2,696	0,060	0,194	0,263	2,771
Sm (II) 360,949	0,804	2,023	0,062	0,417	0,127	0,259
Sm (II) 359,260 <sup>a</sup>	2,077	3,398	0,039	0,221	0,456	1,863
Eu (II) 381,967	0,034	0,140	0,003	0,019	0,134	1,230
Gd (II) 335,047	0,504	2,684	0,036	0,309	0,158	1,004
Gd (II) 342,247 <sup>a</sup>	0,196	0,659	0,012	0,106	0,119	0,857
Tb (II) 350,917	0,349	1,942	0,023	0,211	0,224	2,006
Tb (II) 367,635 <sup>a</sup>	1,354	4,610	0,039	0,239	0,126	0,987
Dy (II) 353,170	0,165	0,579	0,007	0,045	0,127	0,102
Ho (II) 345,600	0,167	0,512	0,008	0,065	0,047	0,734
Er (II) 349,910	0,160	0,922	0,013	0,137	0,053	0,758
Tm (II) 384,802	0,433	1,050	0,009	0,080	0,259	3,412
Yb (II) 328,937	0,018	0,061	0,003	0,090	0,077	2,976
Lu (II) 261,542	0,017	0,124	0,003	0,014	0,049	2,567

<sup>a</sup> monitorada para a determinação dos elementos na amostra de sedimento do Tibet.

O gás de nebulização e a potência do plasma podem ter um efeito importante na formação de óxidos de lantanídeos e robustez do plasma. Dessa forma, a vazão do gás de nebulização e a potência do plasma foram avaliadas. A vazão do gás nebulização foi variada na faixa de 0,60-0,80 L min<sup>-1</sup>, sendo a máxima intensidade de sinal observada à vazão de 0,65 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador microconcêntrico, 0,70 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador ultrassônico e 0,60 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.

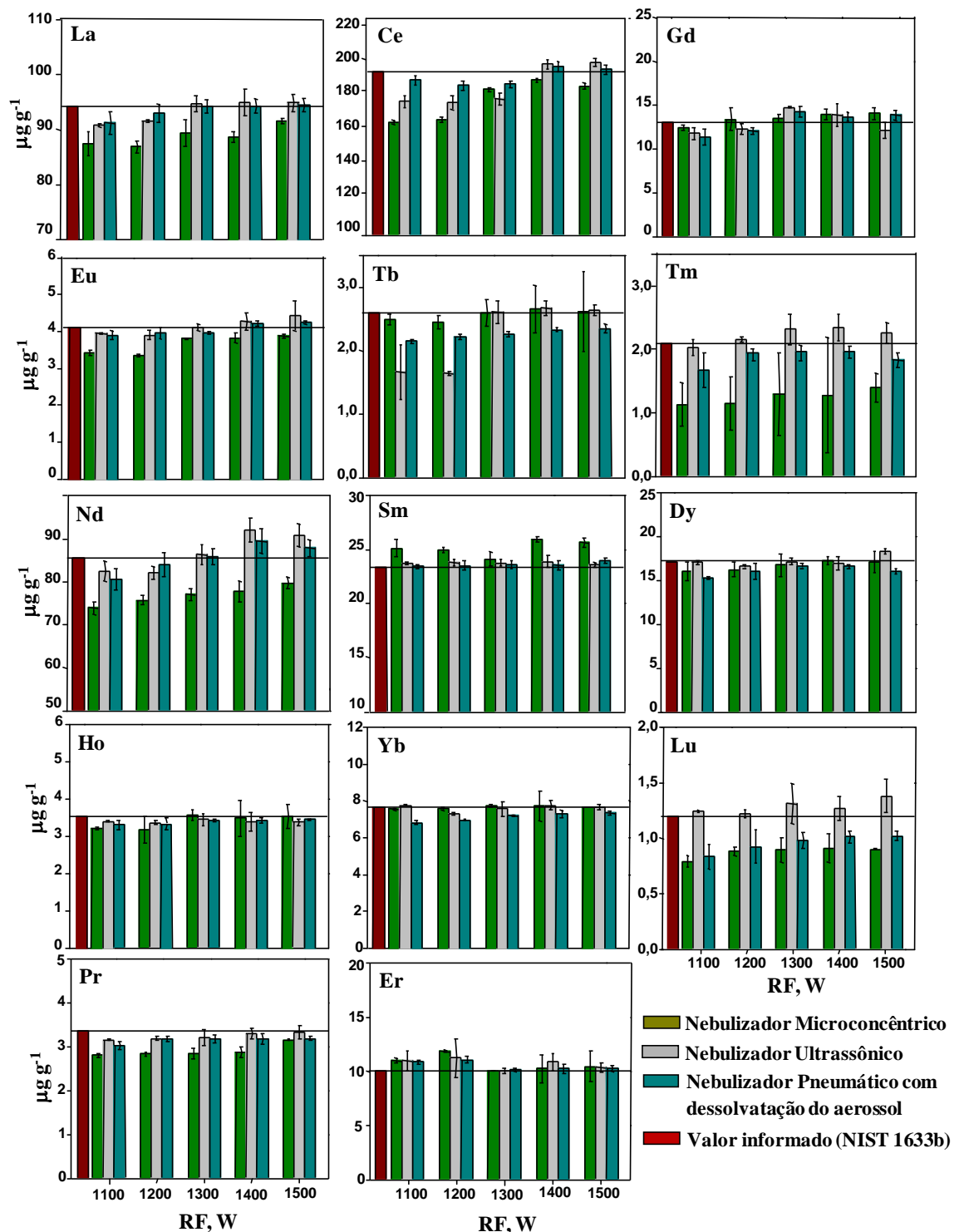
Na Figura 9 é indicado o desempenho dos nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol em função da potência do plasma para o material de referência certificado de cinza de carvão (NIST 1633b). Salienta-se que uma nova curva de calibração foi obtida para cada potência aplicada. Os valores esperados são informados no certificado, com exceção de Pr, que foi adicionado à amostra. O procedimento 1 foi utilizado para a decomposição da amostra. Nessa figura pode ser verificado que a precisão e exatidão foram melhores para a maioria dos elementos quando foram utilizados os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol. Para ambos nebulizadores, a potência de radiofrequência pode ser fixada em 1300 W para La, Tb, Nd, Dy, Sm, Yb, Ho, Eu e Er; 1400 W para Ce, Gd e Pr e 1200 W para Tm e Lu. Vale destacar que as concentrações obtidas para Tm e Lu são menores que o valor esperado em qualquer potência de radiofrequência aplicada quando é empregado o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol. Além disso, as concentrações de Tm e Lu estão próximas dos limites de detecção desses elementos para esse nebulizador (Tabela VII). Desta forma, o nebulizador ultrassônico foi escolhido para as medições posteriores, sendo a potência fixada em 1300 W para La, Tb, Nd, Dy, Sm, Yb, Ho, Eu e Er; 1400 W para Ce, Gd e Pr e 1200 W para Tm e Lu.

O melhor desempenho observado para o nebulizador ultrassônico em relação ao nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol pode ser explicado pela qualidade do aerossol produzido. Quantidades significativas do aerossol são constituídas por gotículas com diâmetro que varia em uma ordem de grandeza; o diâmetro de 90% das gotículas é maior do que 4 µm e inferior a 30 µm<sup>107</sup>.

O nebulizador ultrassônico produz aerossol com maior densidade de partículas que o nebulizador microconcêntrico, fazendo com que a conversão para espécie atômica e iônica ocorra mais facilmente<sup>110</sup>. Além disso, o aerossol dessolvatado minimiza a formação de óxidos, melhora as características do plasma e os limites de detecção<sup>107</sup>.

Apesar do maior consumo de amostra, a nebulização ultrassônica é vantajosa com respeito à determinação dos lantanídeos por ICP OES, em comparação com a nebulização pneumática convencional e pneumática com dessolvatação do aerossol.

Em relação ao nebulizador microconcêntrico, o sinal do analito é em geral maior quando a potência de radiofrequência aplicada é maior que 1300 W. Na Figura 9 observa-se também que as concentrações de Tm, Nd, Lu, Pr, Eu, La e Ce encontradas são menores que o valor esperado em qualquer potência de radiofrequência aplicada, quando esse nebulizador é utilizado.



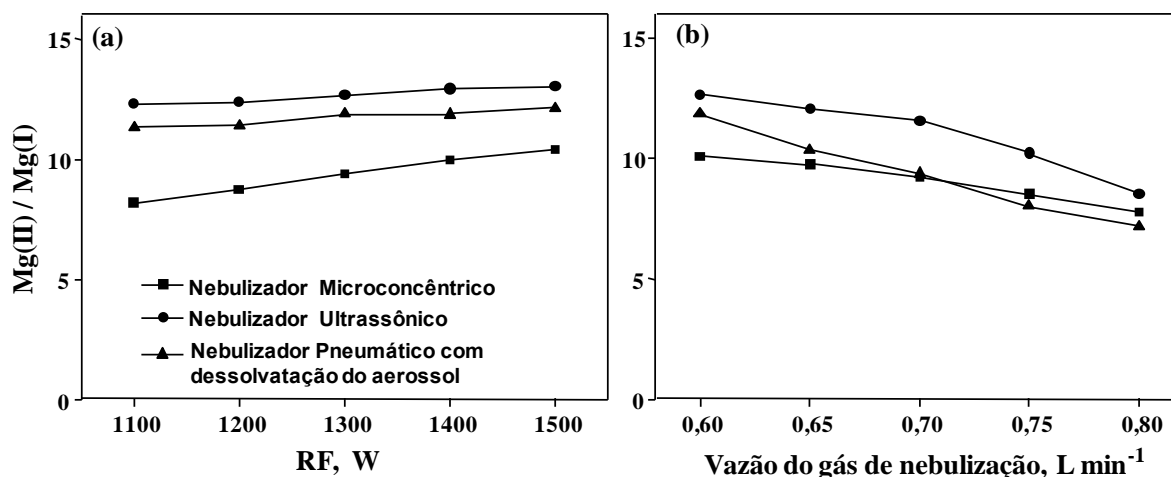
**Figura 9.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma nas determinações de lantanídeos em cinza de carvão certificada (NIST 1633b); vazão da amostra: 0,75; 2,5 e 0,65  $\text{mL min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vazão do gás de nebulização: 0,65; 0,70 e 0,60  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vista de observação do plasma: axial. As barras de erro representam o desvio padrão de três replicatas da amostra.

A vazão do gás de nebulização e a potência de radiofrequência aplicada, além de influenciar na formação de óxidos e na intensidade do sinal, têm ainda efeito importante na robustez do plasma. Condições robustas do plasma têm sido associadas com alta potência de radiofrequência aplicada, baixa vazão do gás de nebulização e maior diâmetro do tubo injetor<sup>111-112</sup>. A robustez do plasma é avaliada através da razão entre as intensidades de emissão de duas linhas espectrais do Mg (linha iônica em 280,271 nm e linha atômica em 285,213 nm). O plasma é considerado robusto quanto a razão Mg(II) 280,271 nm/Mg(I) 285,213 nm for maior ou igual a 10.

A fim de verificar a robustez do plasma nas condições estabelecidas em relação à potência de radiofrequência aplicada e vazão do gás de nebulização para os três nebulizadores investigados (microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol), foi avaliada a razão entre as intensidades de emissão de Mg(II) e Mg(I) na presença da matriz, conforme mostrado na Figura 10.

Na Figura 10(a) pode ser verificado que para os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, independentemente da potência de radiofrequência aplicada, o plasma pode ser considerado robusto. O mesmo não se observa para o nebulizador microconcêntrico, onde a robustez do plasma é alcançada em potência acima de 1400 W. Em relação à influência da vazão do gás de nebulização (Figura 10b), o plasma pode ser considerado robusto quando a vazão for entre 0,60 a 0,70 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador ultrassônico e 0,60 a 0,65 L min<sup>-1</sup> para os nebulizadores microconcêntrico e pneumático com dessolvatação do aerossol. É importante mencionar que nas condições estabelecidas para o nebulizador ultrassônico, conforme mostrado na Figura 9 (vazão do gás de nebulização de 0,70 L min<sup>-1</sup>, potência de 1300 W para La, Tb, Nd, Dy, Sm, Yb, Ho, Eu e Er; 1400 W para Ce, Gd e Pr e 1200 W para Tm e Lu), o plasma pode ser considerado robusto (Figura 10).





**Figura 10.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma e vazão do gás de nebulização na razão Mg(II)/Mg(I) para os diferentes nebulizadores. Condições: vazão do gás de nebulização: 0,65; 0,70 e 0,60 L min<sup>-1</sup> para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente em (a); potência de radiofrequência: 1500 W em (b).

A metodologia desenvolvida para a determinação de lantanídeos por ICP OES foi aplicada para material de referência certificado de cinza de carvão (NIST 1633b), sedimento de rio (BCR-320) e sedimento do Tibet (NCS DC70319). O teste *t* (de *student*)<sup>113</sup> foi utilizado para verificar se os resultados obtidos tinham ou não diferenças significativas dentro de um intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). As concentrações obtidas são mostradas na Tabela VIII e são referentes às soluções das amostras decompostas segundo procedimento 1 (seção 4.4). Como pode ser verificado nesta tabela e de acordo com o teste *t*, as concentrações encontradas não são significativamente diferentes das certificadas ou informadas, com exceção do Eu no sedimento de rio. Esse elemento também foi determinado por ICP-MS, utilizando-se nebulizador ultrassônico. Conforme Tabela VIII e de acordo com o teste *t*, a concentração de Eu determinada por ICP-MS concorda com a encontrada por ICP OES.

Em relação aos procedimentos 1 e 2 (seção 4.4) utilizados para a decomposição das amostras sólidas analisadas, pode-se concluir que ambos os procedimentos podem ser empregados. No entanto, a solução obtida pelo método de fusão necessita de uma maior diluição para reduzir as interferências causadas pela matriz e também evitar o entupimento do nebulizador microconcêntrico. É importante salientar que a adição H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> não só dissolve os compostos precipitados sob a forma de fluoretos<sup>114</sup>, mas

também reage com o HF, produzindo ácido fluorobórico ( $\text{HBF}_4$ )<sup>115</sup>, evitando danos ao sistema de introdução da amostra no ICP, causados pelo HF.

**Tabela VIII.** Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). As amostras foram decompostas segundo o procedimento 1 (seção 4.4).

Elemento	Cinza de carvão, $\mu\text{g g}^{-1}$		Sedimento de rio, $\mu\text{g g}^{-1}$		Sedimento de Tibet, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Informado	Encontrado	Informado	Encontrado	Certificado	Encontrado
La	94	94,6 ± 1,6	45,7	44,7 ± 1,6	42,6 ± 2,4	42,1 ± 0,9
Ce	190	195 ± 3	94,4	98,9 ± 1,7	78,1 ± 4,6	78,5 ± 2,3
Pr	3,30 <sup>a</sup>	3,21 ± 0,32	0,50 <sup>a</sup>	0,48 ± 0,04	8,57 ± 0,43	8,96 ± 0,28
Nd	85	86,3 ± 1,8	-	43,9 ± 0,5	30,6 ± 0,8	28,7 ± 1,4
Sm	20	20,3 ± 0,3	-	11,3 ± 0,7	5,42 ± 0,30	5,36 ± 0,71
Eu	4,1	4,42 ± 0,41	1,6; 2,02 ± 0,17 <sup>b</sup>	2,18 ± 0,41	0,97 ± 0,05	1,03 ± 0,02
Gd	13	12,1 ± 0,9	-	6,52 ± 0,20	4,57 ± 0,23	4,65 ± 0,13
Tb	2,6	2,64 ± 0,09	1,0 <sup>a</sup>	1,10 ± 0,10	0,70 ± 0,04	0,86 ± 0,13
Dy	17	18,1 ± 0,3	-	3,40 ± 0,10	3,91 ± 0,21	3,60 ± 0,18
Ho	3,5	3,34 ± 0,10	2,50 <sup>a</sup>	2,53 ± 0,03	0,79 ± 0,06	0,71 ± 0,04
Er	10,4 <sup>a</sup>	10,9 ± 0,9	-	4,32 ± 0,08	2,39 ± 0,12	2,45 ± 0,09
Tm	2,1	2,26 ± 0,16	-	0,63 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,43 ± 0,03
Yb	7,6	7,62 ± 0,12	-	2,39 ± 0,02	2,55 ± 0,08	2,24 ± 0,15
Lu	1,2	1,38 ± 0,15	-	0,37 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,41 ± 0,02

<sup>a</sup> adicionado; <sup>b</sup> determinado por ICP-MS.

O método desenvolvido foi também aplicado para analisar cinza de carvão proveniente da região Sul do Brasil (Candiota/Rio Grande do Sul, Capivari de Baixo/Santa Catarina e Figueira/Paraná). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IX, onde se pode observar que as concentrações são maiores na amostra proveniente de Figueira, principalmente as de Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Lu e Yb, que são cerca de 2 vezes superiores às encontradas nas amostras das outras regiões. Isto foi também observado para outros elementos (As, Ce, Co, Mo, Pb, U e Zn) por Depoi *et al.*<sup>105</sup>.

**Tabela IX.** Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras de cinza de carvão provenientes de minas localizadas em Candiota no RS, Capivari de Baixo em SC e Figueira no PR, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). As amostras foram decompostas segundo o procedimento 1 (seção 4.4).

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Candiota	Capivari de Baixo	Figueira
<b>La</b>	$65,3 \pm 2,5$	$103 \pm 1$	$121 \pm 1$
<b>Ce</b>	$100 \pm 3$	$202 \pm 5$	$238 \pm 2$
<b>Pr</b>	$< 0,012$	$< 0,012$	$< 0,012$
<b>Nd</b>	$65,1 \pm 2,7$	$97,5 \pm 2,1$	$114 \pm 1$
<b>Sm</b>	$13,4 \pm 0,3$	$22,0 \pm 0,6$	$25,0 \pm 0,52$
<b>Eu</b>	$1,78 \pm 0,05$	$3,73 \pm 0,13$	$6,29 \pm 0,32$
<b>Gd</b>	$< 0,012$	$13,9 \pm 1,3$	$28,1 \pm 1,7$
<b>Tb</b>	$< 0,009$	$< 0,009$	$< 0,009$
<b>Dy</b>	$8,89 \pm 0,15$	$13,0 \pm 0,2$	$27,6 \pm 0,3$
<b>Ho</b>	$< 0,003$	$< 0,003$	$2,46 \pm 0,23$
<b>Er</b>	$10,0 \pm 0,13$	$15,7 \pm 0,3$	$23,5 \pm 0,1$
<b>Tm</b>	$1,52 \pm 0,27$	$2,21 \pm 0,15$	$4,39 \pm 0,08$
<b>Yb</b>	$6,25 \pm 0,31$	$9,30 \pm 0,23$	$15,7 \pm 0,1$
<b>Lu</b>	$1,03 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,08$	$2,35 \pm 0,03$

Os valores precedidos por  $<$  são os limites de detecção do método.

Da mesma forma que foi feito para a cinza de carvão, o sedimento de rio e sedimento do Tibet, também foram avaliados diferentes procedimentos de preparo da amostra de fluorita e os resultados obtidos são mostrados na Tabela X. Como pode ser observado nesta tabela, concentrações mais altas foram em geral encontradas quando se utilizou a fusão alcalina. Observou-se que a amostra decomposta mediante fusão alcalina (procedimento 2) foi totalmente decomposta, possivelmente porque a temperatura de fusão é mais elevada que aquela usualmente utilizada nas decomposições com ácidos, chegando a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aumentando a reatividade e solubilidade do material. No processo de fusão o mineral original é convertido em

formas sólidas que são facilmente dissolvidas em ácidos<sup>115</sup>. Yu *et al.*<sup>95</sup> observaram contaminação pelo fundente (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), principalmente para amostras geológicas com menor concentração de lantanídeos. Contudo, no presente trabalho não se constatou contaminação das provas em branco, utilizando-se Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> como fundente.

**Tabela X.** Concentrações dos lantanídeos encontradas em fluorita, utilizando-se nebulização ultrassônica e vista de observação axial do plasma; as incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3). Os procedimentos 1, 2 e 3 são descritos na seção 4.4.

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Procedimento 1	Procedimento 2	Procedimento 3
<b>La</b>	40,6 ± 4,1	58,5 ± 10,9	45,0 ± 12,8
<b>Ce</b>	337 ± 49	320 ± 11	295 ± 5
<b>Pr</b>	15,2 ± 4,7	24,0 ± 1,7	15,5 ± 0,3
<b>Nd</b>	75,1 ± 15,8	138 ± 3	97,5 ± 4,7
<b>Sm</b>	82,3 ± 21,7	87 ± 8	82,0 ± 15,2
<b>Eu</b>	42,5 ± 1,5	54,9 ± 1,7	45,4 ± 6,0
<b>Gd</b>	49,7 ± 1,1	66,3 ± 2,2	47,1 ± 0,6
<b>Tb</b>	6,82 ± 1,44	9,96 ± 0,61	7,56 ± 0,50
<b>Dy</b>	76,0 ± 2,7	85,9 ± 3,6	77,9 ± 10,4
<b>Ho</b>	7,21 ± 0,88	10,1 ± 1,3	9,33 ± 2,07
<b>Er</b>	34,3 ± 4,4	39,9 ± 2,3	35,4 ± 7,6
<b>Tm</b>	21,1 ± 8,5	13,4 ± 1,5	12,5 ± 2,0
<b>Lu</b>	2,96 ± 0,22	4,23 ± 1,06	3,79 ± 0,75
<b>Yb</b>	8,50 ± 0,23	11,7 ± 0,4	9,05 ± 1,53

### 5.1.2 Pilhas

Nas pilhas do tipo NiMH o eletrodo positivo (cátodo) é constituído por camadas contendo hidróxido de níquel, enquanto que o ânodo (polo negativo) é uma liga metálica com propriedades absorventes de hidrogênio<sup>116</sup>. Esta liga combina um metal A com um metal B e conforme a combinação as pilhas são classificadas como AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>5</sub> e A<sub>2</sub>B. Na Tabela XI é descrita a classificação das pilhas bem como a composição de cada tipo de pilha<sup>117</sup>.

**Tabela XI.** Classificação e composição das pilhas do tipo NiMH<sup>117</sup>.

Tipo A <sub>x</sub> B <sub>x</sub>	AB (ZrNi)	AB <sub>2</sub> (TiNi <sub>2</sub> )	AB <sub>5</sub> (LaNi <sub>5</sub> )	A <sub>2</sub> B (Ti <sub>2</sub> Ni)
Composição	A = Zr, Ti B = Ni, Fe, Cr, V	A = V, Ti B = Zr, Ni, Cr, Co, Fe, Mn	A = <i>Mischmetal</i> , La, Ce, Ti B = Ni, Co, Mn, Al	A = Mg, Ti B = Ni

As pilhas NiMH do tipo AB<sub>5</sub> representam uma fonte de lantanídeos, uma vez que, por motivos econômicos, o La é substituído por uma liga conhecida como *Mischmetal* (mistura composta principalmente por Ce (50-55%), La (18-28%), Nd (12-18%) e outros lantanídeos como impurezas)<sup>2</sup>. Neste trabalho, foram determinados lantanídeos em pilhas do tipo AB<sub>5</sub>. Quatro diferentes procedimentos de preparo de amostra foram avaliados (conforme descrito na seção 4.4) e os resultados são mostrados na Tabela XII. Na solução da amostra decomposta segundo procedimento A (decomposição ácida sem etapa prévia de calcinação) foi observada presença de materiais insolúveis. No entanto, nas soluções decompostas segundo os procedimentos B e C (decomposição ácida com etapa prévia de calcinação) e D (fusão alcalina) não foram verificadas quantidades significativas de resíduo.

Conforme relatado na literatura<sup>118-119</sup>, o material insolúvel observado nas soluções das amostras de pilha decompostas corresponde ao carbono presente no conteúdo ativo das pilhas. As concentrações dos lantanídeos obtidas quando se empregou a decomposição com água-régia em sistema aberto e sem etapa prévia de calcinação (procedimento A) e decomposição ácida com etapa prévia de calcinação (procedimentos B e C) foram concordantes, como se pode observar na Tabela XII. De

acordo com o teste  $t$ , as concentrações encontradas não foram significativamente diferentes num intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Desta forma, o procedimento A foi escolhido, uma vez que o tempo de preparo das amostras é menor (sem etapa prévia de calcinação) e o risco de contaminação é diminuído.

Também foi verificado que para a determinação de Sm, Er e Tm em pilha do tipo NiMH devem ser monitoradas as linhas 359,260 nm, 337,271 nm e 346,220 nm, respectivamente, a fim de se evitar interferência espectral. As linhas espectrais 360,949 nm do Sm; 349,910 nm do Er e 384,802 nm do Tm não puderam ser monitoradas devido às interferências do Cr (360,948 nm) e do Ce (349,915 e 384,810 nm). Além disso, testes de recuperação do analito foram realizados e foram obtidos valores mais exatos (recuperação próxima a 100%) quando a solução da amostra foi diluída, pelo menos, 50 vezes; em diluições menores as recuperações foram superestimadas para a maioria dos analitos.

Em virtude da presença de resíduos e do conteúdo de sais na solução, para a determinação de lantanídeos em pilhas foi utilizado um nebulizador para soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos ou dispersos na solução da amostra, para introduzir a amostra no plasma (GemCone<sup>®</sup> acoplado à câmara ciclônica).

**Tabela XII.** Concentrações dos lantanídeos encontradas em pilha do tipo NiMH, determinadas por ICP OES. Um nebulizador GemCone<sup>®</sup> acoplado à câmara ciclônica foi utilizado para introduzir a solução da amostra no plasma. Procedimento A: decomposição com água-régia em sistema aberto sem etapa prévia de calcinação; procedimento B: decomposição com água-régia em sistema aberto com etapa prévia de calcinação; procedimento C: decomposição com água-régia em bloco digestor com etapa prévia de calcinação; procedimento D: fusão alcalina.

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$			
	Procedimento A	Procedimento B	Procedimento C	Procedimento D
La <sup>a</sup>	4,96 ± 0,07	4,39 ± 0,07	4,28 ± 0,10	4,92 ± 0,04
Ce <sup>a</sup>	5,08 ± 0,11	4,43 ± 0,03	4,29 ± 0,10	2,55 ± 1,61
Pr <sup>a</sup>	0,394 ± 0,004	0,344 ± 0,006	0,336 ± 0,008	0,403 ± 0,005
Nd <sup>a</sup>	1,189 ± 0,002	1,045 ± 0,013	1,026 ± 0,016	1,173 ± 0,011
Sm	904 ± 1	807 ± 38	827 ± 15	885 ± 20
Eu	63,8 ± 1,8	57,4 ± 1,0	57,5 ± 0,4	61,8 ± 1,8
Gd	47,7 ± 2,0	45,8 ± 0,6	45,5 ± 1,9	31,9 ± 4,5
Tb	154 ± 3	142 ± 3	142 ± 1	61,5 ± 50,0
Dy	< 0,73	< 0,73	< 0,73	< 0,73
Ho	10,4 ± 0,2	9,03 ± 1,02	9,71 ± 0,92	11,9 ± 1,0
Er	12,2 ± 0,9	10,3 ± 1,4	9,53 ± 0,81	< 0,52
Tm	< 0,66	< 0,66	< 0,66	< 0,66
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	< 0,67	< 0,67	< 0,67	< 0,67

<sup>a</sup> valores expressos em % (m/m); os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

A metodologia desenvolvida foi posteriormente aplicada para análise de outras amostras de pilhas NiMH e pilhas à base de lítio, sendo os resultados mostrados na Tabela XIII. Nesta tabela observam-se concentrações relativamente elevadas de La, Ce, Nd e Pr nas pilhas do tipo NiMH. Conforme descrito na literatura<sup>120-121</sup>, a concentração total de lantanídeos presentes nesse tipo de pilha (NiMH) é ao nível de % (m/m), o que está de acordo com os valores encontrados, demonstrando a importância da reciclagem das pilhas. Os lantanídeos não foram detectados nas pilhas à base de Li, com exceção de

La e Ce que foram encontrados em uma amostra, mas em baixa concentração ( $118 \pm 16$  e  $21,6 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$  de La e Ce, respectivamente).

**Tabela XIII.** Concentrações de lantanídeos encontradas em amostras de pilha NiMH do tipo AB<sub>5</sub>, expressas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , determinadas por ICP OES. Um nebulizador GemCone® acoplado à câmara ciclônica foi utilizado para introduzir a solução da amostra no plasma. As amostras foram decompostas mediante o procedimento A (decomposição com água-régia em sistema aberto).

Elemento e linha espectral	Pilhas do tipo NiMH			
	1	2	3	4
La <sup>a</sup> 398,852	$3,22 \pm 0,19$	$3,21 \pm 0,45$	$4,90 \pm 0,05$	$14,1 \pm 0,49$
Ce <sup>a</sup> 413,380	$0,81 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,12$	$5,27 \pm 0,06$	$9,47 \pm 0,23$
Pr <sup>a</sup> 414,311	$0,04 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,10$	$0,39 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$
Nd <sup>a</sup> 406,109	$0,32 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,06$	$1,19 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,11$
Sm 359,260	$87,4 \pm 4,8$	$147 \pm 20$	$882 \pm 44$	$790 \pm 21$
Eu 381,967	$< 0,15$	$< 0,15$	$61,1 \pm 0,3$	$49,8 \pm 1,0$
Gd 335,047	$< 3,75$	$28,0 \pm 1,9$	$58,8 \pm 7,8$	$33,8 \pm 0,4$
Tb 350,917	$31,5 \pm 0,8$	$35,4 \pm 2,6$	$154 \pm 3$	$164 \pm 1,6$
Dy 353,170	$< 0,73$	$< 0,73$	$< 0,73$	$< 0,73$
Ho 345,600	$< 1,10$	$< 1,10$	$< 1,10$	$< 1,10$
Er 337,271	$< 0,52$	$< 0,52$	$< 0,52$	$< 0,52$
Tm 346,220	$30,9 \pm 2,0$	$26,2 \pm 1,5$	$< 0,66$	$< 0,66$
Yb 328,937	$0,32 \pm 0,01$	$< 0,20$	$< 0,20$	$< 0,20$
Lu 261,542	$< 0,67$	$< 0,67$	$< 0,67$	$< 0,67$

<sup>a</sup> valores expressos em % (m/m); os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

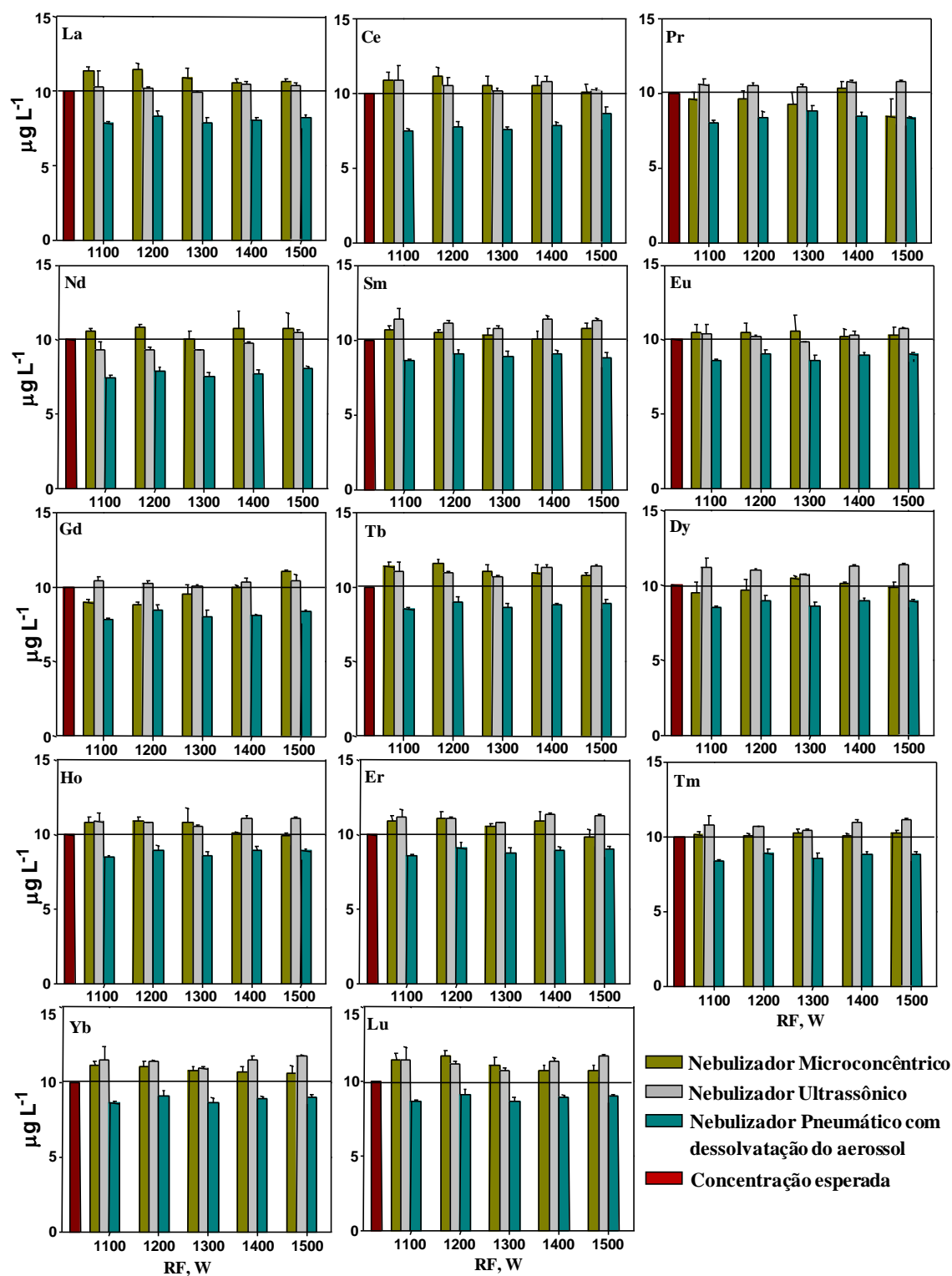


### 5.1.3 Água do mar

A interferência da matriz água do mar foi avaliada utilizando-se nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, nebulizador ultrassônico e nebulizador microconcêntrico. A vazão do gás nebulização foi variada na faixa de 0,60-0,80 L min<sup>-1</sup> e a máxima intensidade do sinal foi observada a 0,60 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador microconcêntrico; 0,70 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador ultrassônico e 0,60 L min<sup>-1</sup> para o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.

Na Figura 11 é comparado o desempenho dos nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol em função da potência do plasma, para os lantanídeos em água do mar diluída 200 vezes. Nessa figura pode ser verificado que a precisão e exatidão foram melhores para a maioria dos elementos quando foi utilizado o nebulizador ultrassônico. De acordo com os resultados obtidos, a potência de radiofrequência foi fixada em 1,3 kW para La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu e 1,4 kW para Nd, para as medidas posteriores mediante utilização de nebulizador ultrassônico.

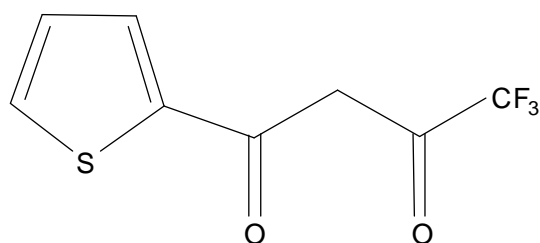
Em relação ao nebulizador microconcêntrico, a potência de radiofrequência aplicada foi fixada em 1,3 kW para Nd; 1,4 kW para La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Tm e 1,5 kW para Ce, Er, Lu, Yb e Tb. Quanto ao nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, observa-se que as concentrações encontradas para todos os lantanídeos são menores (cerca de 10 a 15% abaixo do valor esperado), em qualquer potência de radiofrequência aplicada. Fenômeno semelhante foi relatado por Chuan *et al.*<sup>57</sup>, que compararam os desempenhos dos nebulizadores microconcêntrico e Aridus (nebulizador pneumático associado a sistema com membrana de dessolvatação) na determinação de lantanídeos em água do mar, utilizando espectrômetro de ICP-MS de alta resolução (a separação das massas é feita com setor eletromagnético). Quando utilizado o nebulizador Aridus, foi observada supressão do sinal (de 15 a 20%) para a maioria dos lantanídeos na presença da matriz de água do mar. Os autores sugeriram que essa supressão era devida a interferências físicas no sistema de geração do aerossol e para minimizar essas interferências utilizaram o Tb como padrão interno.



**Figura 11.** Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma, nas determinações de lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4). A água do mar foi diluída 200 vezes com  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionada dos analitos de modo a se obter  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos mesmos; vazão da amostra:  $0,75$ ;  $2,5$  e  $0,65 \text{ mL min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vazão do gás de nebulização:  $0,65$ ;  $0,70$ ;  $0,60 \text{ L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; vista de observação do plasma: axial. As barras de erro representam o desvio padrão de três replicatas da amostra. Uma nova curva de calibração foi obtida para cada potência aplicada.

Além da avaliação das interferências da matriz água do mar, foi também investigada a potencialidade da pré-concentração baseada na extração no ponto nuvem (CPE), a fim de minimizar as interferências de matriz e melhorar os limites de detecção. As concentrações dos lantanídeos em água doce e salgada variam na ordem de  $\eta\text{g L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$  e a determinação das mesmas por ICP OES requer, geralmente, uma etapa de pré-concentração. Desta forma, a CPE pode ser um método alternativo de pré-concentração do analito/separação da matriz na determinação de baixas concentrações de lantanídeos por ICP OES.

Quando há alterações apropriadas das condições do meio de uma solução onde a concentração micelar crítica for atingida, como, por exemplo, a mudança de temperatura, adição de um sal ou outro aditivo, ocorre a separação das micelas, resultando em uma fase concentrada denominada de fase rica em surfactante e uma fase aquosa chamada de fase pobre. Este é o princípio da extração baseada no ponto nuvem (CPE), já citado anteriormente. Neste trabalho foi empregado o 2-TTA como agente complexante e o Triton X-114 como surfactante para a formação das micelas. As determinações dos lantanídeos foram feitas utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol e ICP OES. A estrutura do 2-TTA é mostrada na Figura 12. Os grupos contendo átomos de oxigênio são bases duras, uma vez que se apresentam grupos doadores negativamente carregados, os quais podem realizar ligações estáveis com ácidos duros, por exemplo, os íons lantanídeos. A complexação dos íons lantanídeos com 2-TTA se dá através da formação de um complexo entre os átomos de oxigênio coordenados.

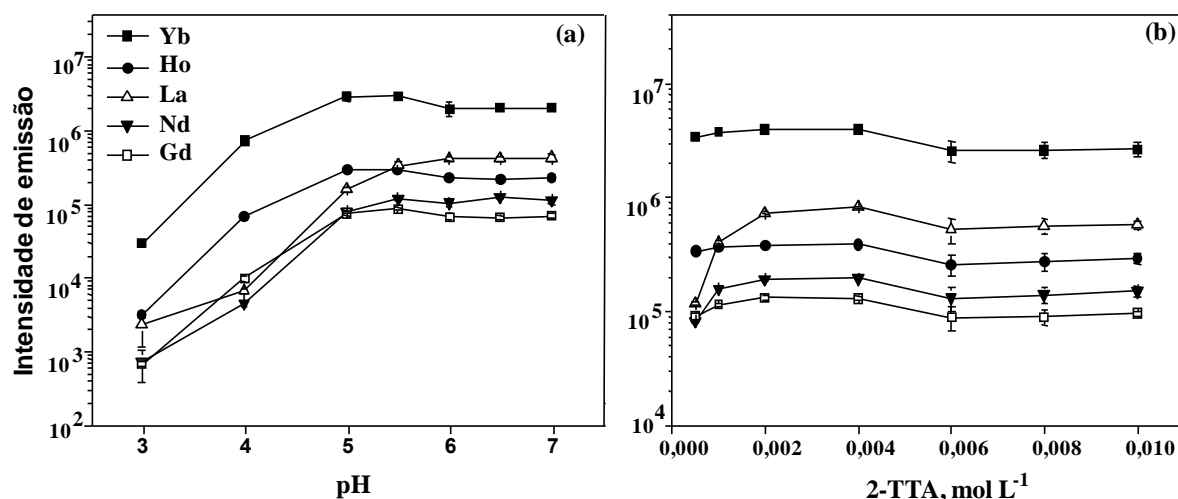


**Figura 12.** Estrutura molecular do 2-TTA.

Estudos preliminares referentes à adequação dos parâmetros para a pré-concentração baseada na CPE (pH da amostra, concentração do complexante e do surfactante) foram feitos utilizando-se solução aquosa contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de La, Nd, Gd, Ho e Yb. Foram adicionados  $100 \mu\text{L}$  de metanol à fase rica, seguindo-se recomendações da literatura<sup>122</sup>. A adição de metanol tem como finalidade reduzir a viscosidade da fase rica, facilitando seu transporte até o plasma.

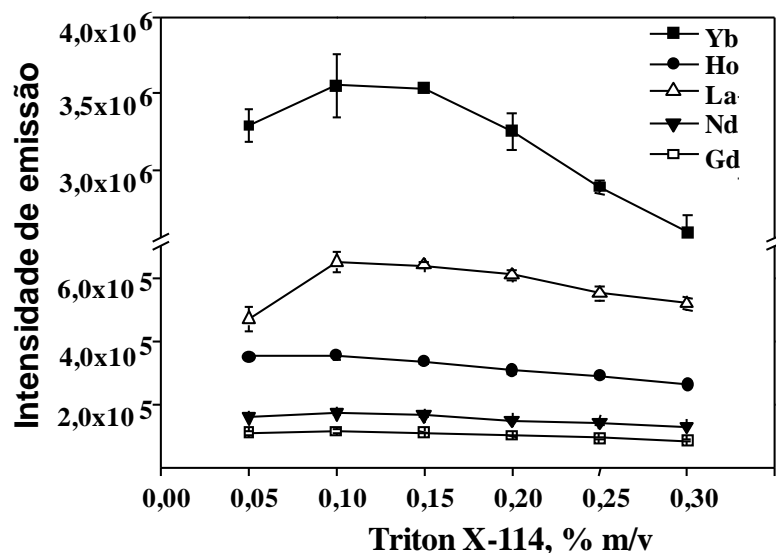
O pH da amostra desempenha um papel importante na complexação dos íons  $\text{Ln}^{+3}$  pelo 2-TTA e subsequente pré-concentração. Na Figura 13 (a) pode-se verificar o efeito do pH na pré-concentração desses elementos com 2-TTA. A intensidade de emissão para os cinco elementos da série dos lantanídeos aumenta até pH 5,0, sendo obtidas máximas intensidades entre pH 5,0 a 6,0. Sendo assim, para estudos posteriores foi selecionado pH 5,0.

Em seguida foi investigado o efeito da concentração do complexante, variando-se a concentração do 2-TTA no intervalo de  $0,0005$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 13 (b). Como observado nesta figura, as intensidades de emissão aumentam até  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  (principalmente para La, Nd e Gd), sendo obtidas intensidades máximas entre  $0,002$  a  $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim sendo, a concentração do complexante adotada para estudos posteriores foi de  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  para todos os lantanídeos.



**Figura 13.** Influências do pH da solução e da concentração do complexante (2-TTA) na pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE e determinação por ICP OES utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para introdução da fase rica no ICP. Uma solução contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de La, Nd, Gd, Ho e Yb foi usada. Condições: Triton X-114 0,10% (m/v), 2-TTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e  $100 \mu\text{L}$  de metanol à fase rica em (a); pH: 5, Triton X-114 0,10% (m/v) e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e  $100 \mu\text{L}$  de metanol a  $300 \mu\text{L}$  da fase rica em (b).

Em relação à concentração de surfactante, a máxima intensidade de emissão foi observada usando Triton X-114 0,10% (m/v) para Yb, Ho, La, Nd e Gd, conforme mostrado na Figura 14. Essa concentração foi, então, adotada para a determinação dos catorze elementos da série dos lantanídeos.



**Figura 14.** Influência da concentração do Triton X-114 na pré-concentração dos lantanídeos mediante CPE e determinação por ICP OES, utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol para introdução da fase rica no ICP. Uma solução contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de La, Nd, Gd, Ho e Yb foi usada. Condições: pH 5, 2-TTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e 100  $\mu\text{L}$  de metanol a 300  $\mu\text{L}$  da fase rica.

Os parâmetros de mérito do método de pré-concentração dos lantanídeos, utilizando-se CPE, ICP OES e nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol são apresentados na Tabela XIV. O LD foi calculado a partir da equação  $\text{LD} = b + 3s$ , onde  $b$  é a concentração média de 10 medidas consecutivas do branco e  $s$  é o desvio padrão dessas medidas. O fator de enriquecimento (FE) foi calculado a partir da razão entre o coeficiente angular das curvas de calibração obtidas com pré-concentração e sem pré-concentração<sup>123</sup>. O FE dos elementos variou de 7,61 a 12,6 e os LDs variaram entre 0,002 a  $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ . Como esperado, os LDs obtidos mediante CPE foram cerca de 5 a 10 vezes menores que aqueles mostrados na Tabela VII, onde se empregou o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol sem etapa de pré-concentração.

**Tabela XIV.** Parâmetros de mérito do método de pré-concentração mediante CPE para a determinação de lantanídeos por ICP OES, utilizando-se nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol; LD: limite de detecção e FE: fator de enriquecimento.

<b>Elemento e linha espectral, <math>\eta\text{m}</math></b>	<b>LD, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>FE</b>
La 398,852	0,059	7,61
Ce 413,380	0,099	9,40
Pr 414,311	0,130	8,11
Nd 406,109	0,089	8,52
Sm 360,949	0,093	9,00
Eu 381,967	0,014	9,01
Gd 335,047	0,035	11,4
Tb 350,917	0,047	9,02
Dy 353,170	0,054	7,85
Ho 345,600	0,011	8,64
Er 349,910	0,024	8,54
Tm 384,802	0,007	10,3
Yb 328,937	0,002	11,0
Lu 261,542	0,002	12,6

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de lantanídeos em amostras de água do mar certificada (CASS-4) e água de rio (proveniente do Rio dos Sinos, em São Leopoldo/RS). Apesar de o método proposto ter melhorado o limite de detecção, em ambas as amostras os lantanídeos não foram detectados. Testes de recuperação foram realizados a fim de avaliar a exatidão do método de pré-concentração baseado na CPE. Na Tabela XV são mostradas as recuperações obtidas para as amostras de água do mar e água de rio. Como pode ser observado nesta tabela, as recuperações foram satisfatórias para a água de rio (variando de 93 a 103%), mas o mesmo não ocorreu para água do mar (as recuperações variaram entre 50 a 79%). Durante o procedimento de pré-concentração dos lantanídeos na água do mar, houve pequena formação de precipitado e acredita-se que esse precipitado seja devido à complexação do 2-TTA com outros elementos presentes na matriz, como, por exemplo, os metais

alcalinos e alcalinos terrosos. A extração no ponto nuvem mediante utilização do 2-TTA melhora o limite de detecção, no entanto apresenta limitações; há necessidade do ajuste do pH, a matriz interfere na formação dos complexos e, além disso, ocorre a formação de precipitado que pode causar entupimentos no sistema de introdução da amostra no ICP e inexatidão. Nesse sentido, o método pode ser aplicado somente para a determinação de lantanídeos em amostras de água doce. Outros materiais foram avaliados (cinza de carvão, sedimento de rio, folhas de chá e vinho tinto), observando-se o mesmo que ocorreu para a água do mar.

**Tabela XV.** Recuperação dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4) e em água de rio, utilizando-se CPE, ICP OES e nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).

Elemento	Água do mar (CASS-4)			Água de rio		
	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
La	2,0	1,37 ± 0,11	69	2,0	2,04 ± 0,19	102
Ce	2,0	0,99 ± 0,06	50	2,0	1,94 ± 0,20	97
Pr	2,0	1,16 ± 0,13	58	2,0	1,85 ± 0,02	93
Nd	2,0	1,14 ± 0,08	58	2,0	1,87 ± 0,14	93
Sm	2,0	1,52 ± 0,09	76	2,0	1,95 ± 0,03	103
Eu	2,0	1,43 ± 0,07	72	2,0	1,89 ± 0,08	95
Gd	2,0	1,46 ± 0,11	73	2,0	2,00 ± 0,03	100
Tb	2,0	1,40 ± 0,20	70	2,0	1,97 ± 0,15	98
Dy	2,0	1,42 ± 0,05	71	2,0	2,06 ± 0,12	103
Ho	2,0	1,51 ± 0,03	76	2,0	1,92 ± 0,03	96
Er	2,0	1,57 ± 0,10	79	2,0	1,93 ± 0,10	96
Tm	2,0	1,49 ± 0,11	75	2,0	1,95 ± 0,11	97
Yb	2,0	1,54 ± 0,06	77	2,0	1,96 ± 0,01	98
Lu	2,0	1,57 ± 0,03	79	2,0	1,99 ± 0,07	100



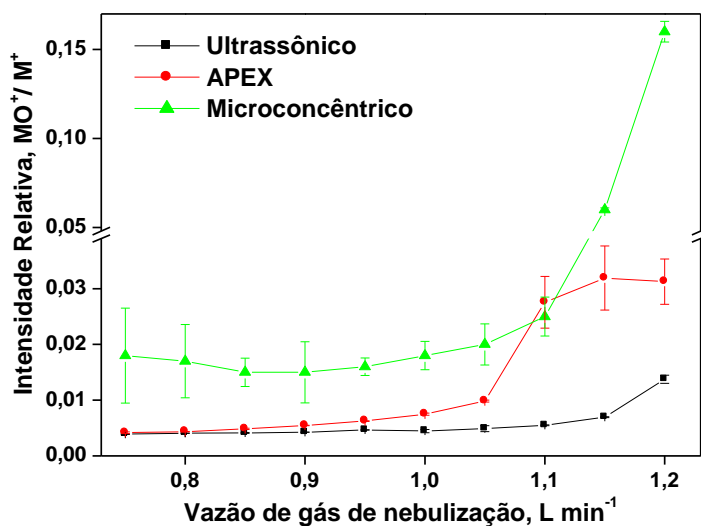
## 5.2 DETERMINAÇÕES POR ICP-MS

### 5.2.1 Otimização dos parâmetros instrumentais

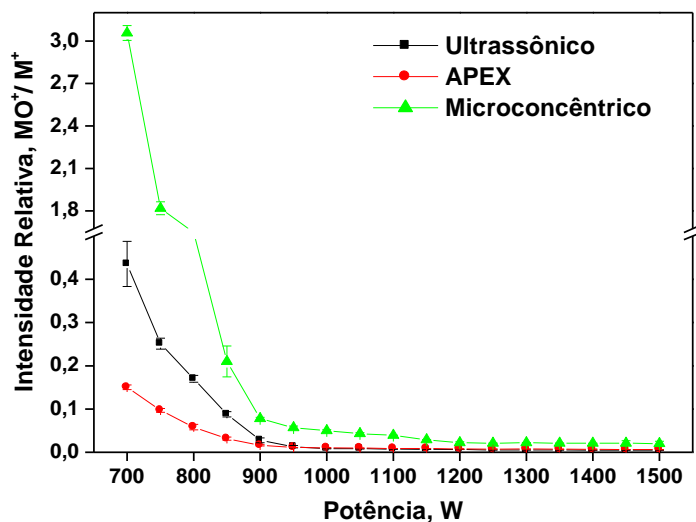
Foram inicialmente feitas investigações das possíveis interferências isobáricas causadas por íons atômicos e poliatômicos. Já é bem conhecido que a vazão do gás de nebulização e a potência de radiofrequência aplicada ao plasma têm efeito sobre a intensidade do íon e a formação de óxidos<sup>41</sup>. Assim sendo, a vazão do gás de nebulização e a potência de radiofrequência foram avaliadas a fim de maximizar as intensidades dos sinais dos analitos e minimizar a formação de óxidos. Para tanto, foi utilizada solução monoelementar de lantânio para a comparação do desempenho dos nebulizadores ultrassônico, microconcêntrico e pneumático com dessolvatação do aerossol.

Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 15 e 16. Como pode ser observada na Figura 15, a razão  $MO^+/M^+$  é mais baixa (menor que 0,01) para os nebulizadores ultrassônico (independente da vazão do gás de nebulização) e pneumático com dessolvatação do aerossol (até a vazão de  $1,05 \text{ L min}^{-1}$ ). Com relação ao nebulizador microconcêntrico, a razão  $MO^+/M^+$  é menor que 0,02 até a vazão de  $1,05 \text{ L min}^{-1}$ . Os melhores desempenhos dos nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol se devem, principalmente, à parcial remoção da água. Desse modo, a dessolvatação minimiza a formação de óxidos e melhora as características do plasma<sup>41</sup>. Para estudos posteriores, as vazões escolhidas foram  $1,0; 1,0; 1,1 \text{ L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, pneumático com dessolvatação do aerossol e ultrassônico, respectivamente.

A influência da potência de radiofrequência sobre a formação de óxidos, mostrada na Figura 16, é semelhante para os nebulizadores avaliados quando a potência do plasma é superior a  $1200 \text{ W}$ . A razão  $MO^+/M^+$  é baixa (menor que 0,01) quando a potência do plasma varia entre  $950$  a  $1500 \text{ W}$ , para os três nebulizadores.



**Figura 15.** Efeito da vazão do gás de nebulização na formação de óxido de La para os diferentes nebulizadores. Potência de radiofrequência 1200 W; concentração da solução: 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La ( $\text{M}^+$  e  $\text{MO}^+$  representam a intensidade de sinal de  $^{139}\text{La}^+$  e  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ , respectivamente). As barras de erro representam o desvio padrão de três medidas; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.



**Figura 16.** Efeito da potência de radiofrequência na formação de óxido de La para os diferentes nebulizadores. Vazão do gás de nebulização: 1,0; 1,0 e 1,1  $\text{L min}^{-1}$  para os nebulizadores microconcêntrico, pneumático com dessolvatação do aerossol e ultrassônico, respectivamente; concentração da solução: 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de La ( $\text{M}^+$  e  $\text{MO}^+$  representam a intensidade de sinal de  $^{139}\text{La}^+$  e  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$ , respectivamente). As barras de erro representam o desvio padrão de três medidas; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.

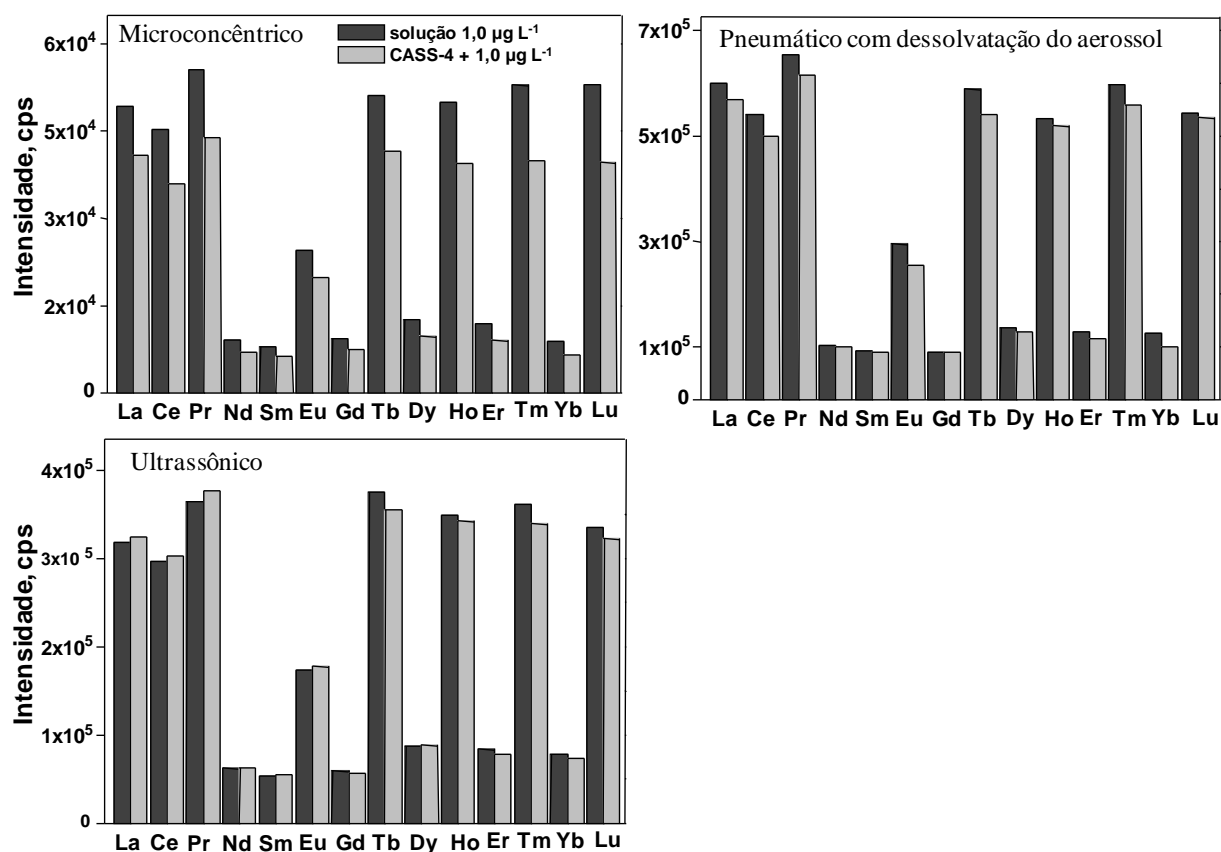
Os limites de detecção para os isótopos dos lantanídeos monitorados são mostrados na Tabela XVI. O LD para cada isótopo foi calculado a partir da equação:  $LD = b + 3s$ , onde  $b$  é a concentração média de 10 medidas consecutivos do branco ( $\text{HNO}_3$  0,75 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e  $s$  é o desvio-padrão dessas medidas. Como esperado, os menores LDs foram obtidos com os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol<sup>41</sup>.

**Tabela XVI.** Limites de detecção (em  $\eta\text{g L}^{-1}$ ) dos lantanídeos para ICP-MS, em função do tipo de nebulizador; APEX: nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.

Isótopo	Microconcêntrico	APEX	Ultrassônico
<sup>139</sup> La	5,67	1,56	2,56
<sup>140</sup> Ce	7,83	2,39	1,35
<sup>141</sup> Pr	2,79	0,36	1,54
<sup>146</sup> Nd	4,65	1,83	1,05
<sup>147</sup> Sm	2,49	1,51	1,02
<sup>151</sup> Eu	2,13	0,48	0,30
<sup>157</sup> Gd	2,87	1,50	0,42
<sup>159</sup> Tb	1,88	0,12	0,13
<sup>163</sup> Dy	2,99	0,72	0,51
<sup>165</sup> Ho	1,68	0,22	0,09
<sup>167</sup> Er	2,37	0,57	0,11
<sup>169</sup> Tm	1,95	0,17	0,10
<sup>172</sup> Yb	1,52	1,29	0,21
<sup>175</sup> Lu	2,22	0,35	0,12

Posteriormente, foram avaliadas as possíveis interferências da matriz água do mar sobre as intensidades dos sinais dos lantanídeos para os nebulizadores microconcêntrico, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol (Figura 17). Conforme a Figura 17, a intensidade de sinal de todos os lantanídeos diminui significativamente na presença da matriz de água do mar quando é utilizado o nebulizador microconcêntrico, mesmo diluindo-se a amostra 200 vezes. Para os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol a supressão do

signal é menos acentuada. Acredita-se que isso pode ser devido à qualidade do aerossol gerado nos nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol.

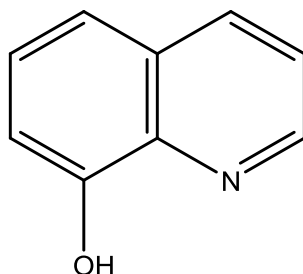


**Figura 17.** Influência da matriz na intensidade do sinal dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4) diluída 200 vezes, para os diferentes nebulizadores; vazão do gás de nebulização: 1,0; 1,1; 1,0 L min<sup>-1</sup> para os nebulizadores microconcentric, ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol, respectivamente; potência de radiofrequência: 1200 W. A água do mar diluída foi adicionada dos analitos de modo a se obter 1,0 µg L<sup>-1</sup> dos mesmos.

### 5.2.2 Separação da matriz/pré-concentração do analito

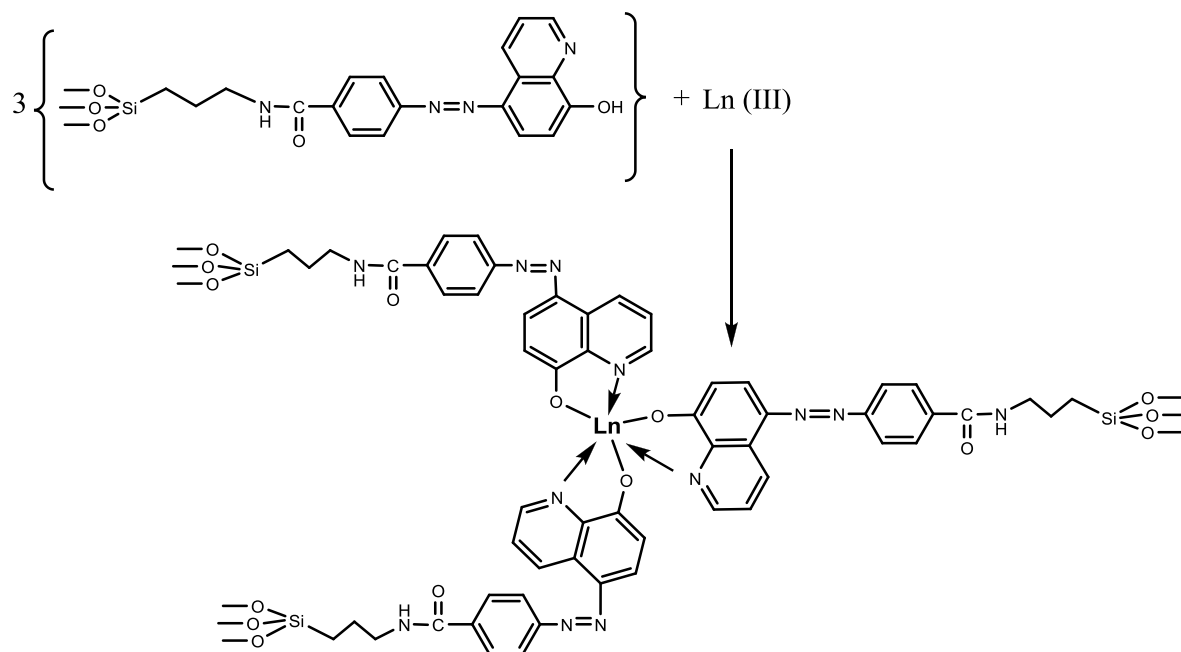
Diversas propostas têm sido apresentadas com o objetivo de minimizar interferências em ICP-MS, tais como a diluição da amostra, ajuste de matriz, calibração pelo método da adição de padrão e uso de métodos alternativos de introdução da amostra no plasma. A utilização desses métodos irá depender da matriz da amostra e da concentração do analito. A separação da matriz e pré-concentração do analito mediante

resinas quelantes é um dos meios mais eficientes de diminuir as interferências em ICP-MS<sup>63,65</sup>. De maneira geral, resinas quelantes são materiais contendo grupos complexantes em sua superfície, sendo os elementos nitrogênio, oxigênio e enxofre, usualmente envolvidos. A natureza do grupo funcional fornece uma ideia da seletividade do ligante para o analito. Um dos agentes quelantes mais empregados para separação da matriz/pré-concentração dos lantanídeos é a 8-HQ, cuja estrutura molecular está representada na Figura 18. A 8-HQ forma complexos com mais de 60 íons metálicos, sendo as constantes de formação dos complexos na faixa de  $10^4$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ) a  $10^{38}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Devido às diferenças nas constantes de formação, a 8-HQ exibe certa seletividade para íons de metais de transição em relação a íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos<sup>124</sup>. A 8-HQ tem sido imobilizada sobre vários substratos, tais como, sílica, poliestireno divinilbenzeno, copolímero, fluoreto contendo metal-alcóxi e vidro de porosidade controlada<sup>63</sup>. Este último tem se mostrado um suporte muito eficiente, com área superficial acessível para a imobilização do ligante e estabilidade estrutural<sup>125</sup>.



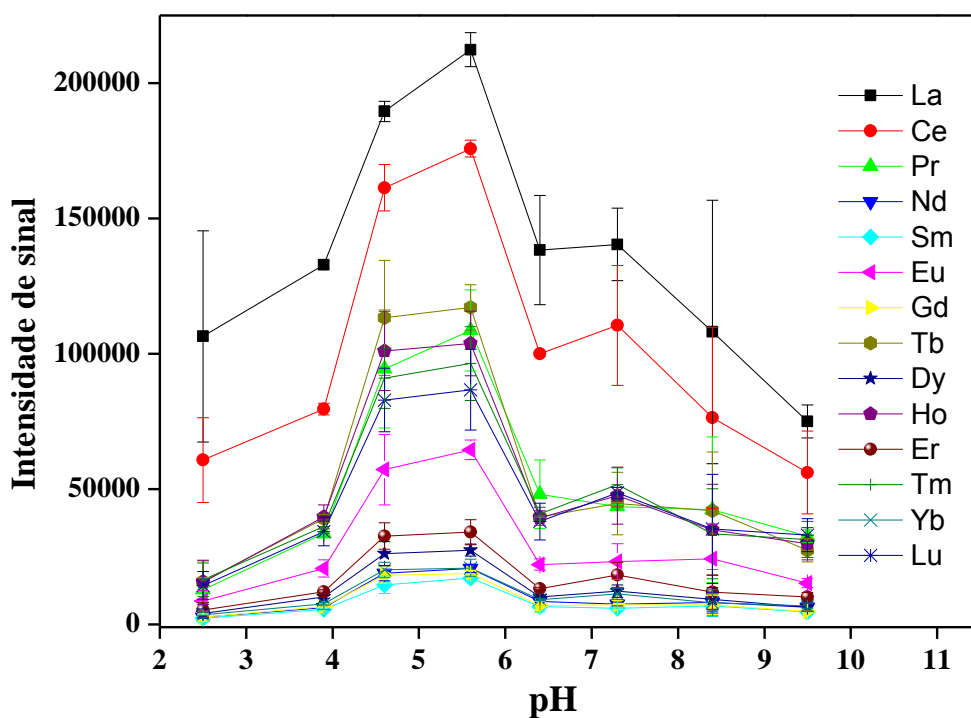
**Figura 18.** Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina (8-HQ).

A complexação de íons metálicos com a 8-HQ se dá através da formação de um complexo entre o nitrogênio básico do anel e o grupo fenólico. Na Figura 19 é representada a reação de complexação dos elementos da série dos lantanídeos com 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada<sup>63,124</sup>.



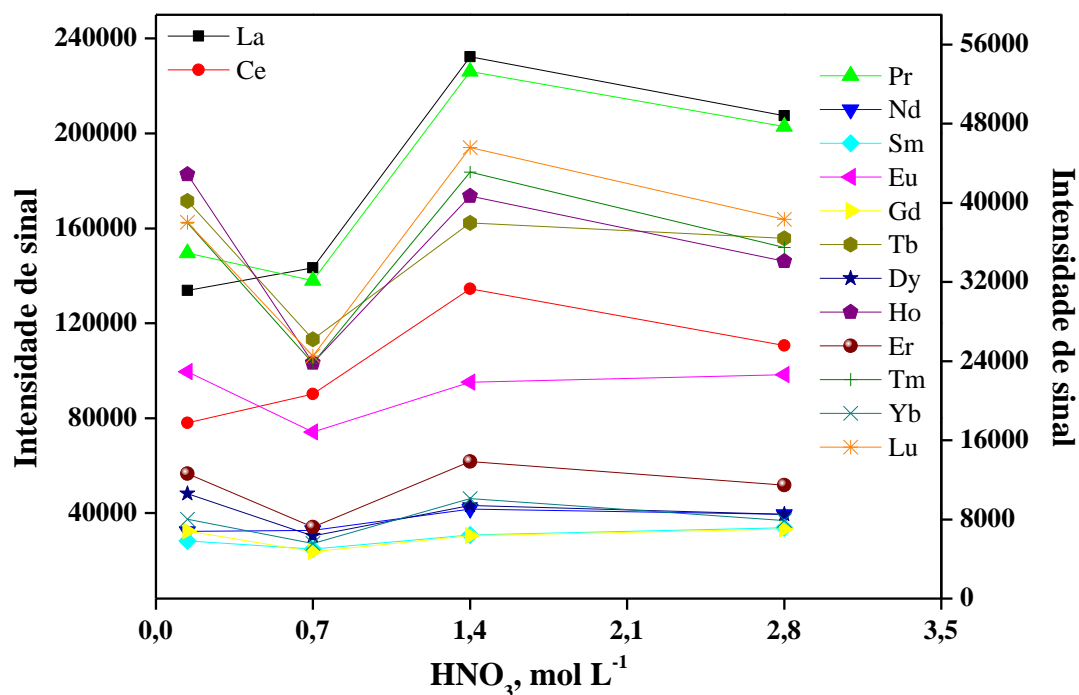
**Figura 19.** Reação de complexação dos lantanídeos com 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada.

No presente trabalho, foi investigada a possibilidade de separação da matriz/pré-concentração dos lantanídeos mediante uma minicoluna empacotada com 8-HQ (8-hidroxiquinolina imobilizada em vidro de porosidade controlada). Estudos preliminares referentes à adequação dos parâmetros para a separação da matriz/pré-concentração dos analitos (concentração e vazão do eluente, pH da amostra e vazão da amostra) foram feitos empregando-se solução analítica contendo de  $100 \text{ ng L}^{-1}$  dos lantanídeos. Na Figura 20 pode-se verificar o efeito do pH na eficiência de pré-concentração. A intensidade dos sinais dos lantanídeos aumenta até aproximadamente pH 6,0, sendo obtidas intensidades máximas entre pH 4,5 a 5,5. Para estudos posteriores foi selecionado pH 5,0.



**Figura 20.** Efeito do pH na eficiência de pré-concentração de lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra: 3 mL; volume de eluente: 1 mL; concentração de eluente:  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ; vazão de amostra:  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão de eluente:  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; concentração dos lantanídeos:  $100 \text{ ng L}^{-1}$ .

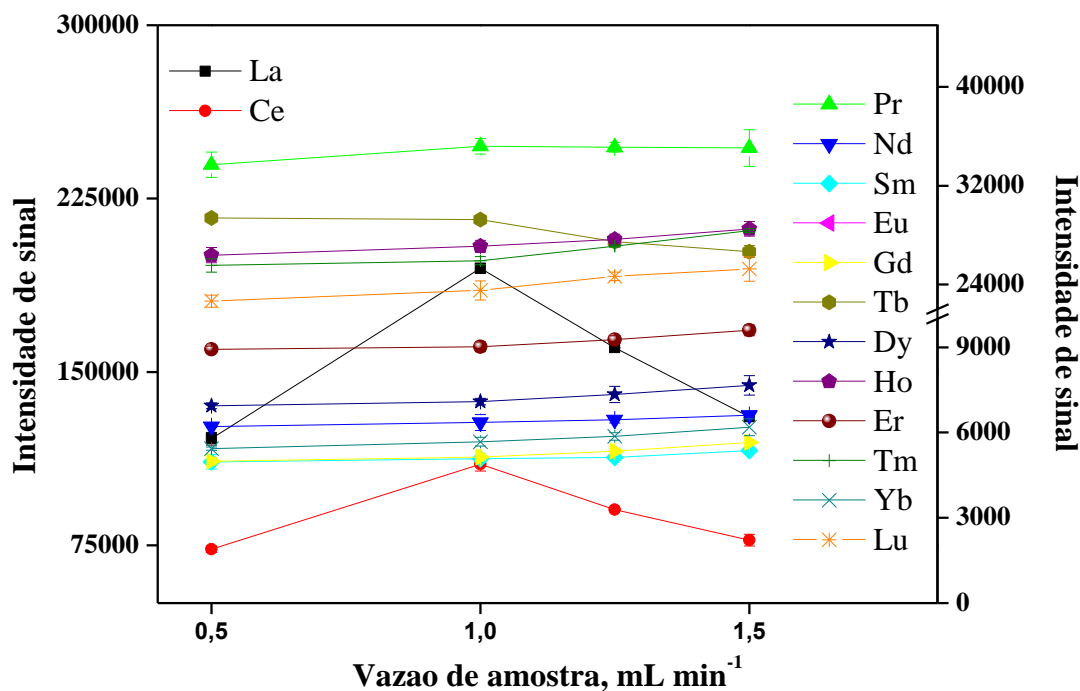
O efeito da concentração do eluente (Figura 21) foi avaliado variando-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  no intervalo de  $0,14$  a  $2,80 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo obtida máxima intensidade de sinal para  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa concentração foi, então, adotada para estudos posteriores.



**Figura 21.** Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na eluição de lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra: 3 mL; volume de eluente: 1 mL; vazão da amostra: 1,5 mL min<sup>-1</sup>; vazão de eluente: 1 mL min<sup>-1</sup>; concentração dos lantanídeos: 100 ηg L<sup>-1</sup>; pH da amostra: 5,0.

Em seguida foi avaliado o efeito da vazão da amostra na eficiência de pré-concentração dos lantanídeos. Conforme mostrado na Figura 22, as intensidades dos sinais permaneceram constantes entre 0,5 a 1,5 mL min<sup>-1</sup>, com exceção do La, Ce e Tb, cujas intensidades foram máximas à vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Desta forma, a vazão da amostra foi fixada em 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Além disso, foi avaliado o efeito da vazão do eluente de 0,3 a 1,0 mL min<sup>-1</sup>, sendo obtidos melhores resultados à vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>.





**Figura 22.** Efeito da vazão da amostra na eficiência de pré-concentração dos lantanídeos em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada; volume de amostra; 3 mL; volume de eluente: 1 mL; eluente: HNO<sub>3</sub> 1,4 mol L<sup>-1</sup>; vazão do eluente: 1 mL min<sup>-1</sup>; concentração dos lantanídeos: 100 ηg L<sup>-1</sup>; pH da amostra: 5,0.

Os parâmetros de mérito do método de pré-concentração dos lantanídeos mediante minicoluna preenchida com 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada são apresentados na Tabela XVII. Os LDs foram calculados a partir da equação  $LD = b + 3s$ , onde  $b$  é a concentração média de 10 medidas consecutivas do branco (HNO<sub>3</sub> 1,4 mol L<sup>-1</sup>) e  $s$  é o desvio padrão dessas medidas. O fator de enriquecimento (FE) foi calculado a partir da razão entre coeficiente angular das curvas de calibração obtidas com pré-concentração e sem pré-concentração<sup>123</sup>. As curvas de calibração obtidas mediante pré-concentração dos lantanídeos mostraram boa linearidade, com coeficiente de correlação linear (R) maior que 0,991. O fator de enriquecimento dos elementos variou de 2,06 a 3,68 e os LDs variaram entre 0,42 e 0,09 ηg L<sup>-1</sup>. Os valores de LDs foram mais altos que os obtidos por Willie e Sturgeon<sup>48</sup>, mas semelhantes aos obtidos por Kajiya *et al.*<sup>63</sup>, conforme mostrado na Tabela XVII. No método desenvolvido nesse trabalho, o volume de amostra utilizado para a separação da

matriz/pré-concentração do analito foi 3 mL, enquanto que para os métodos desenvolvido por Willie e Sturgeon<sup>48</sup> e Kajiya *et al.*<sup>63</sup> foram utilizados 50 mL e 6,4 mL de amostra, respectivamente.

**Tabela XVII.** Parâmetros de mérito do método de pré-concentração de lantanídeos, utilizando minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada para a determinação dos mesmos por ICP-MS; LD: limite de detecção e FE: fator de enriquecimento.

Elementos	LD, $\eta\text{g L}^{-1}$	FE	LD, $\eta\text{g L}^{-1}$	LD, $\eta\text{g L}^{-1}$
			Referência 48	Referência 63
<sup>139</sup> La	0,27	2,15	0,05	0,20
<sup>140</sup> Ce	0,42	2,99	0,04	0,66
<sup>141</sup> Pr	0,22	2,19	0,04	0,22
<sup>146</sup> Nd	0,36	2,77	0,29	0,56
<sup>147</sup> Sm	0,12	2,74	0,06	0,64
<sup>153</sup> Eu	0,09	2,08	0,02	0,08
<sup>157</sup> Gd	0,16	2,03	0,08	0,21
<sup>159</sup> Tb	0,09	2,41	0,02	0,16
<sup>163</sup> Dy	0,19	2,58	0,06	0,06
<sup>165</sup> Ho	0,11	3,03	0,02	0,06
<sup>166</sup> Er	0,21	3,68	0,04	0,21
<sup>169</sup> Tm	0,09	2,39	0,02	0,04
<sup>172</sup> Yb	0,17	2,06	0,16	0,81
<sup>175</sup> Lu	0,09	3,26	0,02	0,31

As condições estabelecidas para a pré-concentração dos lantanídeos, empregando-se minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada estão resumidas na Tabela XVIII.

**Tabela XVIII.** Condições utilizadas para a pré-concentração dos lantanídeos, em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada.

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições estabelecidas</b>
Volume de amostra	3,0 mL
Vazão da amostra	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Limpeza do sistema	2,0 min com H <sub>2</sub> O a vazão de 0,8 mL min <sup>-1</sup>
Volume de eluente	1,0 mL
Vazão do eluente	0,5 mL min <sup>-1</sup>
Eluente	HNO <sub>3</sub> 1,4 mol L <sup>-1</sup>
pH da amostra	5,0

A precisão e exatidão foram avaliadas pela análise de água do mar certificada (CASS-4) e água de rio (procedente de Caçapava do Sul/RS, onde há mineração de cobre), às quais foram adicionados os analitos. Posteriormente, as amostras foram processadas e os analitos determinados mediante a utilização de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol e ICP-MS. As recuperações dos analitos e os desvios padrão das medidas para ambas as amostras são mostrados nas Tabelas XIX e XX. As recuperações obtidas para as amostras de água do mar e água de rio foram satisfatórias, variando de 88 a 98% e 87 a 102%, respectivamente.

**Tabela XIX.** Determinação dos lantanídeos em água do mar certificada (CASS-4), utilizando-se minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada para a pré-concentração dos lantanídeos. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).

Isótopos	Concentração na amostra, $\eta\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
$^{139}\text{La}$	$3,56 \pm 0,26$	10	$12,6 \pm 0,8$	93
$^{140}\text{Ce}$	$2,74 \pm 0,01$	10	$12,0 \pm 0,4$	94
$^{141}\text{Pr}$	$1,19 \pm 0,23$	10	$10,5 \pm 0,1$	94
$^{146}\text{Nd}$	$4,32 \pm 0,10$	10	$13,8 \pm 0,1$	96
$^{147}\text{Sm}$	$2,59 \pm 0,22$	10	$11,4 \pm 0,4$	90
$^{153}\text{Eu}$	< 0,09	10	$9,38 \pm 0,02$	94
$^{157}\text{Gd}$	$1,24 \pm 0,22$	10	$10,8 \pm 0,9$	96
$^{159}\text{Tb}$	< 0,09	10	$9,32 \pm 0,11$	93
$^{163}\text{Dy}$	$1,48 \pm 0,43$	10	$10,1 \pm 1,5$	88
$^{165}\text{Ho}$	$0,48 \pm 0,03$	10	$9,96 \pm 0,05$	95
$^{166}\text{Er}$	< 0,21	10	$9,37 \pm 0,08$	94
$^{169}\text{Tm}$	< 0,09	10	$9,83 \pm 0,15$	98
$^{172}\text{Yb}$	$1,11 \pm 0,07$	10	$10,6 \pm 0,6$	95
$^{175}\text{Lu}$	$0,38 \pm 0,01$	10	$9,94 \pm 0,84$	96

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

**Tabela XX.** Concentrações dos lantanídeos encontradas em água de rio, utilizando-se pré-concentração em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).

Isótopos	Concentração na amostra, $\eta\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
$^{139}\text{La}$	$78,8 \pm 6,6$	30	$107 \pm 1$	98
$^{140}\text{Ce}$	$69,0 \pm 0,3$	30	$96,4 \pm 5,1$	97
$^{141}\text{Pr}$	$17,5 \pm 1,5$	30	$47,1 \pm 0,1$	99
$^{146}\text{Nd}$	$62,4 \pm 5,9$	30	$91,1 \pm 0,1$	99
$^{147}\text{Sm}$	$11,1 \pm 0,5$	30	$37,9 \pm 0,9$	92
$^{153}\text{Eu}$	$28,2 \pm 0,6$	30	$58,2 \pm 2,5$	100
$^{157}\text{Gd}$	$12,7 \pm 1,1$	30	$37,1 \pm 0,1$	87
$^{159}\text{Tb}$	$2,89 \pm 0,47$	30	$33,6 \pm 0,1$	102
$^{163}\text{Dy}$	$8,18 \pm 0,56$	30	$37,4 \pm 0,3$	98
$^{165}\text{Ho}$	$3,58 \pm 0,10$	30	$34,2 \pm 0,4$	102
$^{166}\text{Er}$	$6,10 \pm 0,03$	30	$35,5 \pm 0,2$	98
$^{169}\text{Tm}$	$2,81 \pm 0,51$	30	$33,7 \pm 0,6$	103
$^{172}\text{Yb}$	$5,48 \pm 0,55$	30	$35,4 \pm 0,5$	100
$^{175}\text{Lu}$	$3,24 \pm 0,17$	30	$33,6 \pm 0,4$	101

O método desenvolvido para a pré-concentração dos lantanídeos mediante utilização de minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada foi aplicado para água de mar certificada (NASS-5) e amostras de água de poço artesiano (procedentes de Santa Maria/RS) e água de rio (procedentes de Caçapava do Sul/RS), cujos resultados estão apresentados na Tabela XXI. Analisando-se os resultados pode-se verificar que as concentrações encontradas foram mais elevadas (5 a 20 vezes) nas amostras de água de rio do que nas amostras de água de poço e de água do mar (NASS-5). As amostras de água de rio foram coletadas em regiões com ocorrência de carbonatita, rocha sedimentar cuja composição primária é à base de carbonatos. Essa rocha pode conter elementos como P, Nb, U, Fe, Ti, F e lantanídeos<sup>126</sup>, o que justifica a concentração mais elevada de lantanídeos nas amostras de água de rio. As concentrações dos lantanídeos encontradas na água do mar certificada NASS-5 foram

semelhantes às citadas na literatura<sup>63</sup>. O método desenvolvido para a determinação de lantanídeos em água de mar, água de poço e água de rio, utilizando-se minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada, mostrou-se eficiente com boa precisão, exatidão e sensibilidade.

**Tabela XXI.** Concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras, utilizando-se pré-concentração em minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).

Isótopos	Concentração, $\eta\text{g L}^{-1}$				
	NASS-5	Água de rio 1	Água de rio 2	Água de poço 1	Água de poço 2
<sup>139</sup> La	3,68 ± 0,44	104 ± 4	25,5 ± 1,1	4,33 ± 0,34	3,21 ± 0,07
<sup>140</sup> Ce	3,43 ± 0,35	112 ± 10	18,9 ± 0,3	4,50 ± 0,21	5,07 ± 0,80
<sup>141</sup> Pr	0,40 ± 0,07	28,9 ± 2,5	5,80 ± 0,1	0,75 ± 0,14	0,83 ± 0,01
<sup>146</sup> Nd	2,35 ± 0,38	94,2 ± 3,3	19,1 ± 0,1	0,63 ± 0,29	1,57 ± 0,58
<sup>147</sup> Sm	1,50 ± 0,14	28,7 ± 1,5	3,42 ± 0,05	1,18 ± 0,19	0,75 ± 0,30
<sup>153</sup> Eu	< 0,09	10,4 ± 1,3	8,24 ± 0,59	< 0,09	0,55 ± 0,02
<sup>157</sup> Gd	0,91 ± 0,10	27,7 ± 1,1	4,34 ± 0,52	1,18 ± 0,02	1,34 ± 0,45
<sup>159</sup> Tb	< 0,09	14,2 ± 1,0	0,83 ± 0,11	0,57 ± 0,11	< 0,09
<sup>163</sup> Dy	0,90 ± 0,83	25,6 ± 0,1	3,51 ± 0,03	1,51 ± 0,19	1,23 ± 0,19
<sup>165</sup> Ho	0,40 ± 0,10	15,3 ± 1,5	1,28 ± 0,12	0,42 ± 0,09	0,40 ± 0,23
<sup>166</sup> Er	0,71 ± 0,02	22,5 ± 2,1	3,10 ± 0,03	1,53 ± 0,33	1,68 ± 0,36
<sup>169</sup> Tm	0,32 ± 0,02	18,7 ± 1,2	0,68 ± 0,07	< 0,09	< 0,09
<sup>172</sup> Yb	1,46 ± 0,08	24,6 ± 0,1	3,82 ± 0,04	0,83 ± 0,10	0,29 ± 0,06
<sup>175</sup> Lu	0,39 ± 0,12	18,9 ± 1,2	0,81 ± 0,17	0,32 ± 0,05	0,33 ± 0,01

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método.

### 5.2.3 Determinação de lantanídeos em vinho

A introdução de solventes orgânicos no plasma é problemática sob diversos aspectos. A presença de compostos orgânicos na amostra afeta diretamente as condições de equilíbrio térmico do plasma, ou seja, devido ao grande consumo de energia gasta na dissociação de suas moléculas, os compostos orgânicos desestabilizam o plasma e ainda propiciam a formação de depósitos de carbono sobre a interface e componentes da óptica iônica do instrumento. O aumento da potência de radiofrequência, a adição de oxigênio ao gás do plasma e a refrigeração da câmara de nebulização estão entre os procedimentos mais empregados para reduzir os efeitos causados pelos solventes orgânicos nas análises por ICP-MS, quando se emprega a nebulização pneumática para introduzir a solução no ICP<sup>127</sup>.

O vinho é uma matriz complexa, principalmente o vinho tinto, que contém na sua composição, além de etanol, uma ampla variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas. As principais espécies dissolvidas são íons inorgânicos (como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$  e  $Ca^{++}$ ), ácidos orgânicos (tais como tartárico, láctico e cítrico) e polifenóis (antocianinas e taninos), além de proteínas, aminoácidos e polissacarídeos<sup>43</sup>.

Os componentes da matriz podem causar interferências físicas e isobáricas nas determinações por ICP-MS, alterando a intensidade do sinal do analito durante as medidas. Assim sendo, foram avaliados procedimentos de preparo de amostras de vinho tinto para a determinação de lantanídeos por ICP-MS. Para introduzir a amostra no plasma foi utilizado sistema FI (Figura 7) acoplado a nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol. Sistemas FI são úteis para a introdução de pequenos volumes de amostra no plasma e têm sido utilizados principalmente para introdução de solventes orgânicos no ICP<sup>127-128</sup>.

Inicialmente, foram avaliadas as condições experimentais do método proposto, utilizando-se ultrassom para preparar a amostra de vinho tinto. Neste sentido, o tempo de sonicação é um dos parâmetros fundamentais para extração dos elementos de interesse, o qual é dependente da natureza da matriz da amostra<sup>129</sup>. O tempo de sonicação (30, 60 90 e 120 s) foi avaliado para três tipos de vinho tinto (*Carbenet Sauvignon*, *Merlot e Tannat*) e um tipo de vinho branco (*Chardonnay*). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 23.

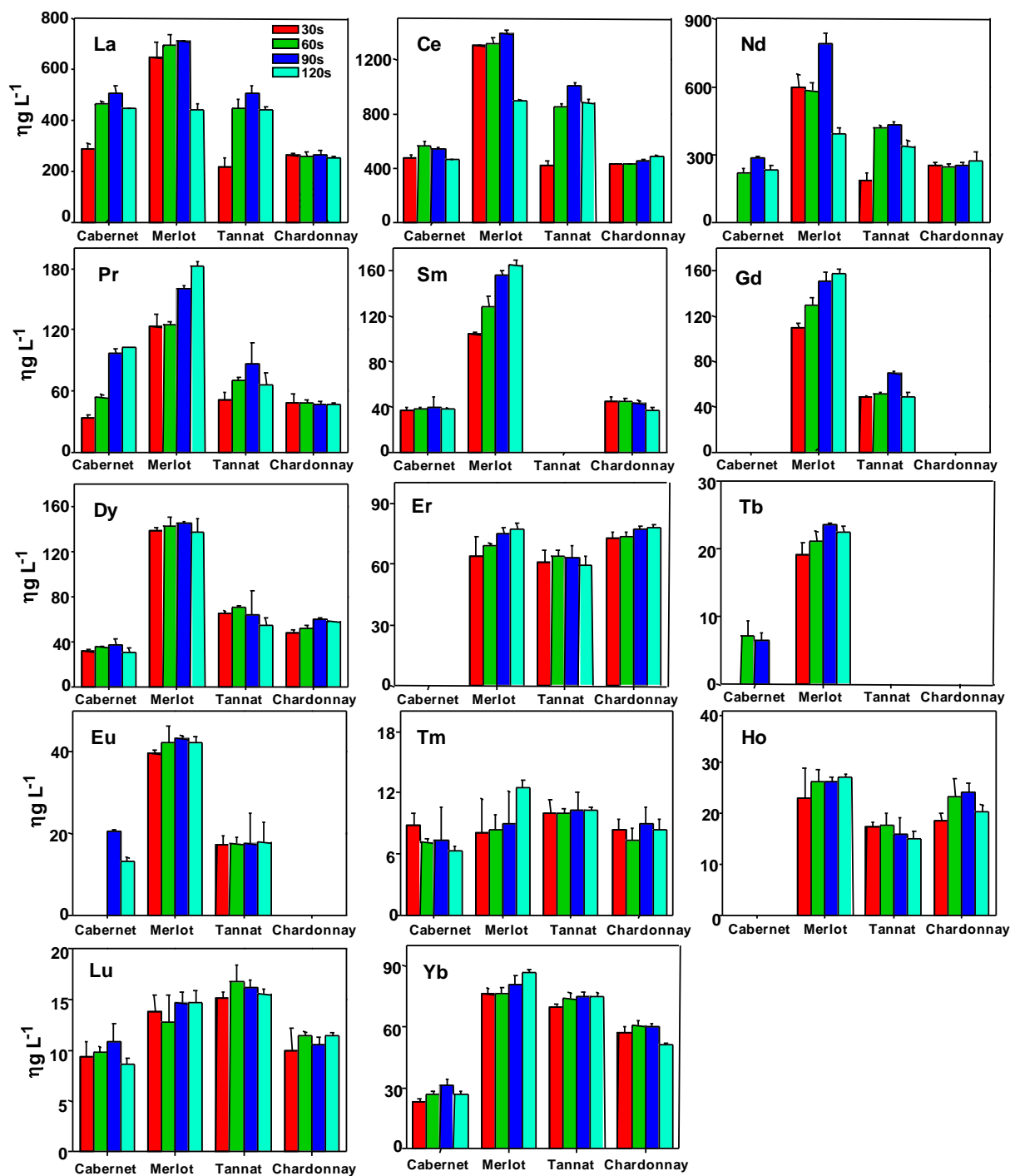
Como pode ser observado nesta figura, concentrações mais elevadas são obtidas com tempo de sonicação acima de 90 s. No caso do La, Ce, Nd, Tb e Dy, as

concentrações encontradas são mais elevadas quando a sonicação é feita por 90 s. Entretanto, observa-se que as concentrações de La, Ce e Nd no vinho *Merlot* são mais baixas para 120 s de sonicação. Neste caso, reações químicas podem ocorrer levando à precipitação destes elementos. Já para Pr, Sm, Gd, Tm e Yb, as concentrações encontradas no vinho *Merlot* são mais elevadas quando a amostra é sonicada por 120 s. No entanto, de acordo com o teste *t* ao nível de confiança de 95%, apenas a concentração do Pr foi significativamente diferente (cerca de 10% mais elevada para o tempo de sonicação de 120 s)

Observa-se também que, de maneira geral o efeito de sonicação não é tão pronunciado para Dy, Er, Tm, Ho, Yb e Lu. Vale destacar também o comportamento do Tb e Eu no vinho *Cabernet Sauvignon*; o Tb é apenas detectado quando o tempo de sonicação de 60 ou 90 s, enquanto que o Eu é detectado quando a amostra é sonicada por 90 ou 120 s. Um comportamento diferente é observado para o vinho branco (*Chardonnay*) cuja matriz é mais simples que a do vinho tinto. Substâncias dissolvidas são menos abundantes no vinho branco e o efeito da sonicação menos evidente. Portanto, como uma condição de compromisso, o tempo de sonicação foi fixado em 90 s para a análise das amostras de vinho.

Costas *et al.*<sup>54</sup> aplicaram ultrassom para a extração de lantanídeos em frutos do mar em presença de HNO<sub>3</sub> 3% (v/v) e HCl 2% (v/v), sendo necessários 180 s para a extração quantitativa de lantanídeos. O tempo menor de extração observado para o vinho (90 s) pode ser atribuído ao contato preliminar com HNO<sub>3</sub> (uma hora em repouso em presença do ácido) e à forma química em que os lantanídeos estão presentes no vinho.





**Figura 23.** Influência do tempo de sonicação nas concentrações dos lantanídeos encontradas em diferentes tipos de vinho tinto (*Carbenet Sauvignon, Merlot e Tannat*) e vinho branco (*Chardonnay*). As barras não mostradas referem-se a valores abaixo do limite de detecção.

Com o objetivo de comparar o procedimento de preparação da amostra de vinho tinto proposto, utilizando ultrassom, foram avaliados outros procedimentos para a determinação de lantanídeos (sem aplicação de ultrassom, banho de ultrassom, sonda ultrassônica e decomposição ácida em bloco digestor). Na Tabela XXII são mostrados os resultados obtidos para um dos vinhos analisados (*Cabernet Sauvignon*). Conforme pode ser observado na Tabela XXII, com extração assistida por ultrassom mediante sonda foram obtidas concentrações mais altas para a maioria dos elementos investigados. Os efeitos físicos causados pela implosão das bolhas de cavitação como, por exemplo, a geração de radicais livres ( $H\bullet$  e  $OH\bullet$ ) auxilia na extração dos analitos, dada à elevada reatividade desses radicais que podem interagir com os compostos orgânicos presentes na matriz<sup>130</sup>.

Vale salientar também que Nd, Pr e Dy não foram detectados quando o banho ultrassônico foi empregado e as concentrações encontradas de La, Ce, Pr, Nd e Lu foram mais elevadas, quando a sonda foi utilizada. Isso pode estar relacionado com a maior energia de dissociação de óxidos destes elementos<sup>131</sup>.

Considerando-se os elementos presentes em concentração superior ao LD, com exceção do Tm, a extração com sonda foi mais efetiva que a extração mediante banho ultrassônico. Por outro lado, o efeito do ultrassom não foi observado para o Sm, uma vez que resultados semelhantes foram obtidos para todos os procedimentos, de acordo com o teste  $t$  ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

**Tabela XXII.** Concentrações dos lantanídeos encontradas em vinho tinto (*Cabernet Sauvignon*), em função dos diferentes procedimentos de preparação da amostra. As concentrações são expressas em  $\eta\text{g L}^{-1}$  e foram determinadas mediante FI-ICP-MS. US: banho ultrassônico.

Elementos	Com US	Sem US	Sonda <sup>a</sup>	Decomposição <sup>b</sup>
<b>La</b>	190 ± 21	191 ± 16	505 ± 31	415 ± 12
<b>Ce</b>	339 ± 51	336 ± 27	542 ± 12	434 ± 34
<b>Nd</b>	< 9,97	< 9,97	283 ± 7	234 ± 9
<b>Sm</b>	42,5 ± 0,8	44,4 ± 3,6	39,4 ± 8,9	46,8 ± 1,4
<b>Gd</b>	< 2,71	< 2,71	< 2,71	< 2,71
<b>Pr</b>	< 1,29	46,4 ± 3,8	96,9 ± 4,7	98,6 ± 6,5
<b>Eu</b>	< 1,22	< 1,22	20,5 ± 0,4	17,5 ± 0,2
<b>Tb</b>	< 0,52	< 0,52	< 0,52	< 0,52
<b>Dy</b>	< 2,35	< 2,35	37,0 ± 5,6	40,1 ± 1,4
<b>Ho</b>	< 0,96	< 0,96	< 0,96	< 0,96
<b>Er</b>	< 2,30	< 2,30	< 2,30	< 2,30
<b>Tm</b>	7,66 ± 0,73	< 0,45	7,38 ± 3,21	< 0,45
<b>Lu</b>	3,86 ± 1,70	3,93 ± 0,19	10,8 ± 1,8	9,38 ± 1,1
<b>Yb</b>	20,1 ± 3,36	< 1,35	31,4 ± 2,74	32,5 ± 2,34

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, a: sonda ultrassônica por 90 s; b: o procedimento 3 descrito na seção 4.4 foi utilizado.

A interferência da matriz do vinho tinto foi investigada por meio de testes de recuperação dos analitos, uma vez que não se tinha disponível vinho certificado. Assim sendo, na solução da amostra extraída com ultrassom por 90 s a 70 W e diluída (2, 5, 10 e 20 vezes) foram adicionadas quantidades conhecidas dos lantanídeos. As recuperações foram próximas de 99% quando a amostra foi diluída 10 ou 20 vezes. Os resultados para a amostra diluída 10 vezes são mostrados na Tabela XXIII. Para diluições menores que 10 vezes as recuperações foram superestimadas para a maioria dos analitos, possivelmente devido a efeitos de matriz. Mesmo introduzindo-se alíquotas de 50  $\mu\text{L}$  de modo descontínuo e havendo parcial remoção do solvente através do sistema utilizado para introdução da amostra no plasma, foi necessária uma diluição mínima de 10 vezes. Foi observado que o efeito da matriz era muito mais severo se a

solução da amostra extraída era introduzida no plasma continuamente mediante a nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol. Neste caso, para a obtenção de recuperação próxima a 100% a amostra de vinho tinto precisou ser diluída, no mínimo 20 vezes, piorando o LD. Como a concentração da maioria dos lantanídeos é em geral muito baixa nos vinhos, dependendo do método de preparo da amostra e sistema de introdução da mesma no plasma, a maioria dos elementos da série não será detectada, dificultando a comparação dos vinhos.

**Tabela XXIII.** Recuperação dos lantanídeos em vinho tinto (*Cabernet Sauvignon*). As incertezas são os desvios padrão de três determinações ( $n = 3$ ). Fator de diluição: 10 vezes.

Elementos	Concentração encontrada, $\eta\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\eta\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
La	$50,5 \pm 3,1$	100	$151 \pm 1$	100
Ce	$54,2 \pm 1,2$	100	$152 \pm 2$	99
Pr	$9,69 \pm 0,47$	100	$110 \pm 1$	100
Nd	$28,4 \pm 0,7$	100	$130 \pm 1$	101
Sm	$3,94 \pm 0,89$	100	$99,8 \pm 0,8$	96
Eu	$2,05 \pm 0,1$	100	$100 \pm 1$	98
Gd	$< 2,71$	100	$98,9 \pm 0,9$	99
Tb	$0,65 \pm 0,10$	100	$98,3 \pm 0,2$	98
Dy	$3,76 \pm 0,56$	100	$101 \pm 1$	97
Ho	$< 0,96$	100	$99,4 \pm 0,4$	99
Er	$< 2,30$	100	$100 \pm 1$	100
Tm	$0,74 \pm 0,32$	100	$98,3 \pm 0,2$	97
Yb	$1,08 \pm 0,18$	100	$100 \pm 1$	98
Lu	$3,14 \pm 0,27$	100	$102 \pm 1$	99

Os valores precedidos por  $<$  são os limites de detecção do método.

Os limites de detecção dos lantanídeos foram calculados a partir da equação  $(b + 3s)fd$ , onde  $b$  é a concentração média de dez medidas consecutivas do branco,  $s$  é o desvio padrão das dez medidas consecutivas do branco e  $fd$  é o fator de diluição (o fator de diluição utilizado para cálculo do limite de detecção foi 10). Os LDs obtidos, mostrados na Tabela XXIV, foram satisfatórios e adequados para a análise dos vinhos, com respeito à determinação de lantanídeos. Demonstraram a possibilidade de medir concentrações baixas de lantanídeos em pequeno volume de amostra (50  $\mu$ L) e diluição de 10 vezes. Com exceção do La, Ce, Nd e Sm, os LDs obtidos foram semelhantes aos encontrados por outros autores que utilizaram ICP-MS<sup>58</sup> ou espectrômetro de ICP-MS com duplo foco (de alta resolução)<sup>59</sup> para a determinação de lantanídeos em vinho tinto.

**Tabela XXIV.** Comparação dos limites de detecção dos lantanídeos em vinho tinto com outros publicados. Os valores são expressos em  $\eta$ g L<sup>-1</sup>; fator de diluição: 10 vezes.

Elemento	Método proposto	Referência 58	Referência 59
La	6,6	3,0	1,8
Ce	11	1,0	0,30
Nd	10	5,0	1,0
Pr	1,3	1,0	0,90
Sm	9,4	4,0	1,3
Gd	2,7	3,0	0,70
Eu	1,2	1,0	2,0
Tb	0,52	1,0	0,20
Dy	2,3	1,0	1,7
Ho	0,96	1,0	0,40
Er	2,3	1,0	1,2
Tm	0,45	1,0	0,10
Yb	1,3	1,0	0,90
Lu	0,24	1,0	0,20

O método de preparo das amostras de vinho, através de extração assistida por ultrassom, foi aplicado para análise das outras amostras de vinho tinto (32 amostras procedentes de diferentes regiões da Argentina, Brasil, Chile e Uruguai). O objetivo foi de identificar a procedência dos vinhos tintos produzidos em países da América do Sul, mediante a concentração dos lantanídeos. As concentrações desses elementos nas amostras de vinho analisadas estão resumidas na Tabela XXV. De acordo com os resultados mostrados nessa tabela, as concentrações mínimas, máximas e médias da maioria dos lantanídeos são diferentes nas amostras provenientes dos diferentes países. Isso pode ser devido não somente pelo tipo de solo onde as videiras são cultivadas, mas também pelos produtos químicos utilizados, processos de vinificação e armazenamento. Pode-se observar ainda que as concentrações médias dos lantanídeos são superiores para a maioria dos lantanídeos nos vinhos brasileiros. As concentrações de alguns elementos nas amostras são inferiores aos limites de detecção. Também se pode verificar que os intervalos de concentração dos lantanídeos em vinhos tinto provenientes da América Latina são concordantes com os intervalos de concentração citados na literatura para vinhos analisados em âmbito mundial<sup>44,58-59</sup>.

**Tabela XXV.** Faixa de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), média (em negrito) e desvio padrão (valores em parênteses) dos lantanídeos encontrados nos vinhos. Número de amostras: 8 da Argentina, 9 do Brasil, 7 do Chile e 8 do Uruguai.

Elementos	Argentina	Brasil	Chile	Uruguai	Valores citados na literatura <sup>44,58-59</sup>
<b>La</b>	264-1215	57,2-1413	346-763	98,3-825	6-4400
	<b>514</b> (330)	<b>540</b> (416)	<b>472</b> (181)	<b>390</b> (273)	
<b>Ce</b>	550-948	355-3543	344-865	362-715	50-11500
	<b>712</b> (181)	<b>1177</b> (988)	<b>609</b> (181)	<b>490</b> (116)	
<b>Pr</b>	27,6-319	< 1,29-199	21,1-102	25,5-64,4	10-2800
	<b>101</b> (101)	<b>100</b> (77)	<b>65,8</b> (34,4)	<b>44,8</b> (14,3)	
<b>Nd</b>	< 9,97-414	< 9,97-1825	144-624	39,2-405	40-4400
	<b>286</b> (153)	<b>480</b> (561)	<b>339</b> (155)	<b>234</b> (133)	
<b>Sm</b>	25,8-83,8	< 9,38-171	< 9,38-84,4	< 9,38-58,6	14-1100
	<b>50,5</b> (53,9)	<b>65,2</b> (68,4)	<b>46,2</b> (24,7)	<b>35,5</b> (17,9)	
<b>Eu</b>	< 1,22-24,2	13,9-43,3	< 1,22-33,8	14,4-55,9	15-300
	<b>7,22</b> (10,3)	<b>26,4</b> (10,6)	<b>20,8</b> (11,9)	<b>32,3</b> (12,9)	
<b>Gd</b>	34,1-173	< 2,71-172	< 2,71-74,6	< 2,71-58,0	11-1600
	<b>59,7</b> (53,9)	<b>64,2</b> (67,9)	<b>33,1</b> (30,7)	<b>38,9</b> (19,6)	
<b>Tb</b>	18,1-30,2	< 0,52-28,6	< 0,52-32,0	16,9-26,0	10-300
	<b>22,4</b> (5,1)	<b>15,7</b> (10,1)	<b>19,5</b> (9,67)	<b>20,1</b> (3,15)	
<b>Dy</b>	36,3-5,1	< 2,35-145	< 2,35-122	< 2,35-57,7	17-1900
	<b>53,8</b> (18,9)	<b>47,2</b> (51,0)	<b>45,9</b> (40,4)	<b>26,2</b> (25,9)	
<b>Ho</b>	< 0,96-6,66	< 0,96-26,2	< 0,96-28,6	< 0,96-13,5	5-480
	<b>1,77</b> (2,15)	<b>10,0</b> (10,3)	<b>4,91</b> (10,5)	<b>4,00</b> (5,62)	
<b>Er</b>	< 2,30-53,6	< 2,30-93,3	< 2,30-85,6	< 2,30-38,9	11-1480
	<b>25,5</b> (22,5)	<b>38,8</b> (37,3)	<b>30,1</b> (30,8)	<b>15,0</b> (17,7)	
<b>Tm</b>	< 0,45-7,37	< 0,45-14,5	< 0,45-15,6	< 0,45-8,09	3-1000
	<b>1,44</b> (2,62)	<b>5,94</b> (5,69)	<b>4,68</b> (5,91)	<b>2,61</b> (3,11)	
<b>Yb</b>	63,0-140	30,8-182	31,4-286	75,9-185	19-1700
	<b>108</b> (26,8)	<b>113</b> (84)	<b>120</b> (91,7)	<b>117</b> (34,5)	
<b>Lu</b>	13,2-30,9	<0,24-54,2	10,8-50,6	16,0-29,2	7-300
	<b>23,2</b> (6,0)	<b>23,5</b> (16,8)	<b>22,3</b> (14,9)	<b>22,9</b> (9,17)	

Com o intuito de investigar a possibilidade da identificação da procedência dos vinhos mediante a concentração dos lantanídeos, foi feita análise estatística multivariada dos dados. Vale salientar que um vinho Argentino (*Malbec*) não foi incluído no tratamento estatístico, uma vez que a concentração dos lantanídeos nessa amostra era muito diferente das demais.

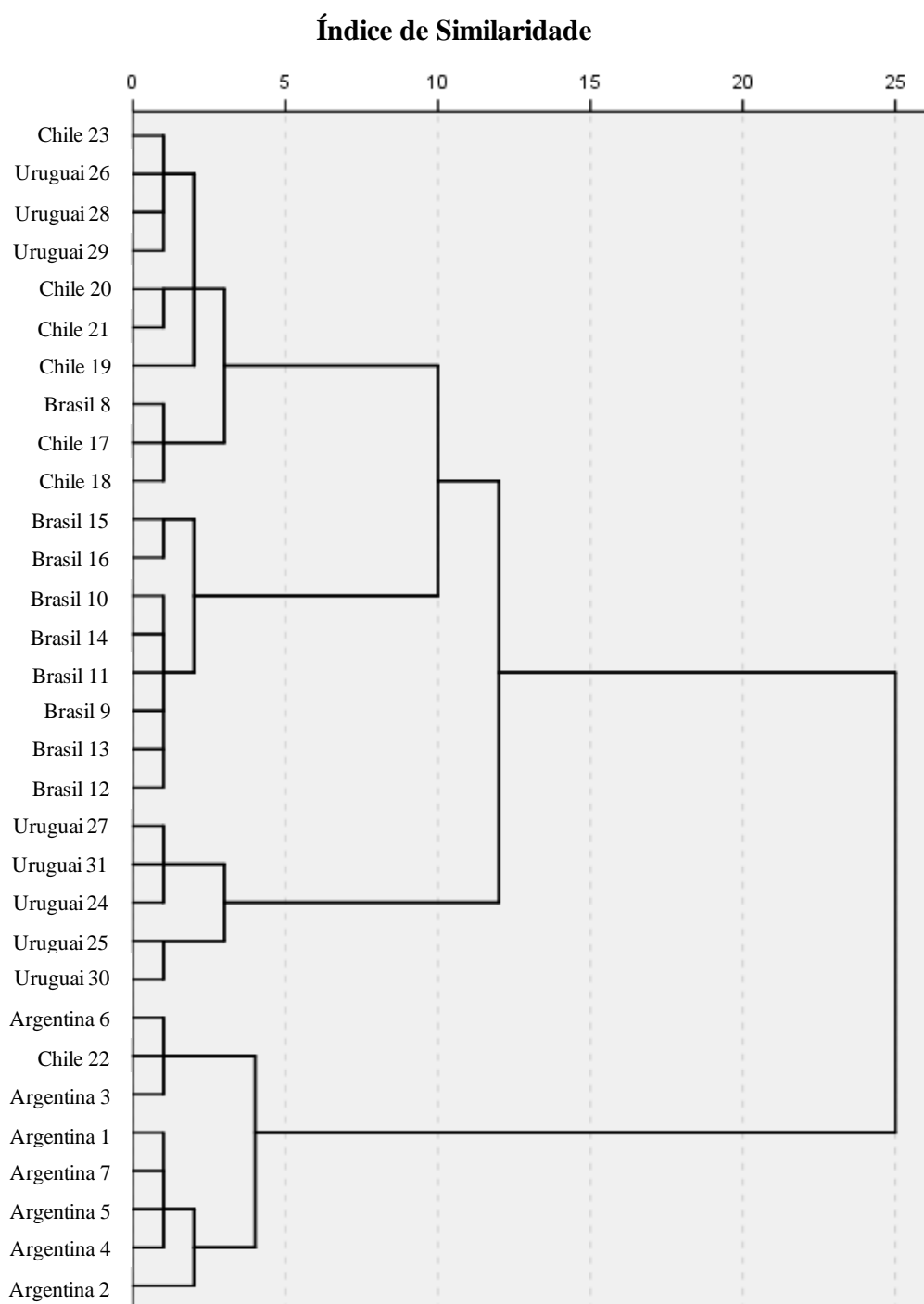
No presente trabalho foram utilizadas duas abordagens para análise multivariada; a análise por agrupamento e o modelo discriminante. Na análise por agrupamento considerou-se a concentração de cada elemento uma variável, enquanto que a classificação das amostras de acordo com o país de origem foi utilizada para obter um modelo de classificação, considerando-se as concentrações dos lantanídeos como variáveis discriminatórias. Uma matriz de similaridade foi obtida mediante quadrados euclidianos, enquanto que a distância e o agrupamento foram produzidos mediante o método de Ward. A Figura 24 mostra que a semelhança observada está associada ao país de origem, uma vez que os grupos resultantes são estruturados de acordo com o país, com exceção dos vinhos chilenos, classificados dentro dos grupos dos outros países. Assim sendo, uma nova análise de agrupamento foi realizada excluindo-se os vinhos chilenos (Figura 25). Analisando-se a Figura 25, percebe-se que todas as observações (amostras) seguiram uma elevada similaridade dentro de um país e alta dissimilaridade entre os países.

No modelo discriminante a origem dos vinhos foi considerada como variável dependente e as concentrações dos lantanídeos como variáveis independentes. A correlação entre as variáveis discriminantes e as funções discriminantes padronizadas é apresentada na Tabela XXVI. As variáveis discriminantes mostram que Ho, Tm e Tb são correlacionados com a função 1, enquanto que Eu, Pr, Dy, Ce, Er, Sm, Gd, La, Nd, Yb e Lu correlacionam-se com a função 2.

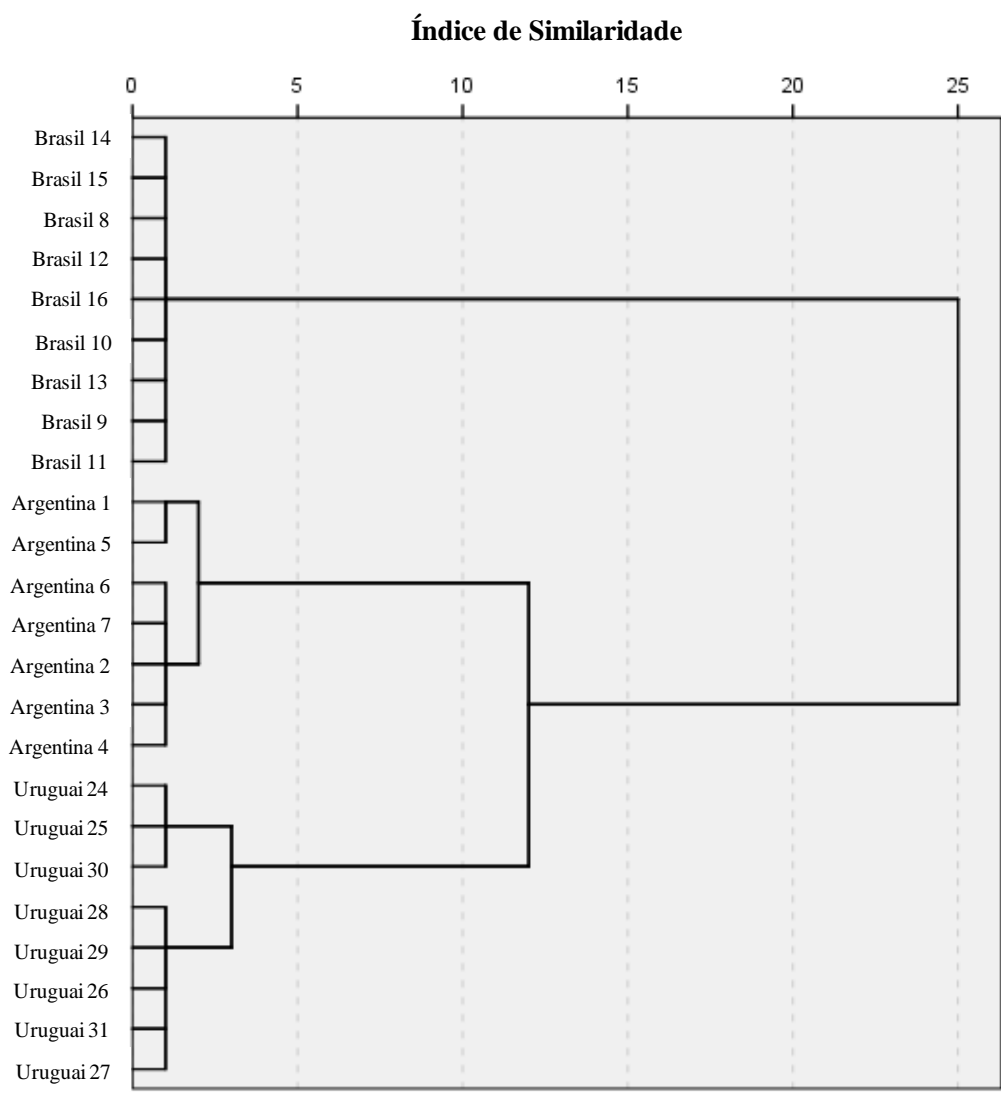
A dispersão entre os escores das funções discriminantes 1 e 2 são mostrados na Figura 26. De acordo com esta figura, a função 1 discrimina os vinhos provenientes da Argentina em um grupo e os vinhos do Brasil em outro grupo, enquanto que a função 2 discrimina os vinhos do Uruguai daqueles do Brasil e da Argentina.

De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que é possível classificar os vinhos segundo o país de origem, utilizando-se as concentrações dos lantanídeos. No presente estudo, os vinhos procedentes de três países puderam ser classificados através da análise de apenas 24 amostras.





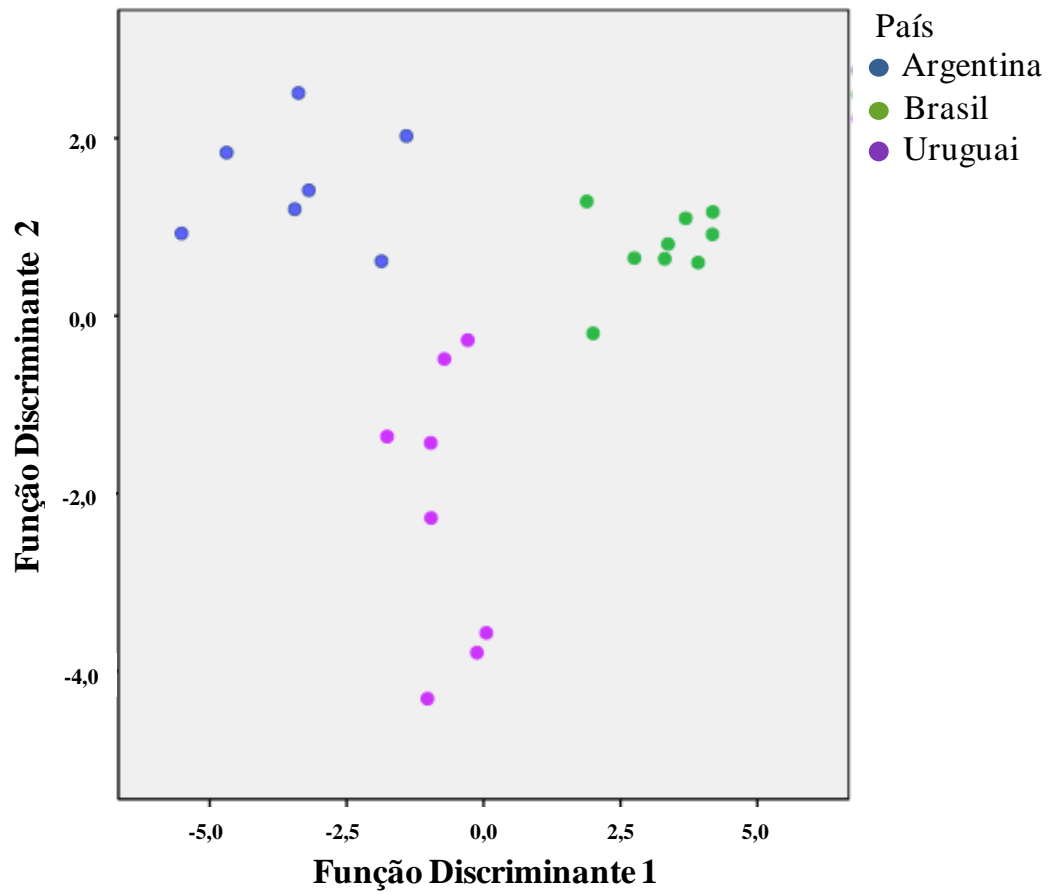
**Figura 24.** Dendrograma das concentrações dos lantanídeos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico, das amostras de vinho tinto (31 amostras procedentes de países da América do Sul).



**Figura 25.** Dendrograma das concentrações dos lantanídeos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico, das amostras de vinho tinto (24 amostras procedentes de países da América do Sul).

**Tabela XXVI.** Correlação entre as variáveis discriminantes e as funções discriminantes padronizadas.

Variáveis	Função	
	1	2
Ho	<b>0,177*</b>	0,043
Tm	<b>0,167*</b>	0,043
Tb	<b>-0,146*</b>	-0,014
Eu	0,206	<b>-0,450*</b>
Pr	0,023	<b>0,226*</b>
Dy	-0,005	<b>0,204*</b>
Ce	0,135	<b>0,193*</b>
Er	0,090	<b>0,166*</b>
Sm	0,065	<b>0,137*</b>
Gd	0,027	<b>0,127*</b>
La	0,024	<b>0,114*</b>
Nd	0,092	<b>0,105*</b>
Yb	0,007	<b>-0,040*</b>
Lu	0,005	<b>0,010*</b>



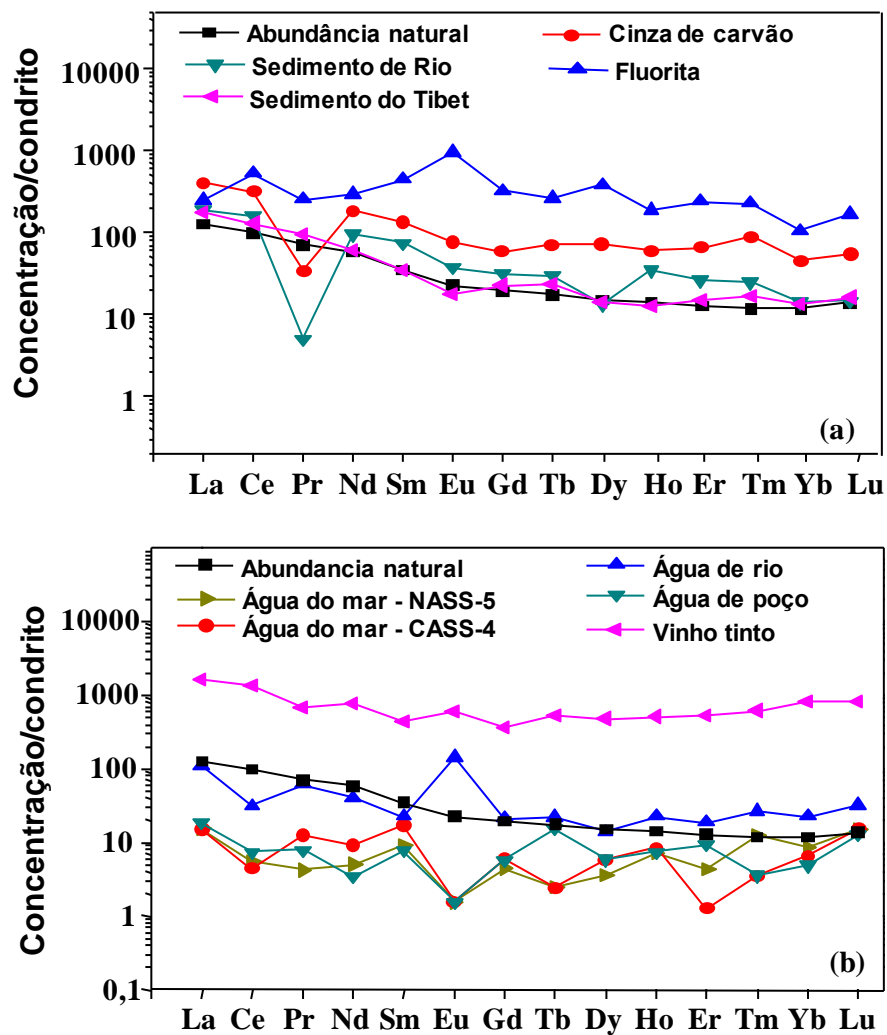
**Figura 26.** Gráfico de dispersão das funções discriminantes 1 e 2 em relação aos países de origem (24 vinhos tinto).

### 5.3.4 Comparação entre as abundâncias dos lantanídeos na crosta terrestre e as concentrações encontradas nas amostras analisadas

Conforme já citado, os lantanídeos possuem propriedades químicas muito semelhantes e tendem a estar presentes naturalmente como um grupo e não sozinhos, o que os tornam marcadores muito úteis em estudos geoquímicos. Na literatura são encontrados estudos a respeito da distribuição e abundância dos lantanídeos sob o ponto de vista geoquímico e mineralógico<sup>50,60,132-133</sup>. Conforme descrito na literatura, as concentrações dos lantanídeos são normalmente apresentadas em um diagrama de concentração *versus* número atômico, nos quais as concentrações são normalizadas para o valor de referência de condritos, expresso como logaritmo de base 10. No presente trabalho os resultados obtidos para os diferentes tipos de materiais analisados e os valores das abundâncias naturais<sup>97</sup> dos lantanídeos foram normalizados para os valores condriticos de McDonough (Tabela IV). Os resultados são mostrados na Figura 27.

Na Figura 27 pode ser verificado que as concentrações normalizadas dos lantanídeos nas matrizes analisadas seguem a mesma tendência de distribuição, exceto nos casos de anomalia positiva do Eu (na fluorita, Figura 27 (a) e água de rio Figura 27 (b)), ou quando os elementos foram adicionados, ou não foram detectados (Pr na cinza de carvão e no sedimento de rio, Eu e Tb na água do mar NASS-5, Eu, Er e Tm na água do mar CASS-4 e Eu e Er na água de poço). De maneira geral, o perfil de distribuição dos lantanídeos na crosta terrestre e nas amostras dos materiais analisados é semelhante, indicando que o conteúdo desses elementos nessas amostras deriva-se, principalmente, de fontes naturais.

Com o intuito de explicar a não classificação dos vinhos chilenos através da análise multivariada das concentrações dos lantanídeos, as concentrações médias dos lantanídeos encontradas nos vinhos tinto provenientes da Argentina, Brasil, Chile e Uruguai mostradas na Tabela XXV foram normalizadas para o valor de referência de condritos. Entretanto, foi verificado que as concentrações normalizadas seguiram a mesma tendência de distribuição, não sendo possível esclarecer a não classificação dos vinhos chilenos.



**Figura 27.** Normalização das concentrações dos lantanídeos encontradas nas amostras analisadas para os valores condriticos de McDonough. Sedimento de rio (BCR-320), sedimento do Tibet (NCS DC 70319), cinza de carvão (NIST 1633b) e fluorita em (a); água do mar (NASS-5 e CASS-4), água de rio, água de poço e vinho tinto em (b).

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que para a determinação de lantanídeos, tanto por ICP OES quanto por ICP-MS, as interferências (principalmente as interferências espectrais para ICP OES e interferências de matriz para ambas as técnicas) devem ser investigadas. A interferência espectral é mais pronunciada nas determinações por ICP OES e a matriz da amostra é determinante na escolha das linhas espectrais dos lantanídeos.

Considerando-se os nebulizadores testados para água do mar e cinza de carvão, os nebulizadores ultrassônico e pneumático com dessolvatação do aerossol proporcionaram melhores LDs e melhor exatidão. A dessolvatação do aerossol aumenta a eficiência de transporte da amostra para o plasma. Como consequência da dessolvatação, tem-se um plasma mais energético e estável, melhorando a exatidão e precisão das medidas.

Em relação aos procedimentos de preparo das amostras sólidas analisadas, a utilização de um ou outro procedimento irá depender das características de cada amostra. Assim, a decomposição com mistura ácida, incluindo água-régia, ou a fusão alcalina podem ser empregadas, dependendo do caso.

As concentrações de alguns lantanídeos encontradas em pilha do tipo NiMH são altas, demonstrando a importância de reciclar as pilhas. Os lantanídeos são encontrados no ânodo e podem ser determinados por ICP OES na amostra decomposta com água-régia.

O método de pré-concentração de lantanídeos mediante minicoluna contendo 8-HQ imobilizada em vidro de porosidade controlada possibilita a determinação de concentrações muito baixas desses elementos em água de mar e água doce. Por outro lado, a pré-concentração mediante extração no ponto nuvem, utilizando 2-TTA como agente complexante, pode ser aplicado somente para água doce.

A extração dos lantanídeos em vinho por aplicação de ultrassom mediante sonda mostrou-se eficiente, fácil, com menor diluição da amostra, melhorando o LD. No entanto, por causa dos efeitos da matriz, pequenos volumes da amostra devem ser introduzidos no plasma, demandando o uso de sistema FI ou nebulizadores de baixo consumo. Mediante análise multivariada, os vinhos puderam ser discriminados de acordo com os países de origem na América do Sul, independentemente do tipo da uva, com exceção dos vinhos chilenos. Estes resultados mostraram que as concentrações dos

lantanídeos podem ser usadas para classificação de vinhos segundo a origem dos mesmos.

Os métodos desenvolvidos podem ser aplicados para a determinação de baixas concentrações de lantanídeos em diferentes tipos de matrizes.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **1999**, 50, 353.
2. Pietrelle, L.; Bellomo, B.; Fontana, D.; Montereali, M. R.; *Hydrometallurgy* **2002**, 66, 135.
3. Chatterton, N.; Gateau, C.; Mazzanti, M.; Pécaut, J.; Borel, A.; Helm, L.; Merbach, A.; *Dalton Trans.* **2005**, 6, 1129.
4. Hu, Z.; Richter, H.; Sparovek, G.; Schnug, E.; *J. Plant Nutr.* **2004**, 27, 183.
5. Zhang, S.; Shan, X.; *Environ. Pollut.* **2001**, 112, 395.
6. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 111.
7. Zajec, O.; *Le Monde diplomatique Brasil* **2010**, 40, 22.
8. [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br), acessado em 12.01.2011.
9. Tai, P. Zhao, Q.; Su, D.; Li, P.; Stagnitti F.; *Chemosphere* **2010**, 80, 1031.
10. Leigh, G. J. Em *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, recommendations* 1990, Blackwell Scientific: Oxford, **1990**, p 43.
11. Vieira, E. V.; Lins, F. F.; *Concentração de minérios de terras raras: uma revisão*. CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro, **1997**, p 53.
12. Carrijo, R. M.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **2000**, 23, 331.
13. Lee, J. D.; *Química inorgânica não tão concisa*, Edgard Blucher Ltda: São Paulo, **1999**, cap 29.
14. Jones, C. J. *d- and f- Block Chemistry*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2001**, p 175.
15. Pang, X.; Li, D.; Peng, A.; *Environ. Sci. Pollut. R.* **2002**, 9, 143.
16. Palasz, A.; Czekaj, P.; *Acta Biochim. Pol.* **2000**, 47, 4.
17. Fricker, S. P.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 524.
18. Antunes, O. A. C.; Wardell, J. L.; Pimentel, L. C. F.; *Rev. Bras. Farm.* **2008**, 89, 117.
19. Vito, I. E.; Olsina, R. A.; Masi, A. N.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2001**, 16, 275.
20. Dybczynski, R. S.; Czerka, E.; Danko, B.; Kulisa, K.; Samczynski, Z.; *Appl. Radiat. Isotopes* **2010**, 68, 23.
21. El-Taher, A.; *Appl. Radiat. Isotopes* **2010**, 68, 1859.
22. Sun, Y.; Sun, M.; Zhao, G.; *Anal. Sci.* **2006**, 22, 551.

23. Donati, G. L.; Gu, J.; Nobrega, J. A.; Calloway, C. P.; Jones, B. T.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2008**, 23, 361.
24. Becker, J. S.; Pickhardt, C.; Dietze, H. J.; *Mikrochim. Acta* **2000**, 135, 71.
25. Barca, D.; Francesco, A. M.; Crisci, G. M.; *J. Cult. Herit.* **2007**, 8, 141.
26. Tanaka, K.; Takahashi, Y.; Shimizu, H.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, 583, 303.
27. Djingova, R.; Ivanova, J.; *Talanta* **2002**, 821, 57.
28. Navarro, M. S.; Ulbrich, H. H. G. J.; Andrade, S.; Janasi, V. A.; *J. Alloy. Compd.* **2002**, 344, 40.
29. Guásquez, J. A.; DeLima, E.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Guardia, M.; *Talanta* **2005**, 67, 824.
30. Al-Shawi, A. W.; Dahl, R.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 333, 23.
31. Bahamifar, N.; Yamini, Y.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540, 325.
32. Favre-Reguilon, A.; Maye, M.; Lebusit, G.; Thomas, S.; Foos, J.; Cote, G.; Guy, A.; *Talanta* **2004**, 63, 803.
33. Dave, S. R.; Kaur, H.; Menon, S. K.; *React. Funct. Polym.* **2010**, 70, 692.
34. Li, Y.; Hu, B.; *J. Hazard. Mater.* 174, **2010**, 174, 534.
35. Liang, P.; Cao, J.; Liu, Y.; *Microchim. Acta* **2007**, 159, 35.
36. Liang, P.; Liu, Y.; Guo, L.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 125.
37. Ortega, C.; Cerutti, S.; Olsina, R. A.; Silva, M. F.; Martinez, L. D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 270.
38. Ivanova, J.; Djingova, R.; Korhanmer, S.; Market, B.; *Talanta* **2001**, 54, 567.
39. Ming, Y.; Bing, L.; *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 1447.
40. Yuan, D.; Shan, Y.; Huai, Q.; Wen, B.; Zhu, X.; *Chemosphere* **2001**, 43, 327.
41. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Matusch, A.; Becker, J. S.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, 266, 25.
42. Malik, A. K.; Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Zpriy, M.; Becker, J. S.; *Atom. Spectrosc.* **2007**, 28, 123.
43. Augagneur, S.; Médina, B.; Szpunar, J.; Lobinski, R.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1996**, 11, 713.
44. Thiel, G.; Geisler, G.; Blechshmidt, I.; Danzer, K.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 1630.
45. Spalla, S.; Baffi, C.; Barbante, C.; Turretta, C.; Cozzi, G.; Beone, G. M.; Bettinelli, M.; *Rapid Commun. Mass Sp.* **2009**, 23, 3285.

46. Uchino, T.; Ebebara, M.; Furuta, N.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1995**, 10, 25.
47. Smirnova, E. V.; Fedorova, I. N.; Sandimirova, G. P.; Petrov, L. L.; Balbekina, N. G.; Lozerkin, V. I.; *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 329.
48. Willie, S. N.; Sturgeon, R. E.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 1707.
49. Lawrence, M. G.; Greig, A. Collerson, K. A.; Kamber, B. S.; *Appl. Geochem.* **2006**, 21, 839.
50. Fu, Q.; Yang, L. Wang, Q.; *Talanta* **2007**, 72, 1248.
51. Joebstl, D.; Bandoniene, D.; Meisel, T.; Chatzistathis, S.; *Food Chem.* **2010**, 123, 1303.
52. Raut, N. M.; Huang, L.; Aggarwal, S. K.; Lin, K.; *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 809.
53. Halicz, L.; Becker, J. S.; Pickhardt, C.; Gavrieli, I.; Burg, A.; Nishri, A.; Platzner, I. T.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 249-250, 296.
54. Costas, M.; Lavilla, I.; Gil, S.; Pena, F.; Calle, I.; Cabaleiro, N.; Bendicho, C.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, 679, 49.
55. Kulkarni, P.; Chellam, S.; Mittlefehldt, D. W.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, 581, 247.
56. Krachler, M.; Mohl, C.; Emons, H.; Shotyk, W.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2002**, 17, 844.
57. Chung, C. H.; Brenner, I.; You, C. F.; *Spectrochim. Acta B* **2009**, 64, 849.
58. Galgano, F.; Favati, F.; Caruso, M.; Scarpa, T.; Palma, A.; *LWT-Food Sc. Technol.* **2008**, 41, 1808.
59. Jakulowski, N.; Brand, R.; Stulwer, D.; Eschnauer, H. R.; Gortges, S.; *Fresen. J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 424.
60. Prego, R.; Caetano, M.; Vale, C.; Rodriguez, J.; *Cont. Shelf Res.* **2009**, 29, 896.
61. Raju, C. S. K.; Luck, D.; Scharf, H.; Jakubowski, N.; Panne, U.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2010**, 25, 1573.
62. Cao, X.; Yin, M.; Wang, X.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 431.
63. Kajiva, T.; Aihara, M.; Hirata, S.; *Spectrochim. Acta B* **2004**, 59, 543.
64. Zhu, Y.; Umemura, T.; Haraguchi, H.; Inagaki, Chiba, K.; *Talanta* **2009**, 78, 891.
65. Zhu, W.; de Leer, E. W. B.; Kennedy, M.; Alaerts, G. J. F. R.; *Fresen. J. Anal. Chem.* **1998**, 360, 74.
66. Karadas, C.; Kara, D.; Fisher, A.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, 689, 184.
67. Halicz, L.; Segal, I.; Yoffe, O.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1999**, 14, 1579.

68. Inagaki, K.; Haraguchi, H.; *Analyst* **2000**, 125, 191.
69. Wu, S.; He, M.; Hu, B.; Jiang, Z.; *Microchim. Acta* **2007**, 159, 269.
70. Zhang, Y.; Jiang, Z.; He, M.; Hu, B.; *Environ. Pollut.* **2007**, 148, 459.
71. Chen, S.; Lu, D.; Hu, Z.; Wu, B.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 537.
72. He, M.; Hu, B.; Jiang, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 530, 105.
73. Arslan, Z.; Paulson, A. J.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 476, 1.
74. Xiang, G.; Jiang, Z.; He, M.; Hu, B.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 1342.
75. Pozebon, D.; Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICP-MS. UFSC **1998**, Tese de Doutorado.
76. Becker, J. S.; Dietze, H. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1995**, 10, 637.
77. Tan, S. H.; Horlick, G.; *Appl. Spectrosc.* **1986**, 40, 445.
78. Dulski, P.; *Fresen. J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 194.
79. Becker, J. S.; Dietze, H. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1997**, 12, 881.
80. Day, J. A.; Caruso, J. A.; Becker, J. S.; Dietze, H. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2000**, 15, 1343.
81. Wang, Z. H.; Yan, X. P.; Wang, S. P.; Zhang, Z. P.; Liu, W. H.; *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **2004**, 17, 1258.
82. D'Illo, S.; Violante, N.; Caime, S. Gregório, D.; Petrucci, F.; Senofonte, O.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 573, 432.
83. Zang, X.; Yi, Y.; Liu, Y.; Li, X.; Liu, J.; Jiang, Y.; Su, Y.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 555, 57.
84. Lara, R.; Olsina, R. A.; Marchevsky, E.; Gásquez, J. A.; Martinez, L. D.; *Atom. Spectrosc.* **2000**, 21, 172.
85. Ardini, F.; Soggia, F.; Rugi, F.; Udisti, R.; Grotti, M.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, 678, 18.
86. Taicheng, D.; Hangting, C.; Xianjin, Z.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2002**, 17, 410.
87. Wen, B.; Shan, X.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 948.
88. Hirata, S.; Kajiva, T.; Aihara, M.; Honda, K.; Shikino, O.; *Talanta* **2002**, 58, 1185.
89. Vicente, O.; Masi, A.; Martinez, L.; Olsina, R.; Marchevsky, E.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 366, 201.
90. Pérez-Gramatges, A.; Chatt, A.; *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **2006**, 269, 491.
91. Rao, T. P.; Kala, R.; *Talanta* **2004**, 63, 949.

92. Zawisza, B.; Pytlakowska, K.; Feist, B.; Polowniak, M.; Kita, A.; Sitko, R.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2011**, 26, 2373.
93. Riondato, J.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; Dams, R.; *Fresen. J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 544.
94. Hongchun, X.; Bin, H.; Zucheng, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2000**, 15, 759.
95. Yu, Z.; Robinson, P.; McGoldrick, P.; *Geostand. Newslett.* **2001**, 25, 199.
96. Henderson, P.; *General geochemical properties and abundances of the rare earth elements - Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier Science Publishers, **1989**, cap 1, p 1-32.
97. Reimann, C.; Critat, P.; *Chemical Elements in the Environment.*, Springer, Michigan, **1998**, p 398.
98. McLennan, S. M.; Nance, W. B.; Taylor, S. R.; *Geochim. Cosmoch. Ac.* **1980**, 44, 1833.
99. Boynton, W. V.; *Mineralogy of the rare earth elements – Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier Science Publishers, **1989**, cap 3, p 63-114.
100. McDonough, W. F.; Sun, S. S.; *Geol. Soc. Spec. Publ.* **1989**, 42, 313.
101. Capron, X.; Smeyers-Verbeke, J.; Massart, D. L.; *Food Chem.* **2007**, 101, 1608.
102. Fabani, M. P.; Arrúa, R. C.; Vázquez, F.; Diaz, M. P.; Baroni, M. V.; Wunderlin, D. A.; *Food Chem.* **2010**, 119, 372.
103. Fiket, Z.; Mikac, N.; Kniewald, G.; *Food Chem.* **2011**, 126, 941.
104. Paneque, P.; Sotomayor, M. T. A.; Clavijo, A.; Gómez, I. A.; *Microchem. J.* **2010**, 94, 175.
105. Depoi, F. S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W. D.; *Int. J. Coal Geol.* **2008**, 76, 227.
106. Yamini, Y.; Faraji, M.; Shariati, S.; Hassani, R.; Ghambarian, M.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, 612, 144.
107. Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Mermet, J. M.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2006**, 21, 963.
108. Kolibarska, I.; Velichkov, S.; Daskalova, N.; *Spectrochim. Acta B* **2008**, 63, 603.
109. Sulcek, Z.; Rubeska, I.; Sixta, V.; Paukert, T.; *Atom. Spectrosc.* **1989**, 10, 4.
110. Tarr, M. A.; Zhu, G.; Browner, R. F.; *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1424.
111. Tognoni, E.; Hidalgo, M.; Canals, A.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Salvetti, A.; Palleschi, V.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 435.

112. Trevisan, L. C.; Vieira, E. C.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 575.
113. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*. Chinchester, Inglaterra: Ellis Horwood Ltd., **1986**, p 202.
114. Paulenova, A.; Yu, M.; Alyapyshev, V.; Babain, A.; Herbst, R. S.; Law, J. D.; *Separ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 439.
115. Krug, F. J.; VI Workshop sobre preparo de amostras, Métodos de preparo de amostras, UFSM, **2006**, p 282.
116. Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Wakui, Y.; Suzuki, T.; Inoue, K.; *Hydrometallurgy* **1998**, 50, 61.
117. [www.cobasys.com/pdf/tutorial/InsideNimhBattery/inside\\_nimh\\_battery\\_technology.html](http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/InsideNimhBattery/inside_nimh_battery_technology.html). acessado em 12.01.2011.
118. Recknagel, S.; Richter, A.; Richter, S.; *Waste Manage.* **2009**, 29, 1213.
119. Silva, C. N.; Afonso, J. C.; *Quím. Nova* **2008**, 31, 1567.
120. Ruetschi, P.; Meli, F.; Desilvestro, J.; *J. Power Sources* **1995**, 57, 85.
121. Vassura, I.; Morselli, L.; Bernardi, E.; Passarini, F.; *Waste Manage.* **2009**, 29, 2332.
122. Depoi, F. S.; Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; *Anal. Method.* **2010**, 2, 180.
123. Fang, Z. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. Weinheim, VCH, **1993**, p 259.
124. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, S.N.; Desaulniers, J. A. H.; *Anal. Chem.* **1981**, 53, 2337.
125. Rao, T. P.; Gladis, J. M.; *Anal. Science.* **2002**, 18, 517.
126. Guilbert, J. M.; *The geology of one deposits*. Freeman: New York, **1986**, p 985.
127. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Curtius, A. J.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, 379, 175.
128. Saint Pierre, T. D.; Tormen, L.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2006**, 21, 1340.
129. Bentlin, F. R. S.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Pozebon, D.; *Anal. Sci.* **2007**, 23, 1097.
130. Korn, M.; Borges, S. S.; *Revista Analytica* **2003**, 3, 34.
131. Murad, E.; *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4005.
132. Freslon, N.; Bayon, G.; Birot, D.; Bollinger, C.; Barrat, J. A.; *Talanta* **2011**, 85, 582.

133. Wood, S. A.; Shannon, W. M.; *J. Solid State Chem.* **2003**, 171, 246.

## ANEXO 1

Linhas espectrais e limites de detecção (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos lantanídeos nas determinações por ICP OES, em função da vista de observação do plasma e tipo de nebulizador.

Elemento e linha espectral, nm	Nebulizador e Vista de observação			
	Microconcêntrico		Ultrassônico	
	Axial	Radial	Axial	Radial
La (II) 398,852	0,164	0,818	0,010	0,073
La (II) 408,672	0,442	0,100	0,018	0,103
La (II) 379,478	0,304	0,886	0,013	0,092
La (II) 333,749	0,204	0,899	0,027	0,358
La (II) 379,083	0,214	1,451	0,010	0,085
La (II) 403,169	0,482	1,344	0,018	0,075
La (II) 407,733	0,368	0,842	0,015	0,150
La (II) 384,902	0,533	1,897	0,254	0,259
Ce (II) 413,764	2,122	4,975	0,244	0,691
Ce (II) 418,660	2,319	7,482	0,010	0,229
Ce (II) 413,380	1,436	4,799	0,069	0,272
Ce (II) 394,274	4,982	9,524	0,127	0,529
Ce (II) 456,236	2,406	4,106	0,076	0,577
Pr (II) 390,844	0,834	3,401	0,041	0,205
Pr (II) 414,311	1,114	2,767	0,036	0,237
Pr (II) 422,293	2,082	3,306	0,020	0,247
Nd (II) 406,109	1,252	2,696	0,060	0,194
Nd (II) 401,225	1,619	7,758	0,047	0,203
Nd (II) 430,358	2,463	4,905	0,049	0,283
Nd (II) 424,738	6,409	7,215	0,047	0,304
Nd (II) 384,824	7,165	17,97	0,123	0,709
Sm (II) 359,260	2,077	3,398	0,039	0,221
Sm (II) 442,434	3,535	11,55	0,215	0,124
Sm (II) 360,949	0,804	2,023	0,062	0,417
Sm (II) 388,529	1,078	3,478	0,090	0,388
Sm (II) 428,079	1,633	6,970	0,091	0,338



Continuação da Tabela do Anexo 1

Eu (II) 381,967	0,034	0,140	0,003	0,019
Eu (II) 412,970	0,064	0,187	0,003	0,021
Eu (II) 393,048	0,066	0,273	0,005	0,048
Gd (II) 342,247	0,196	0,659	0,012	0,106
Gd (II) 336,223	0,875	2,224	0,105	0,378
Gd (II) 335,047	0,504	2,684	0,036	0,309
Gd (II) 376,839	0,701	2,152	0,025	0,191
Tb (II) 350,917	0,349	1,942	0,023	0,211
Tb (II) 384,873	0,6426	3,2556	0,0425	0,1647
Tb (II) 367,635	1,354	4,610	0,039	0,239
Dy (II) 353,170	0,165	0,579	0,007	0,045
Dy (II) 364,540	0,252	1,088	0,016	0,145
Dy (II) 394,468	0,557	2,185	0,048	0,130
Dy (II) 407,796	2,556	8,278	0,049	0,226
Ho (II) 339,898	0,460	2,685	0,020	0,154
Ho (II) 347,426	0,645	1,030	0,077	0,162
Ho (II) 345,600	0,167	0,512	0,008	0,065
Er (II) 337,271	0,273	0,518	0,012	0,043
Er (II) 369,265	0,492	1,151	0,016	0,085
Er (II) 349,910	0,160	0,922	0,013	0,137
Tm (II) 384,802	0,433	1,050	0,009	0,080
Tm (II) 346,220	0,486	1,721	0,021	0,098
Tm (II) 313,126	0,453	1,258	0,012	0,019
Tm (II) 336,261	0,570	1,985	0,028	0,249
Tm (II) 324,154	2,487	4,256	0,065	0,265
Yb (II) 369,419	0,030	0,116	0,001	0,070
Yb (II) 328,937	0,018	0,061	0,003	0,090
Yb (II) 289,138	0,127	0,762	0,018	0,152
Lu (II) 261,542	0,017	0,124	0,003	0,014
Lu (II) 291,139	0,093	0,858	0,015	0,141

## ANEXO 2

Identificação das amostras de vinho tinto.

Uva	País	Região	Ano	Uva	País	Região	Ano	
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Argentina	Salta	2006	<b>Merlot</b>	Argentina	Mendoza	2008	
		Mendoza	2006			Mendoza	2006	
	Brasil	Bento Gonçalves/RS	2005		Brasil	Santana do Livramento/RS	2008	
		Santa Maria/RS	2006			Bento Gonçalves/RS	2009	
		Chile	Requinoa			2008	Chile	Maipo
	Chile	Requinoa	2005		Chile	Racangua	2007	
		Uruguai	São José			2006	Uruguai	Colônia
	Uruguai	Colônia	2007		Uruguai	Florida	2007	
Argentina		Mendoza	2005	<b>Pinot Noir</b>		Argentina	Patagonia	2009
	Mendoza	2007	Brasil		Santana do Livramento/RS	2007		
Brasil	Bento Gonçalves/RS	2005	Chile		Requinoa	2008		
	Bento Gonçalves/RS	2006			Uruguai	Canelones	2009	
	Chile	Aconcagua			2006	Argentina	Mendoza	2007
Uruguai	Florida	2007	Brasil		Casa Nova/Bahia		2007	
<b>Tannat</b>	Brasil	Santana do Livramento/RS	2007		<b>Shiraz</b>	Chile	Racangua	2007
		Uruguai	Canelones				2007	Uruguai