

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo de diferentes estratégias para decomposição de amostras ricas em silicatos para posterior determinação de elementos traço por métodos espectrométricos**

**Study of different decomposition strategies of silicate-rich samples for subsequent trace elements determination by spectrometric methods**

**Rafael Mantovaneli Sousa**

**Tese de Doutorado em Química**

**Vitória**  
**2022**

Rafael Mantovaneli Sousa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

**Área de Concentração:** Química Analítica

**Linha de Pesquisa:** Elementos traço e Química Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima

Coorientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

**VITÓRIA**  
**2022**

Estudo de diferentes estratégias para decomposição de amostras ricas em silicatos para posterior determinação de elementos traço por métodos espectrométricos

Rafael Mantovaneli Sousa

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 19/09/2022 por:

---

Prof.(a) Dr.(a) Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima<sup>1</sup>  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador(a)

---

Prof.(a) Dr.(a) Joaquim de Araújo Nóbrega<sup>1</sup>  
Universidade Federal de São Carlos  
Coorientador(a)

---

Dr.(a) Ana Rita de Araújo Nogueira<sup>1</sup>  
Embrapa

---

Dr.(a) Vinícius Câmara Costa<sup>1</sup>  
Agrorobótica

---

Prof.(a) Dr.(a) Geisamanda Pedrini Brandão Athayde<sup>1</sup>  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof.(a) Dr.(a) Cleocir José Dalmaschio<sup>1</sup>  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

<sup>1</sup> O documento será assinado eletronicamente em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 08/2021.





## Documentos Defesa Rafael Mantovaneli

Data e Hora de Criação: 21/09/2022 às 16:21:46

### Documentos que originaram esse envelope:

- Anexo C - Defesa da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Ata da defesa da Tese - Aprovado.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Registro de Julgamento da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



## Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 236687c4b89ccfa416c6c12d2d2a7505596204c3e4762fdc938ef7ed9de 2a690

[SHA512]: a4016770a2db005f7c94f273c80ea41b815062d31cc7d8818e61f51d5976c1e993c28e17a815b51e2f03e633f9d57ed2cab0dc684e5c8c540df20611fa71295c

## Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



### ASSINADO - Ana Rita de Araújo Nogueira (ana.nogueira@embrapa.br)

Data/Hora: 21/09/2022 - 17:07:11, IP: 200.19.231.181, Geolocalização: [-21.961142, -47.843346]

[SHA256]: 7f71fa0bf684288cfa03a8aaad37513ffec7cb8de349fd564f7a0afe702e84c 7



### ASSINADO - Vinícius Câmara Costa (camara.costa@hotmail.com)

Data/Hora: 21/09/2022 - 16:44:43, IP: 186.209.67.8, Geolocalização: [-22.037340, -47.855540]

[SHA256]: 4876baafda8320a86ad64d20439ea187945a7716f2286b022e982f7b0b8ac9d 0



### ASSINADO - Cleocir José Dalmaschio (cleocir@ymail.com)

Data/Hora: 21/09/2022 - 16:58:08, IP: 200.137.65.102, Geolocalização: [-20.27515, -40.303139]

[SHA256]: 10f0baf095811bbd0ddd9ee52a677bb5611d74939a0b5bbfa24d6901a0bfcddc



### ASSINADO - Joaquim de Araújo Nóbrega (djan@terra.com.br)

Data/Hora: 21/09/2022 - 16:55:35, IP: 189.38.221.84

[SHA256]: d4afaa4ea80da4332138a468521ef2ac52a53b66048e80b62918e80c632a7f 68



### ASSINADO - Geisamanda Pedrini Brandão Athayde (geisamanda@gmail.com)

Data/Hora: 22/09/2022 - 11:34:45, IP: 200.137.65.106

[SHA256]: a5943a030e43f40936001baa82327b5214d64dca253ca202ac5f7ae 02d13064



### ASSINADO - Maria Tereza W D C Lima (maria.t.lima@ufes.br)

Data/Hora: 21/09/2022 - 16:34:12, IP: 200.137.65.109

[SHA256]: 9816d5f63b6e0620aea141e39e45f1d36b37ab5d9544ca5ce1851311e2f3045f

MARIA TEREZA W D C LIMA

## Histórico de eventos registrados neste envelope

- 22/09/2022 11:34:45 - Envelope finalizado por geisamanda@gmail.com, IP 200.137.65.106
- 22/09/2022 11:34:45 - Assinatura realizada por geisamanda@gmail.com, IP 200.137.65.106
- 21/09/2022 17:07:11 - Assinatura realizada por ana.nogueira@embrapa.br, IP 200.19.231.181
- 21/09/2022 17:06:51 - Envelope visualizado por ana.nogueira@embrapa.br, IP 200.19.231.181
- 21/09/2022 16:58:08 - Assinatura realizada por cleocir@ymail.com, IP 200.137.65.102
- 21/09/2022 16:56:56 - Envelope visualizado por cleocir@ymail.com, IP 200.137.65.102
- 21/09/2022 16:55:35 - Assinatura realizada por djan@terra.com.br, IP 189.38.221.84
- 21/09/2022 16:55:21 - Envelope visualizado por djan@terra.com.br, IP 189.38.221.84
- 21/09/2022 16:44:43 - Assinatura realizada por camara.costa@hotmail.com, IP 186.209.67.8
- 21/09/2022 16:44:24 - Envelope visualizado por camara.costa@hotmail.com, IP 186.209.67.8
- 21/09/2022 16:34:12 - Assinatura realizada por maria.t.lima@ufes.br, IP 200.137.65.109
- 21/09/2022 16:34:06 - Envelope visualizado por maria.t.lima@ufes.br, IP 200.137.65.109
- 21/09/2022 16:27:58 - Envelope registrado na Blockchain por maria.t.lima@ufes.br, IP 200.137.65.109
- 21/09/2022 16:27:56 - Envelope encaminhado para assinaturas por maria.t.lima@ufes.br, IP 200.137.65.109



### Documentos Defesa Rafael Mantovaneli

Data e Hora de Criação: 21/09/2022 às 16:21:46

#### Documentos que originaram esse envelope:

- Anexo C - Defesa da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s )
- Ata da defesa da Tese - Aprovado.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s )
- Registro de Julgamento da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



### Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 236687c4b89ccfa416c6c12d2d2a7505596204c3e4762fdc938ef7ed9de 2a690

[SHA512]: a4016770a2db005f7c94f273c80ea41b815062d31cc7d8818e61f51d5976c1e993c28e17a815b51e2f03e633f9d57ed2cab0dc684e5c8c540df20611fa71295c

### Histórico de eventos registrados neste envelope

21/09/2022 16:21:49 - Envelope criado por maria.t.lima@ufes.br, IP 200.137.65.109

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

S725e Sousa, Rafael Mantovaneli, 1988-  
Estudo de diferentes estratégias para decomposição de amostras ricas em silicatos para posterior determinação de elementos traço por métodos espectrométricos / Rafael Mantovaneli Sousa. - 2022. 143 f. : il.

Orientadora: Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima.  
Coorientador: Joaquim de Araújo Nóbrega.  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Química analítica. I. Lima, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro. II. Nóbrega, Joaquim de Araújo. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

---

À minha esposa Juliana.

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, conhecimento e oportunidades que me foram concedidas.

À Maria, sob o título de N. S. da Penha, pela intercessão junto a Cristo, em todos os momentos de minha vida.

À minha esposa, pelo amor, dedicação, paciência e apoio incondicional às minhas decisões.

À minha mãe, pelo incentivo e apoio.

À todos meus familiares que sempre me incentivaram em meu estudo.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, Tetê, pela paciência, amizade, dedicação durante todos os anos que trabalhamos juntos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr Joaquim de Araújo Nóbrega, Joca, pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Geisamanda Pedrini Brandão Athaide, por toda ajuda dada no decorrer deste trabalho e por aceitar participar da banca de defesa.

Aos membros da banca, Profa. Dr Ana Rita de Araújo Nogueira, Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio e Prof. Dr. Vinícius Câmara Costa, que gentilmente aceitaram o convite para participar da avaliação e contribuir para este trabalho.

Às colegas Bruna Miurim Dalfior, Carolina Scocco Provete e Suellen Geronimo Cordeiro, por toda ajuda ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas Matheus Barbosa Rasch, Nathália Luiza Passamani Wyatt e Madeline JN Simon por toda ajuda no desenvolvimento dos experimentos.

Aos amigos técnicos do DQUI, Emanuel José Bassani Muri, Antônio Augusto Lopes Marins e do DFIS, Paulo Cezar Martins da Cruz, pela ajuda, discussões, ajuda na realização e interpretação de análises nas técnicas de espectroscopia de IV e DRX.

Ao professor Dr Mário Cezar Guerreiro, da UFLA, por gentilmente ter cedido moinho de bolas utilizado neste estudo.

Aos professores Dr Alexandre Martins Costa Santos e Dr Antonio Alberto Ribeiro Fernandes, do Laboratório de Biotecnologia (UFES), por gentilmente terem cedido moinho de discos utilizado neste estudo.

A todos os colegas do Laboratório de Espectrometria Atômica, LEA, por todas as discussões que tanto me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Instrumentação do LABPETRO/CCE/UFES pelas análises de infra-vermelho para caracterização das amostras da síntese mecanoquímica.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X do LABPETRO/CCE/UFES pelas análises de difração de raios-X para caracterização das amostras da síntese mecanoquímica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), pelos equipamentos cedidos para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES), à Rede Rio Doce-mar (RRDM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo aporte financeiro.

“Encontrar-se para se conhecer.  
Conhecer-se para caminhar juntos.  
Caminhar juntos para crescer.  
Crescer para amar-se mais.”  
Pe. Humberto Pietrogrande, sj.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Etapas da sequência analítica.....	19
<b>Figura 2.</b> Diagrama de proporção das misturas com a região de distribuição dos experimentos de acordo com a proporção das variáveis investigadas. ....	47
<b>Figura 3.</b> Gráfico com os valores observados versus valores preditos para o modelo quadrático. ....	52
<b>Figura 4</b> Gráfico de Pareto das variáveis investigadas em função da RM.....	53
<b>Figura 5.</b> Gráfico da função desejabilidade em função da RM indicando os volumes ótimos de cada um dos reagentes (variáveis) investigados.....	54
<b>Figura 6.</b> Diagrama de proporção das misturas com a região de distribuição dos experimentos de acordo com a proporção das variáveis investigadas. ....	78
<b>Figura 7.</b> Gráfico com os valores observados versus valores preditos para o modelo quadrático. ....	82
<b>Figura 8.</b> Gráfico com valores preditos versus resíduos. ....	83
<b>Figura 9.</b> Gráfico de Pareto das variáveis investigadas em função da RM. ....	84
<b>Figura 10.</b> Gráfico da função desejabilidade em função da RM indicando os volumes ótimos de cada um dos reagentes (variáveis) investigados.....	85
<b>Figura 11.</b> Frações de massa determinadas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para o $^{139}\text{La}$ nas amostras após a síntese mecanoquímica.....	99
<b>Figura 12.</b> Frações de massa dos ETR leves após síntese mecanoquímica.....	102
<b>Figura 13.</b> Frações de massa dos ETR intermediários após síntese mecanoquímica. ....	104
<b>Figura 14.</b> Frações de massa dos ETR pesados após síntese mecanoquímica. ....	106
<b>Figura 15.</b> Espectros de FTIR das amostras após síntese mecanoquímica: (a) amostra pura; (b) amostra + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1:2; (c) amostra + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1:4; (d) amostra + $\text{NaF}$ 1:2; (e) amostra + $\text{NaF}$ 1:4; (f) amostra + $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1:2 e (g) amostra + $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1:4. ....	113
<b>Figura 16.</b> Difrátogramas, com identificação das fases mineralógicas, da amostra pura (a) sem moagem, (b) com tempo de moagem de 15 minutos e (c) com tempo de moagem de 60 minutos.....	116
<b>Figura 17.</b> Difrátogramas de DRX das amostras após síntese mecanoquímica: (a) amostra + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1:2; (b) amostra + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1:4; (c) amostra + $\text{NaF}$ 1:2; (d) amostra + $\text{NaF}$ 1:4; (e) amostra + $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1:2 e (f) amostra + $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1:4. ....	118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Linha do tempo de trabalhos disponíveis na literatura que investigaram o emprego de HNO <sub>3</sub> diluído no preparo de amostras.....	25
<b>Tabela 2.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP OES.....	45
<b>Tabela 3.</b> Programa de aquecimento empregado no preparo das amostras.....	48
<b>Tabela 4.</b> Matriz do planejamento de misturas em função da RM utilizada para estabelecimento da proporção ótima dos reagentes empregados no preparo das amostras.....	50
<b>Tabela 5.</b> Análise de variância (ANOVA) dos modelos avaliados.....	51
<b>Tabela 6.</b> Valores de t calculado para a avaliação da seletividade do método para cada um dos analitos determinados.....	55
<b>Tabela 7.</b> Sensibilidade/faixa linear de trabalho/linearidade.....	56
<b>Tabela 8.</b> BEC, limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.....	57
<b>Tabela 9.</b> Concentrações determinadas e certificadas nos materiais de referência de sedimento marinho (NIST 2702) e sedimento estuarino (BCR 667) (n=6).....	58
<b>Tabela 10.</b> Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3051A e o método proposto no presente estudo (n=6).....	60
<b>Tabela 11.</b> Desvios padrão relativos (RSD) calculados para verificação da precisão do método proposto (n=6).....	61
<b>Tabela 12.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS.....	65
<b>Tabela 13.</b> Programa de aquecimento empregado no preparo das amostras.....	66
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros das equações de retaca das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho.....	69
<b>Tabela 15.</b> Limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.....	70
<b>Tabela 16.</b> Concentrações determinadas e certificadas e recuperação utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto (n=6).....	71
<b>Tabela 17.</b> Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3052 e o método proposto no presente estudo (n=3).....	72
<b>Tabela 18.</b> Desvios padrão relativos (RSD%) calculados para a avaliação da Veracidade (n=6).....	73
<b>Tabela 19.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS.....	77
<b>Tabela 20.</b> Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras.....	79
<b>Tabela 21.</b> Matriz do planejamento de misturas em função da RM utilizada para estabelecimento da proporção ótima dos reagentes empregados no preparo das amostras.....	81
<b>Tabela 22.</b> Análise de variância (ANOVA) dos modelos avaliados.....	82
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros das equações de retaca das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho.....	87
<b>Tabela 24.</b> Limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.....	88
<b>Tabela 25.</b> Concentrações determinadas e certificadas e recuperação de analitos em	

amostra de sedimento marinho utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto (n=6). .....	90
<b>Tabela 26.</b> Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3052 e o método proposto no presente estudo (n=6). .....	91
<b>Tabela 27.</b> Desvios padrão relativos (RSD%) calculados para a avaliação da Veracidade (n=6). .....	93
<b>Tabela 28.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS. ....	96
<b>Tabela 29.</b> Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras. ....	98
<b>Tabela 30.</b> Parâmetros das equações de reta das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho. ....	109
<b>Tabela 31.</b> Limites de detecção e quantificação estabelecidos para o método. ....	110
<b>Tabela 32.</b> Percentuais de recuperação de analito utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto. ....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância (do inglês *Analysis of variance*)

AOAC – Associação Oficial de Químicos Analíticos (do inglês *Association of Official Analytical Chemists*)

BEC – Concentração equivalente ao sinal de fundo (do inglês *Background equivalent concentration*)

CVG-ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração de vapor químico (do inglês *Chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry*)

CRM – Material de referência certificado (do inglês *Certified reference materials*)

DRX – Difração de raios-X (do inglês *X-ray diffraction*)

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês *Electrothermal atomic absorption spectrometry*)

ETR – Elementos terras raras

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês *Flame atomic absorption spectrometry*)

FIA-AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama com injeção em fluxo (do inglês *Flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry*)

FRIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

r – Coeficiente de correlação

$r^2$  - Coeficiente de determinação

RMN<sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (do inglês *Proton Nuclear Magnetic Resonance*)

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês *relative standard deviation*)

SBR – Razão sinal do analito/sinal de fundo (do inglês *signal-to-background*)

SF-ICP-MS - Espectrometria de massas com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (do inglês *sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*)

## LISTA DE SÍMBOLOS

g – Grama

°C– Grau Celsius

L – Litro

m – Massa

µg– Micrograma

mg – Miligrama

MHz –Megahertz

min– Minuto

mL– Mililitro

mm – Milímetro

ng - nanograma

nm– Nanômetro

% – Porcentagem

kg – Quilograma

V – Volume

W – Watts

## RESUMO

O preparo de amostras constitui uma das etapas mais críticas da sequência analítica. Dependendo da complexidade da matriz e do interesse da análise química, pode ser necessária a realização de ataques ácidos, empregando reagentes de elevada toxicidade, trazendo riscos tanto para o analista quanto para o meio ambiente. Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento e verificação de três métodos de preparo de amostras de sedimento e estudos preliminares a respeito da utilização da síntese mecanoquímica no preparo de amostras. O primeiro método proposto preconiza o emprego de  $\text{HNO}_3$  diluído para a decomposição parcial de sedimento marinho e posterior determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. Um planejamento de misturas foi realizado para a otimização da proporção ótima entre os reagentes empregados na decomposição, sendo os volumes ótimos: 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$ , 2,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v v<sup>-1</sup>. Parâmetros de desempenho foram estabelecidos para a verificação do método, sendo encontradas boa seletividade, ampla faixa linear de trabalho, baixos limites de quantificação (0,023 – 6,39 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), boa veracidade (concordâncias 71 a 115 % com material de referência certificado (NIST 2702 e BCR 667) e boa precisão (desvio padrão relativo, RSD<5%) para todos os analitos. O método proposto foi comparado com o método EPA 3051A. Foi realizado o Teste t de Student, com intervalo de confiança de 95 %, não sendo observadas diferenças estatísticas entre as concentrações determinadas pelos dois métodos, corroborando a aplicabilidade do método proposto. No segundo método, foi proposta a decomposição de amostras de sedimento marinho realizando a síntese *in loco* de  $\text{HBF}_4$  a partir da reação entre HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Esse método tem como principal vantagem a eliminação de uma etapa adicional para a neutralização do excesso de íons fluoreto. Os volumes dos reagentes foram otimizados univariadamente, chegando à condição ótima de 3,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 6,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$ , 1,5 mL de HF 20 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,6 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  P.A. Elementos terras raras foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Parâmetros de desempenho foram estabelecidos para a verificação do método proposto, sendo encontradas ampla faixa linear de trabalho, baixos limites de quantificação (0,0009 – 0,05 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), boa Veracidade (concordâncias 78 a 115% e recuperações 91 – 115%) e boa precisão (RSD<7,2%, exceto Lu). O método proposto foi comparado com o método EPA 3052. Teste t de Student, com nível de confiança de 95 %, foi realizado, não sendo observadas diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações determinadas nesses métodos, indicando a aplicabilidade do método proposto. No terceiro método proposto foi investigada a substituição de HF por  $\text{HBF}_4$  para a decomposição de sedimentos estuarinos. Um planejamento de misturas foi realizado para o estabelecimento da proporção ótima entre os volumes de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HBF}_4$ , chegando à condição de trabalho de 5,6 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 3,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  e 1,5 mL de  $\text{HBF}_4$  5,4 mol  $\text{L}^{-1}$ . Elementos terras raras foram determinados por ICP-MS. Parâmetros de desempenho foram estabelecidos para a verificação do método proposto, sendo verificada ampla faixa linear de trabalho, baixos limites de quantificação (0,11 – 13,6  $\mu\text{g}$   $\text{kg}^{-1}$ ), boa veracidade (concordâncias 86 – 113% e recuperações 81 – 110%, exceto Sc) e boa precisão (RSD<13% exceto Sc). Comparando as concentrações determinadas pelo método proposto com o método EPA 3052. Foi realizado Teste t de Student, com nível de confiança de 95%, não sendo encontradas diferenças estatísticas entre as

concentrações, indicando a aplicabilidade do método proposto. Esse estudo propõe também a realização da mecanoquímica na presença de modificadores químicos como estratégia para o preparo de amostras de sedimento argiloso. Foram investigados a moagem de alta eficiência, nos tempos de 15 e 60 min, utilizando moinho de discos, e o efeito dos modificadores químicos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaF e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , nas proporções 1:2 e 1:4 m m<sup>-1</sup>. Após a moagem, as amostras foram decompostas utilizando uma mistura ácida nítrico-clorídrica, segundo o método EPA 3051 e elementos terras raras foram determinados por ICP-MS. Os resultados preliminares alcançados mostram um aumento na concentração dos analitos com o aumento no tempo de moagem, indicando que a mecanoquímica favoreceu a disponibilização dos analitos. Foi realizada a caracterização química e mineralógica das amostras após a mecanoquímica pelas técnicas de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que a moagem realizada ocasionou alterações nas estruturas químicas e nas fases mineralógicas. Essas alterações observadas podem ter ocasionado o aumento das frações de massa dos analitos observadas para o tempo de moagem de 60 min, indicando que a mecanoquímica pode ser uma alternativa no preparo de amostras.

**Palavras-chave:** ESTRATÉGIAS DE DECOMPOSIÇÃO. AMOSTRAS RICAS EM SILICATOS. ELEMENTOS TERRAS RARAS. MECANOQUÍMICA. TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS.

## ABSTRACT

Sample preparation is one of the most critical steps in the analytical sequence. Depending on the complexity of the matrix and the goal of the chemical analysis, it may be necessary to adopt acid decomposition, using highly toxic reagents, bringing risks both to the analyst and to the environment. Thus, the present study aims to develop and to verify three sample preparation methods for sediments; and develop preliminary studies of sample preparation with mechanochemical synthesis. The first developed method uses diluted  $\text{HNO}_3$  for partial decomposition of marine sediment and subsequent determination of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V, and Zn by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. A Mixture Design of Experiments was carried out to optimize the optimal proportion among the reagents used in the decomposition, with the optimal volumes being: 5.0 mL of  $\text{HNO}_3$  10 mol  $\text{L}^{-1}$ , 2.0 mL of  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  and 3.0 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v v<sup>-1</sup>. Analytical figures of merit were established to verify the performance of the method, with good selectivity, wide linear working range, low quantification limits (0.023 – 6.39 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), good accuracy (71 to 115% agreement with certified reference material NIST 2702 and BCR 667) and good precision (relative standard deviation,  $\text{RSD} < 5\%$ ) for all analytes. The developed method was compared with EPA 3051A. It was applied Student's *t* Test, with 95% of confidence level, with no statistical differences observed between the concentrations determined by the two methods, indicating the applicability of the proposed method. In the second study, the decomposition of marine sediment samples was proposed, performing the *in loco* synthesis of  $\text{HBF}_4$  using the reaction between  $\text{HF}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . The main advantage of this method is the elimination of an additional step for neutralization of fluoride excess. Reagent volumes were optimized using univariate strategy, reaching the optimal condition of 3.0 mL of  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 6.0 mL of  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$ , 1.5 mL of  $\text{HF}$  20 mol  $\text{L}^{-1}$  and 0.6 g of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  P.A. Rare-earth elements (REE) were determined by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry). Analytical figures of merit were established to evaluate the developed method, and found a wide linear calibration range, low limits of quantification (0.0009 – 0.05 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), good accuracy (agreements 78 to 115% and recoveries 91 – 115%) and good precision ( $\text{RSD} < 7.2\%$ , except for Lu). The proposed method was compared with EPA 3052. It was applied Student's *t* Test, with 95% of confidence level, no statistically significant differences were found, indicating the applicability of the proposed method. In the third method developed, the use of  $\text{HBF}_4$  instead of  $\text{HF}$  was investigated for decomposition of estuarine sediments. A Mixture Design of Experiments was applied and the optimal proportion among the volumes of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HBF}_4$  was investigated, reaching the working condition of 5.6 mL of  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 3.0 mL of  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  and 1.5 mL of  $\text{HBF}_4$  5,4 mol  $\text{L}^{-1}$ . REE were determined by ICP-MS. Analytical figures of merit were established to evaluate the proposed method, with a wide linear calibration range, low quantification limits (0.11 – 13.6  $\mu\text{g}$   $\text{kg}^{-1}$ ), good accuracy (agreements 86 – 113% and recoveries 81 – 110%, except Sc) and good precision ( $\text{RSD} < 13\%$  except for Sc). Comparing the concentrations determined by the proposed method with the US EPA 3052. It was applied Student's *t* Test, with 95% of confidence level, no statistical differences were found between the concentrations, indicating the applicability of the proposed method. This study also proposed mechanochemical synthesis in the presence of chemical modifiers as a strategy for sample preparation of sediments with high clay content. High-efficiency grinding at times of 15 and 60 min was investigated using a disc mill and the effect of chemical modifiers  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$  and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , in proportions of 1:2 and 1:4 m m<sup>-1</sup>. After grinding,

the samples were decomposed using a nitric-hydrochloric acid mixture, according to the EPA 3051 method and REE were determined by ICP-MS. Preliminary results indicated an increase in the concentration of analytes with the increase in grinding time, showing that mechanochemical synthesis favored the availability of the analytes. It was performed the chemical and mineralogical characterization after the mechanochemical synthesis by the techniques Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). Results showed that grinding caused changes in the chemical structures and mineralogical phases. Those changes could have caused the increase of analytes concentrations for the milling time of 60 min, indicating that mechanochemical synthesis may be an alternative in sample preparation.

**Keywords:** DECOMPOSITION STRATEGIES. SAMPLES RICH IN SILICATES. RARE EARTH ELEMENTS. MECANO-CHEMICAL. SPECTROMETRY TECHNIQUES.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	17
2.	REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
2.1	Sequência Analítica .....	19
2.2	Preparo de amostras .....	20
2.3	Química Verde no preparo de amostras .....	21
2.4	Emprego de aquecimento assistido por radiação micro-ondas no preparo de amostras .....	23
2.5	Utilização de HNO <sub>3</sub> diluído no preparo de amostras .....	24
2.6	Matrizes de difícil decomposição .....	27
2.7	Elementos terras raras .....	28
2.8	Ácido fluorídrico .....	30
2.9	Procedimentos alternativos ao HF .....	32
2.10	Ácido tetrafluorbórico .....	33
2.11	Mecanoquímica .....	34
2.12	Planejamento de experimentos .....	37
2.12.1	Planejamento de misturas .....	38
3.	OBJETIVOS.....	40
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL GERAL.....	41
4.1	Materiais e reagentes.....	41
4.2	Instrumentação .....	42
5.	PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO UTILIZANDO ÁCIDOS DILUÍDOS 44	
5.1	Introdução .....	44
5.2	Objetivos específicos .....	44
5.3	Procedimento experimental .....	45
5.3.1	Instrumentação .....	45
5.3.2	Otimização da proporção entre os reagentes empregados no preparo das amostras de sedimento marinho.....	46
5.3.3	Preparo das amostras .....	48
5.3.3.1	Método desenvolvido .....	48
5.3.3.2	Método Comparativo .....	48
5.3.4	Verificação do método de preparo de amostras proposto .....	49
5.4	Resultados e discussão .....	49
5.4.1	Condições ótimas de trabalho.....	49
5.4.2	Parâmetros de desempenho .....	54

5.4.2.1 Seletividade.....	54
5.4.2.2 Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade.....	55
5.4.2.3 Limites de detecção e quantificação .....	56
5.4.2.4 Veracidade .....	58
5.4.2.5 Precisão .....	61
<b>5.5 Conclusão.....</b>	<b>61</b>
<b>6. PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO PARA DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS UTILIZANDO HBF<sub>4</sub> PRODUZIDO <i>IN LOCO</i></b>	<b>63</b>
<b>6.1 Introdução .....</b>	<b>63</b>
<b>6.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>63</b>
<b>6.3 Procedimento experimental .....</b>	<b>64</b>
6.3.1 Instrumentação.....	64
6.3.2 Preparo das amostras .....	65
6.3.3 Verificação do método de preparo de amostras proposto .....	66
<b>6.4 Resultados e discussão .....</b>	<b>66</b>
<b>6.4.1 Condições ótimas de trabalho.....</b>	<b>66</b>
<b>6.4.2 Parâmetros de desempenho .....</b>	<b>68</b>
6.4.2.1 Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade .....	68
6.4.2.2 Limites de detecção e quantificação.....	69
6.4.2.3 Veracidade.....	70
6.4.2.4 Precisão.....	73
<b>6.5 Conclusão.....</b>	<b>74</b>
<b>7. PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS EMPREGANDO HBF<sub>4</sub> EM SUBSTITUIÇÃO AO HF .....</b>	<b>75</b>
<b>7.1 Introdução .....</b>	<b>75</b>
<b>7.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>75</b>
<b>7.3 Procedimento experimental.....</b>	<b>76</b>
7.3.1 Instrumentação.....	76
7.3.2 Otimização da proporção entre os reagentes empregados no preparo de amostras ricas em silicatos .....	77
7.3.3 Preparo das amostras .....	79
7.3.3.1 Método proposto.....	79
7.3.3.2 Método Comparativo .....	79
7.3.4 Verificação do método de preparo de amostras proposto .....	80
<b>7.4 Resultados e discussão .....</b>	<b>80</b>
<b>7.4.1 Condições ótimas de trabalho.....</b>	<b>80</b>
<b>7.4.2 Parâmetros de desempenho .....</b>	<b>86</b>

7.4.2.1	Calibração/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade .....	86
7.3.2.2	Limites de detecção e quantificação .....	88
7.5	<b>Conclusão.....</b>	<b>93</b>
8.	<b>ESTUDOS PRELIMINARES DO EMPREGO DE SÍNTESE MECANOQUÍMICA NO PREPARO DE AMOSTRAS RICAS EM SILICATOS .....</b>	<b>94</b>
8.1	<b>Introdução .....</b>	<b>94</b>
8.2	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>94</b>
8.3	<b>Procedimento experimental .....</b>	<b>95</b>
8.3.1	<b>Instrumentação .....</b>	<b>95</b>
8.3.2	<b>Moagem das amostras .....</b>	<b>96</b>
8.3.3	<b>Decomposição das amostras .....</b>	<b>97</b>
8.3.4	<b>Caracterização das amostras .....</b>	<b>98</b>
8.4	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>99</b>
8.4.1	<b>Determinação dos ETR nas amostras após mecanoquímica .....</b>	<b>99</b>
8.4.2	<b>Parâmetros de desempenho .....</b>	<b>108</b>
8.4.2.1	Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade .....	108
8.4.2.2	Limites de detecção e quantificação .....	109
8.4.2.3	Veracidade.....	110
8.4.3	<b>Caracterização química e mineralógica das amostras após mecanoquímica.....</b>	<b>111</b>
8.5	<b>Conclusão.....</b>	<b>120</b>
9.	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>121</b>
10.	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>123</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>138</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A análise química é regida por uma série de etapas denominada de sequência analítica. Esta sequência envolve desde a definição do problema até a proposição de soluções para esse problema. Dentre as etapas que compõem a sequência analítica, o preparo de amostras merece destaque.

O preparo de amostras pode ser desde uma simples diluição até o uso de métodos elaborados envolvendo aquecimentos vigorosos e utilização de ácidos concentrados. É nesta etapa que ocorre a maior fonte de erros e maior consumo de tempo (KRUG; ROCHA, 2019). Dependendo da complexidade da matriz e dos objetivos da análise, o uso de ácidos de elevada toxicidade se faz necessária, trazendo riscos à segurança do analista, além da geração de resíduos de difícil descarte. Matrizes constituídas por silicatos, por exemplo, necessitam da utilização de ácido fluorídrico para a destruição dos silicatos e disponibilização total dos analitos.

Sendo assim, o presente estudo tem como objetivo propor métodos de preparo de amostras ricas em silicatos sem utilização do ácido fluorídrico. Ao final deste trabalho, foram desenvolvidos três métodos que apresentam alternativas para o preparo de amostras ricas em silicatos substituindo e realizados estudos preliminares a respeito da utilização da síntese mecanoquímica no preparo de amostras, eliminando ou minimizando os riscos da utilização do ácido fluorídrico. Estes métodos estão apresentados em quatro capítulos distintos.

No primeiro capítulo é apresentado um método que emprega ácidos diluídos no preparo de amostras de sedimentos para posterior determinação de elementos traço por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Embora métodos que empregam ácido nítrico diluído estejam bastante difundidos na literatura, a imensa maioria desses métodos realiza o preparo de amostras de matrizes com elevada carga orgânica. O método apresentado nesse capítulo propõe um procedimento para a extração de amostras de sedimentos que atendendo aos princípios da química verde.

No segundo e terceiro capítulos são apresentados métodos de preparo de amostras e posterior determinação de elementos terras raras por espectrometria de

massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em um dos métodos foi realizada a síntese *in loco* do ácido tetrafluorbórico a partir dos ácidos fluorídrico e bórico. Esse método reduz os riscos para o analista, uma vez que o ácido fluorídrico é neutralizado no início do processo de decomposição e elimina a etapa de neutralização do excesso de íons fluoreto presentes, diminuindo o tempo de preparo e aumentando a frequência analítica. O outro método propõe a substituição do ácido fluorídrico pelo ácido tetrafluorbórico. Este apresenta menor toxicidade, reduzindo os riscos ao analista e ao meio ambiente.

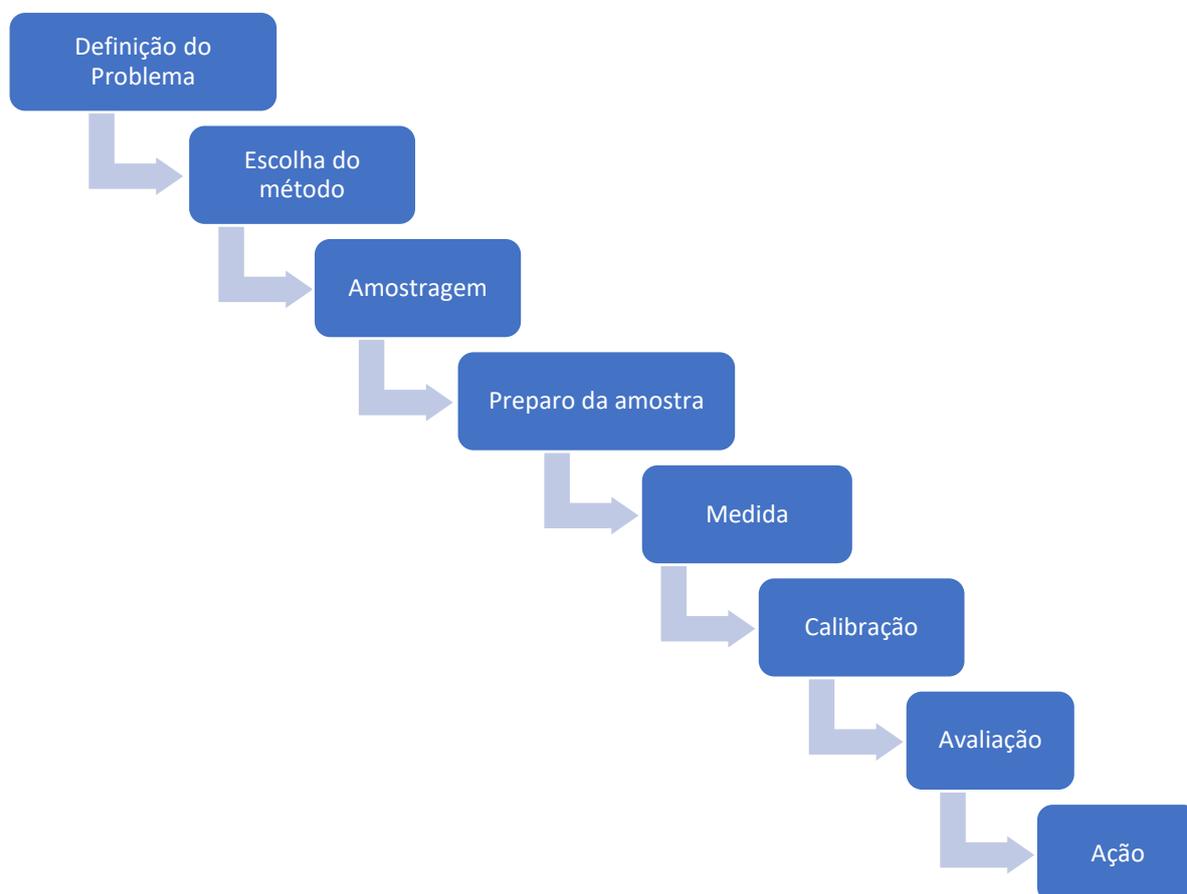
No quarto capítulo é apresentado um estudo sobre o preparo de amostras de sedimentos ricos em silicatos utilizando a síntese mecanoquímica previamente à decomposição das amostras empregando o método EPA 3051A. A partir de moagens de alta eficiência, é possível a formação de novos compostos de mais fácil decomposição e consequente disponibilização dos ETR. Foram avaliadas a presença de modificadores químicos e diferentes tempos de moagem.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Sequência Analítica

Uma análise química envolve uma série de etapas denominadas de sequência analítica. Essas etapas direcionam o trabalho do analista e garantem o sucesso da análise química (KRUG; ROCHA, 2019; ROMÃO; BEZERRA; PASSOS, 2009). O esquema apresentado na Figura 1 apresenta as etapas que compõem a sequência analítica.

**Figura 1.** Etapas da sequência analítica.



A definição do problema é o primeiro passo de uma análise química. Nessa etapa se define qual a resposta analítica é esperada da análise. Após a definição do problema, o próximo passo é a escolha do método. Essa escolha está diretamente relacionada aos objetivos da análise, sendo que uma escolha inadequada pode

comprometer toda a análise. A terceira etapa consiste na amostragem. De acordo com o tipo de amostra (solos, águas, amostras biológicas etc.) diferentes estratégias devem ser adotadas para garantir que a amostra coletada seja a representação de um todo. Uma amostragem malsucedida comprometerá toda a análise. Uma vez coletada a amostra, o passo seguinte é o preparo dessa amostra. Após o preparo da amostra, é realizada a etapa de medida da quantidade de analito presente na amostra. Diferentes técnicas analíticas podem ser empregadas nesta etapa. A etapa seguinte da sequência analítica é a calibração da técnica utilizada na medida do sinal analítico a partir de padrões de calibração. De posse dos dados analíticos obtidos, é realizada a avaliação desses resultados, garantindo a qualidade da análise realizada. Por fim, a partir dos resultados encontrados na análise, o analista deve propor ações para resolução do problema definido. Cada uma das etapas da sequência analítica deve ser realizada de forma criteriosa, de forma a garantir o sucesso pleno da análise (KRUG; ROCHA, 2019; ROMÃO; BEZERRA; PASSOS, 2009; SKOOG *et al.*, 2007).

## **2.2 Preparo de amostras**

Dentre as etapas que compõe a sequência analítica, o preparo de amostra merece destaque. Além de ocupar a maior parte do tempo empregado na sequência analítica, essa etapa é responsável pela maior fonte de erros, principalmente relacionados a contaminação da amostra (BIZZI *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2018).

Dependendo das características da amostra de interesse e dos objetivos da análise como um todo, diferentes estratégias de preparo de amostras podem ser adotadas.

Técnicas como fluorescência de raios-X (TURNER *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018), espectrometria de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) (ARANTES DE CARVALHO *et al.*, 2015; KHATER, 2013), absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (DE OLIVEIRA *et al.*, 2017), analisador direto de mercúrio (DMA) (WINDMÖLLER *et al.*, 2017; ZHANG; ZHOU, 2020), entre outras, permitem a análise direta de amostras sólidas, com o mínimo de preparo.

Contudo, mesmo sendo uma etapa crítica, procedimentos de preparo de amostra mais elaborados, ainda são necessários para a maioria das análises químicas, pois muitas técnicas de determinação requerem que as amostras estejam na forma de aerossol líquido-gás.

Os procedimentos de preparo podem ser desde uma simples diluição da amostra, passando por ataques ácidos vigorosos até metodologias que preconizam fusões, ácidas ou alcalinas, a elevadas temperaturas. Independente do procedimento escolhido para a decomposição da amostra, esse deve atender alguns requisitos básicos, tais como simplicidade, rapidez, utilizar o mínimo possível de ácidos e produzir resultados precisos e exatos (KRUG; ROCHA, 2019).

Nesse contexto, buscando alcançar o desenvolvimento das técnicas de determinação química, procedimentos de preparo de amostras tem sido cada vez mais investigadas (PICÓ; RAMOS, 2013). Um dos maiores avanços observados foi a utilização da decomposição assistida por radiação micro-ondas, a qual permitiu a redução do tempo de preparo de amostras e a minimização da contaminação, uma vez que a decomposição, geralmente, ocorre em recipiente fechado. Outra vantagem observada na utilização da decomposição de amostras assistida por micro-ondas é a redução da quantidade de reagentes, principalmente ácidos, quando comparadas aos procedimentos de decomposição em sistema aberto em placas de aquecimento (FLORES, 2014).

Contudo, mesmo com os avanços alcançados, muitas vezes procedimentos vigorosos devem ser empregados na decomposição de algumas matrizes complexa, como os solos, por exemplo, geralmente ricos em silicatos.

### **2.3 Química Verde no preparo de amostras**

Durante muitos anos, desde o seu surgimento, a indústria química pouco se preocupou com questões relacionadas à utilização racional e consciente de reagentes com elevada toxicidade. Muitos acidentes envolvendo indústrias químicas foram registrados ao longo desse período. Dentre os principais acidentes, destaca-se o ocorrido na Baía de Minamata, no Japão, em 1953, que contaminou biota e população

local com mercúrio (LARSON, 2014; TOBISZEWSKI *et al.*, 2009). Acidentes como esse despertaram o interesse da comunidade científica para o desenvolvimento de uma nova química que gerasse um menor impacto ao meio ambiente (DE MARCO *et al.*, 2019). Essa “nova química” ganhou várias denominações, dentre elas química limpa, química benigna, economia de átomos, química verde, dentre outros (ANASTAS, 1999; TOBISZEWSKI *et al.*, 2009).

O termo “Química Verde” apareceu pela primeira vez na literatura em um trabalho publicado por Cathcart, em 1990, em que se discutiam os impactos gerados pela indústria na Irlanda. Alguns anos depois, a química verde passou a ser vista não apenas como uma intenção de redução de danos ao meio ambiente, mas como uma “filosofia”, que deveria ser adotada nos processos químicos (DE MARCO *et al.*, 2019).

Anastas e Warner propuseram, em 1998, os doze princípios da química verde. Esses princípios abordam temas relacionados tanto à redução de impactos ao ambiente quanto à segurança nos laboratórios. Estes princípios propõem uma busca por procedimentos que visem redução da geração de resíduos, maior eficiência energética, utilização de matérias primas renováveis, segurança para o analista, dentre outros de igual importância (ANASTAS, 1999; TOBISZEWSKI *et al.*, 2015; VACCARO, 2016).

Em um primeiro momento, os princípios da química verde visavam atender algumas necessidades que estavam diretamente relacionadas à síntese orgânica, principalmente os processos relacionados à indústria farmacêutica. Porém, em um curto espaço de tempo, outras áreas da química passaram a adotar as práticas sugeridas pelos princípios da química verde (VACCARO, 2016). Em química analítica, por exemplo, o desenvolvimento de novas metodologias para preparo de amostras e melhorias em instrumentos de determinação passaram a ser adotados (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

O emprego dos princípios da química verde ainda é um desafio a ser vencido. O desenvolvimento de novas estratégias nos procedimentos experimentais, principalmente em escala industrial, continua necessário. Um exemplo é o desenvolvimento de procedimentos sintéticos livres de solventes ou utilizando apenas água como solvente (SCHAUB, 2021). Outra dificuldade a ser superada pela química verde está relacionada a utilização de ácidos concentrados em inúmeros

procedimentos experimentais, o que coloca em risco não somente o ambiente, mas também o analista.

Diante das propostas apresentadas pelos princípios da química verde, os desafios a serem vencidos no que tange o preparo de amostras ainda são muitos. A utilização de ácido diluído no preparo de amostras, principalmente em matrizes com carga orgânica, é uma realidade cada vez mais presente na literatura (DA SILVA *et al.*, 2020). Outra evolução que deve ser destacada são os procedimentos de preparo de amostras de matrizes geológicas que buscam alternativas para a não utilização do ácido fluorídrico (ZIMMERMANN *et al.*, 2020). Também merece destaque a modernização de técnicas clássicas como alternativa em procedimentos de preparo de amostras. A utilização dessas técnicas, como a mecanoquímica, por exemplo, possibilitam o desenvolvimento de novas estratégias para o preparo de amostras de matrizes geológicas sem a necessidade de ataques ácidos severos, diminuindo os riscos ao analista e ao meio ambiente (CUNHA *et al.*, 2018; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013; VACCARO, 2016).

## **2.4 Emprego de aquecimento assistido por radiação micro-ondas no preparo de amostras**

A utilização de aquecimento assistido por radiação micro-ondas no preparo de amostras está cada vez mais presente em trabalhos disponíveis na literatura. A utilização desta tecnologia tem trazido grandes avanços no que tange esta etapa da sequência analítica (KRUG; ROCHA, 2019).

O processo de aquecimento assistido por radiação micro-ondas ocorre devido a fenômenos de migração iônica e rotação de dipolo de espécies que absorvem radiação na frequência de micro-ondas. Esse aquecimento ocorre de forma rápida, diminuindo consideravelmente o tempo de preparo de amostras (FLORES, 2014; KRUG; ROCHA, 2019; RICHTER; NÓBREGA; PIROLA, 2017).

Outra vantagem relacionada ao emprego de aquecimento assistido por radiação micro-ondas está relacionada a diminuição dos riscos de perda de analitos e contaminação das amostras durante a decomposição. Isso se deve ao fato que o processo de decomposição ocorre em recipientes fechados (FLORES, 2014; KRUG;

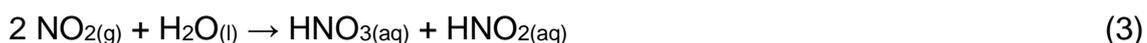
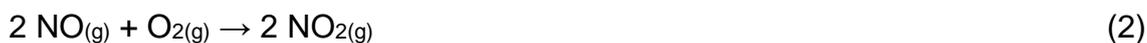
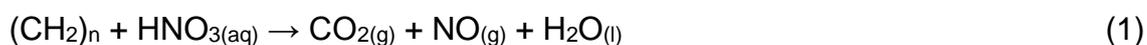
ROCHA, 2019).

Um aspecto importante a ser ressaltado quanto à utilização de micro-ondas está relacionado à segurança. Uma vez que as reações ocorrem em sistemas fechados, é necessário um controle rigoroso de temperatura e pressão durante o processo de aquecimento para evitar acidentes. Equipamentos desenvolvidos para uso em laboratórios são dotados de sensores de pressão e temperatura que realizam o monitoramento durante todo o processo de aquecimento (KRUG; ROCHA, 2019; RICHTER; NÓBREGA; PIROLA, 2017).

## 2.5 Utilização de HNO<sub>3</sub> diluído no preparo de amostras

Com o advento do aquecimento assistido por radiação micro-ondas no preparo de amostras e a partir dos princípios propostos pela química verde, novas estratégias para o preparo de amostras surgiram, podendo ser destacada a utilização de ácidos diluídos foi uma dessas alternativas (BARBOSA *et al.*, 2015; BARROS *et al.*, 2016; BIZZI *et al.*, 2011; PARDINHO *et al.*, 2018).

A utilização dos ácidos diluídos é possível por conta dos gradientes de temperaturas que são formados dentro dos vasos de decomposição do micro-ondas. Esta variação de temperatura possibilita a regeneração do ácido nítrico, que ocorre pela oxidação de NO em NO<sub>2</sub>, na presença de oxigênio. A regeneração do HNO<sub>3</sub> ocorre conforme descrito pelas equações 1 a 4, abaixo (BIZZI *et al.*, 2011):



A presença de oxigênio nos vasos de decomposição pode ser promovida pela pressurização dos vasos ou pela adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BIZZI *et al.*, 2011, 2014). Desta forma, há novamente a formação do ácido nítrico, responsável pela decomposição

das amostras. A partir desse processo regenerativo, torna-se possível a decomposição de amostras com concentrações ácidas a partir de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , reduzindo consideravelmente o consumo de ácidos e a geração de resíduos tóxicos (PINHEIRO; BARROS; NÓBREGA, 2019).

Os primeiros estudos relacionados a utilização de ácidos diluídos foram descritos na literatura a partir da década de 1990 e, desde então, é crescente o número de publicações com o uso desta estratégia em diferentes matrizes. A Tabela 1 apresenta linha do tempo de trabalhos disponíveis na literatura que empregam ácido nítrico diluído na extração dos analitos em diferentes matrizes.

**Tabela 1.** Primeiros trabalhos publicados na literatura que investigaram o emprego de  $\text{HNO}_3$  diluído no preparo de amostras.

Ano	Matriz	Massa de amostra	Concentração de $\text{HNO}_3$	Analitos	Técnica de Determinação	Referência
1996 <sup>a</sup>	Folhas de maçã	0,3	$14\% \text{ v v}^{-1}$	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn	F AAS e ET AAS	(ZHOU <i>et al.</i> , 1996)
1998	Solo	0,25	$14\% \text{ v v}^{-1}$	Hg	FIA-AAS	(GU <i>et al.</i> , 1998)
2002 <sup>b</sup>	Tecido vegetal	0,25	$2 \text{ mol L}^{-1}$	Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn e C	ICP OES	(ARAÚJO <i>et al.</i> , 2002)
2007	Mexilhões	0,5	$2,5\text{-}3,0 \text{ mol L}^{-1}$	Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, V e Zn	ICP OES	(SECO-GESTO <i>et al.</i> , 2007)
2009	Café	0,25	$3,5 \text{ mol L}^{-1}$	C, Ba, Cu e P	ICP OES	(CASTRO <i>et al.</i> , 2009)
2011	Leite em Pó	0,5	$2,0 \text{ mol L}^{-1}$	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Zn Hg	ICP OES e CVG-ICP-MS	(BIZZI <i>et al.</i> , 2011)

<sup>a</sup> Primeiro trabalho encontrado na literatura; <sup>b</sup> primeiro trabalho produzido por grupos brasileiros.

Estudo realizado por Gonzales *et al.* (2009) investigou o emprego de  $\text{HNO}_3$  diluído no preparo de amostras de grãos de feijão, sangue, músculo e víscera bovina. Uma massa de amostra de 0,200 g foi decomposta utilizando diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  (2,0; 7,0 e  $14,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Um mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado para a regeneração do  $\text{HNO}_3$ . Carbono, Ca, Fe, K, Mg, Na, P e Zn foram determinados por ICP OES. Adicionalmente, foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN $^1\text{H}$ ) das soluções amostrais, para verificar os produtos resultantes

da decomposição. As análises elementares indicaram que a concentração de 2,0 mol L<sup>-1</sup> apresentou resultados promissores, indicando a eficiência dos HNO<sub>3</sub> diluído no preparo de amostras. As análises de RMN<sup>1</sup>H indicou que, quanto menor a concentração de HNO<sub>3</sub> empregada, mais limpo são os espectros obtidos. Isso indica que uma menor concentração de HNO<sub>3</sub> favorece a eficiência de decomposição das amostras.

Barbosa *et al.* (2015) realizaram estudo de decomposição de amostras de alimentos à base de soja utilizando HNO<sub>3</sub>, sendo avaliadas concentrações na faixa de 2,1 a 14,5 mol L<sup>-1</sup>. Foi adicionado 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a reação de regeneração do ácido. Foram determinados Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Se, V, Zn, considerados elementos essenciais, e As, Ba, Cd, Pb, Sr, elementos não essenciais, por ICP OES. Os resultados encontrados pelos autores apontaram que a concentração de 2,1 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico foi suficiente para a decomposição da matriz e disponibilização dos analitos (BARBOSA *et al.*, 2015).

Estudos realizados por Barela *et al.* (2017), avaliaram a eficiência de decomposição de biodiesel com ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio, como reagente auxiliar. Foram testadas concentrações do ácido na faixa de 1 a 14 mol L<sup>-1</sup> e volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0 a 3 mL. Uma massa de biodiesel de até 700 mg foi totalmente decomposta com HNO<sub>3</sub> a 7,0 mol L<sup>-1</sup> e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bário, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn foram determinados por espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS). As recuperações para os analitos determinados foram de 94 a 104 %, indicando uma boa eficiência de decomposição (BARELA *et al.*, 2017).

Pardinho *et al.* (2018) realizaram estudo de decomposição de amostras de erva-mate. Foram testadas diferentes massas de amostras (500-1500 mg) e concentrações de HNO<sub>3</sub> no intervalo de 2 a 7 mol L<sup>-1</sup>, pressurizados com 8 bar de O<sub>2</sub>. Asênio, Cd e Pb foram determinados por ICP-MS. Os resultados dos digeridos com concentração ácida de 7 mol L<sup>-1</sup> indicaram uma boa eficiência de decomposição, com acidez residual <10 mmol de HNO<sub>3</sub>. As recuperações encontradas foram superiores a 92% (PARDINHO *et al.*, 2018).

Pinheiro *et al.* (2019) realizaram estudos a respeito da decomposição de suplementos dietéticos utilizando HNO<sub>3</sub> diluído. Um planejamento fatorial com matriz

Doehlert foi utilizado para a escolhas das condições ótimas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições ótimas apontaram para uma concentração de  $3,75 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e volume de  $1,75 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ , para a decomposição de  $200 \text{ mg}$  de amostra. As, Cd, Hg e Pb foram determinados por ICP-MS. Os resultados encontrados para acidez residual, carbono orgânico dissolvido e recuperações alcançadas para material de referência certificado da dieta típica mostraram que o procedimento proposto foi adequado para o preparo de amostras de suplementos dietéticos (PINHEIRO; BARROS; NÓBREGA, 2019).

Um estudo semelhante foi realizado por Silva *et al.* (2020), onde foi testada a utilização de ácido diluído para a decomposição de amostras de arroz. Um estudo fatorial completo, onde foram avaliados o tempo de decomposição, a concentração de  $\text{HNO}_3$  e o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi realizado para a determinação das condições ótimas para a decomposição das amostras. A determinação dos analitos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo e Ni em amostras de arroz foi realizada por ICP OES. As condições ótimas estabelecidas para a decomposição das amostras foram de  $14 \text{ min}$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $2,5 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As recuperações dos analitos no material de referência certificado foram superiores a  $89 \%$ , indicando boa eficiência no procedimento de decomposição das amostras (DA SILVA *et al.*, 2020).

Mello *et al.* (2022) realizaram um estudo avaliando a eficiência de decomposição de amostras inorgânicas empregando  $\text{HNO}_3$  em diferentes concentrações ( $2$  a  $14 \text{ mol L}^{-1}$ ). Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si e Zn foram determinados por ICP OES. A eficácia do procedimento de decomposição proposto foi avaliada comparando método de referência, realizando a decomposição total da matriz. Recuperações na ordem de  $80$  a  $100 \%$ , foram encontradas, indicando uma boa eficiência de decomposição do método proposto (DE MELLO *et al.*, 2022).

## 2.6 Matrizes de difícil decomposição

Embora a utilização de ácidos diluídos ser uma alternativa interessante no preparo de amostras, dependendo da matriz e dos analitos de interesse, o emprego de ácidos concentrados de elevada toxicidade ainda se faz necessária. São exemplos

dessas amostras, matrizes que contêm elevada carga orgânica, como carvão, petróleo e derivados, e matrizes ricas em silicatos, como solos e rochas (MKETO; NOMNGONGO; NGILA, 2016).

Petróleo e seus derivados geralmente constituem uma matriz de difícil decomposição, devido à complexidade da matriz. A determinação de elementos traço nesse tipo de matriz torna-se importante uma vez que esses elementos trazem danos a cadeia produtiva, como corrosão, envenenamento de catalisadores e poluição ambiental (MELLO *et al.*, 2012). Diferentes metodologias alternativas ao emprego de ácidos concentrados têm sido avaliadas para a decomposição de petróleo, como a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (FLORES *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2016), extração por quebra de emulsão (TREVELIN, A. M. *et al.*, 2016) e nano emulsão (VIEIRA *et al.*, 2019). Contudo, para alguns derivados de petróleo, a utilização de misturas ácidas com elevadas concentrações ainda se faz necessária.

Tecidos vegetais, como folhas, muitas vezes também requerem procedimentos de preparo de amostras que preveem a utilização de misturas ácidas com elevada concentração. Folhas de cana-de-açúcar, por exemplo, ricas em silicatos, preconizam a utilização misturas ácidas contendo ácido fluorídrico (LE BLOND *et al.*, 2011).

Outro exemplo de matrizes de difícil decomposição são amostras geológicas, como solos e areias. Essas matrizes são ricas em silicatos e, dependendo dos analitos de interesse, torna-se necessária a utilização de ácidos concentrados. Um exemplo desses de analitos que requerem o emprego de ácidos concentrados para a disponibilização, são os elementos terras raras. Para a disponibilização desses analitos, diferentes metodologias de preparo de amostras são encontradas na literatura, envolvendo a utilização de misturas ácidas contendo por exemplo ácido nítrico, clorídrico e perclórico (ELSHEIKH *et al.*, 2017; OKINA; LYAPUNOV; DUBENSKY, 2018; SONG; CHOI, 2017; SURESH *et al.*, 2015; ZHUANG; GAO, 2014).

## **2.7 Elementos terras raras**

Os elementos terras raras (ETR) são formados pelos elementos que compreende a série dos lantanídeos na tabela periódica, iniciando no lantânio (La,

Z=57) até o lutécio (Lu, Z=71), além do escândio (Sc, Z=21) e do ítrio (Y, Z=39). Esses elementos apresentam propriedades físicas e químicas bastante semelhantes entre si, fazendo que diferentes ETR sejam encontrados em um mesmo tipo de mineral, contribuindo para sua distribuição na crosta terrestre. Além disso, a separação desses elementos é dificultada devido suas propriedades (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012).

Por conta da importância dos ETR, tanto em termos econômicos quanto ambientais, torna-se importante a quantificação desses elementos. Portanto, é necessário a investigação e desenvolvimento de métodos de quantificação que forneçam resultados confiáveis, precisos e exatos. Em um método, a etapa crucial muitas vezes é o preparo de amostras, já que a maioria dos erros e a maior parte do tempo despendido em uma análise química são provenientes das tarefas desempenhadas nela (FEDYUNINA *et al.*, 2012; KRUG; ROCHA, 2019).

Muitos procedimentos para o preparo de amostras de ETR são encontrados na literatura. Contudo, a maior parte deles envolvem reações altamente energéticas, sendo as fusões alcalinas as mais utilizadas (GATIBONI *et al.*, 2020). Apesar de ser rápida e eficiente, este é um procedimento que gera uma solução com alto teor de sólidos dissolvidos e, dependendo da amostra, permite altos teores salinos na solução amostra. Dessa forma, a utilização de fusão alcalina no preparo de amostra torna-se inconveniente em algumas técnicas de determinação, como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), muito empregado para determinação de ETR (DINALI *et al.*, 2019; GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012; POTTS; WEBB; THOMPSON, 2014).

Outra opção encontrada na literatura é a decomposição usando ácidos. Esta mostra-se uma boa opção, podendo ser realizada em sistemas abertos ou fechados. Os sistemas abertos, apesar de ter baixo custo e facilidade de operação, são mais suscetíveis a contaminação e perda de analito, problemas que são minimizados em sistemas fechados. Nestes sistemas, os procedimentos mais difundidos englobam o uso do forno micro-ondas, que permite o uso de altas temperaturas e pressões, redução do tempo de decomposição e do consumo de reagentes (FEDYUNINA *et al.*, 2012; GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012).

## 2.8 Ácido fluorídrico

Estudos de determinação da concentração total de elementos traço em matrizes geológicas, comumente baseiam o preparo de amostras de acordo com o método US EPA 3052, da Agência Ambiental Norte-Americana (GODDARD; BROWN, 2014; MELO *et al.*, 2016; VIEIRA *et al.*, 2005). Esse método preconiza a utilização da mistura ácida nítrico-fluorídrica para decomposição completa de amostras contendo silicatos, podendo ser adicionados outros reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, em fornos de micro-ondas (US EPA, 1996).

O íon fluoreto apresenta uma elevada capacidade de complexação, formando complexos principalmente com componentes de óxidos refratários estáveis, que são insolúveis. O HF aumenta a solubilidade e a estabilidade de elementos como Si, Ti, Zr, Ta, dentre outros (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012). Graças a essa propriedade, o ácido fluorídrico é o principal reagente utilizado na solubilização de matrizes que contenham silicatos:



O ácido fluorossilícico pode ser retirado da solução amostral na forma de tetrafluoreto de silício gasoso (p.e.  $-95^\circ \text{C}$ ), sendo utilizado ácidos nítrico, sulfúrico ou perclórico para sua dissociação à quente em sistema aberto:



Os demais componentes da matriz permanecem em solução, com algumas exceções. Para casos nos quais deseja-se evitar perdas por volatilização, sistemas de destilação apropriados devem ser utilizados (KRUG; ROCHA, 2019).

Apesar de suas várias aplicações na decomposição de amostras, e de ser largamente utilizado para esse fim, alguns cuidados devem ser observados no manuseio do ácido fluorídrico. Por formar complexos com silicatos, vidrarias não

devem ser utilizadas durante quaisquer etapas do procedimento nas quais seja empregado HF. Além disso, para evitar danos ao equipamento durante a determinação dos analitos, o sistema de introdução de amostras deve ser de material resistente à HF, como PTFE, por exemplo. Um procedimento comumente utilizado para reduzir possíveis danos aos equipamentos é a neutralização do excesso de HF com ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Esse processo ocorre em duas etapas:



Artifícios podem ser utilizados para aumentar a velocidade da reação. A utilização desse procedimento de neutralização do excesso de HF deve ser avaliada quanto à compatibilidade com o método de determinação que será utilizado (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012; KRUG; ROCHA, 2019; VIEIRA *et al.*, 2005). Porém, o excesso de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em solução também traz inconvenientes para a análise química, uma vez que os íons borato aumentam a carga da matriz a ser introduzida, podendo causar interferências de transporte. Outro problema relacionado ao  $\text{H}_3\text{BO}_3$  está relacionado a impurezas que podem estar presentes nesse ácido, gerando contaminação das amostras. Além disso, a neutralização dos íons fluoreto em excesso com  $\text{H}_3\text{BO}_3$  representa um processo adicional no preparo das amostras, aumentando o tempo empregado nessa etapa da sequência analítica (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012; GATIBONI *et al.*, 2020).

Outro problema relacionado à utilização de ácido fluorídrico está relacionado a sua elevada toxicidade (KRUG; ROCHA, 2019). Contatos com a pele, mucosas e vias respiratórias podem ocasionar graves lesões ao analista. Os sintomas de intoxicação por este ácido variam de acordo com a área afetada. Os casos nos quais analistas químicos estão suscetíveis são contatos com as vias respiratórias, que apresentam como sintomas como tosse, dispneia, cianose, lesão pulmonar e edema pulmonar não cardiogênico; vias oculares, com sintomas como dor, injeção conjuntival, abrasão ou ulceração da córnea, vascularização córnea progressiva e opacificação córnea. Quando em contato com a pele, este ácido pode penetrar rapidamente a derme, atingindo tecidos profundos da pele (CORTINA; ANDR, 2013). Dependendo da

concentração, dores e queimações podem demorar até 24 h para aparecer, dificultando a percepção da queimadura. O fato de a pele parecer normal, com pequenas lesões eritematosas, mascaram a queimadura, prejudicando o tratamento. Além disso, se não houver um tratamento adequado, pode levar à destruição da falange distal, com dor intensa, se o contato do ácido for nos dedos, por exemplo (BUCARETCHI *et al.*, 2010). Em casos extremos, nos quais ocorrem a ingestão acidental deste ácido, são observadas lesões graves nos tecidos digestivos do indivíduo, ocasionando necroses em membranas do estômago, duodeno e intestino, podendo levar a óbito em algumas horas (SMĘDRA-KAŻMIRSKA *et al.*, 2014). O tratamento mais indicado em caso de intoxicação por ácido fluorídrico envolve a utilização de sais que contenham cálcio ou magnésio. Estes elementos formam complexos pouco solúveis com o íon fluoreto, diminuindo a absorção deste pelo organismo, facilitando assim sua eliminação. Em caso de contato com a pele, a indicação é a utilização de gel a base de gluconato de cálcio (CORTINA; ANDR, 2013; KAVAKLI; KAVRUT OZTURK, 2018).

## 2.9 Procedimentos alternativos ao HF

Metodologias de preparo de amostras que preconizam a utilização de ácidos diluídos ou ácidos com menor toxicidade deve ser buscada, objetivando a redução de riscos e geração de resíduos tóxicos. Contudo, dependendo dos interesses da análise e das características da matriz, a utilização de ácido fluorídrico ainda se faz necessária.

Diante dos problemas envolvendo a utilização de ácido fluorídrico descritos anteriormente, tem-se observado a necessidade de buscar procedimentos alternativos para a decomposição de amostras de matrizes complexas. A literatura apresenta, ainda, poucos trabalhos que abordam procedimentos para a extração total de elementos traço sem a utilização de HF para matrizes complexas. Duas estratégias podem ser encontradas na literatura: a utilização de misturas ácidas envolvendo o ácido tetrafluorbórico (GODDARD; BROWN, 2014; KRACHLER *et al.*, 2002; O'HARA

*et al.*, 2017; ZIMMERMANN *et al.*, 2020) e a síntese mecanoquímica (SANTOS; NOGUEIRA; NÓBREGA, 2005).

## 2.10 Ácido tetrafluorbórico

O ácido tetrafluorbórico ( $\text{HBF}_4$ ) é uma opção para a substituição do ácido fluorídrico. Isto se deve pela possibilidade de o  $\text{HBF}_4$  ser capaz de gerar HF *in situ*, no meio reacional, durante a decomposição, possibilitando a destruição dos silicatos e disponibilização dos analitos. Outra vantagem relacionada a substituição do HF pelo  $\text{HBF}_4$  é a não necessidade de uma etapa adicional de neutralização do excesso de íons fluoreto utilizando o  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , o que representa um menor tempo empregado no preparo de amostras. Além de apresentar uma toxicidade muito inferior que o HF (ZIMMERMANN *et al.*, 2020).

Mesmo com as vantagens apresentadas, trabalhos que investigam a substituição de HF por  $\text{HBF}_4$  ainda são discretos na literatura. Krachler *et al.* (2002) realizaram estudos comparativos entre quatro procedimentos de decomposição de amostras de turfa e matriz vegetal, para determinação de elementos de terras raras. Dois dos procedimentos testados, um utilizando uma mistura ácida de  $\text{HNO}_3$ :HF:HClO<sub>4</sub>:HCl e outro utilizando apenas  $\text{HNO}_3$ , representam procedimentos frequentemente utilizados para a decomposição. Os outros dois procedimentos utilizaram duas misturas ácidas distintas, com o objetivo de compará-las, sendo utilizado, para ambas,  $\text{HNO}_3$ , variando o volume de 3-5 mL, e, misturado ao ácido fluorídrico, HF, na primeira e  $\text{HBF}_4$ , na segunda, variando o volume de 0,05-1 mL. A partir dos resultados inferiu-se que a utilização da mistura  $\text{HNO}_3$ : $\text{HBF}_4$  é eficaz na decomposição das matrizes testadas, disponibilizando os analitos, apresentando ainda uma vantagem frente à utilização de HF, que é a redução da quantidade de precipitado formado (KRACHLER *et al.*, 2002).

Em outro estudo realizado por Goddard e Brown (2014) foram comparados dois procedimentos de decomposição de amostras de filtros de quartzo para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e V por ICP-MS. Nesse estudo, os autores descartaram um teste que prevê a utilização de  $\text{NaF}$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ , devido às

interferências causadas nas medidas por ICP-MS. Foram testadas duas misturas ácidas, uma contendo  $\text{HBF}_4:\text{HNO}_3$  (0,2 mL:9,8 mL) e outra contendo água régia ( $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ). A utilização de água régia não possibilitou a decomposição total da matriz, enquanto a mistura ácida  $\text{HBF}_4:\text{HNO}_3$  gerou resultados satisfatórios para a decomposição da matriz (GODDARD; BROWN, 2014).

O trabalho desenvolvido por O'Hara *et al.* (2017) avaliou a decomposição de amostras de vidro, quartzo, zircão, solo e minério, utilizando bifluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}.\text{HF}$ ) como conversor das matrizes em compostos mais facilmente solúveis aplicando-se um processo de fusão. A determinação dos analitos por ICP OES e ICP-MS nas amostras foi avaliada com materiais certificados de referência, sendo encontrados resultados satisfatórios para a maioria dos elementos-traço testados no estudo, mostrando que o procedimento de decomposição testado é eficaz (O'HARA *et al.*, 2017).

Um recente estudo realizado por Zimmermann *et al.* (2020) avaliou a substituição do HF pelo  $\text{HBF}_4$ . Segundo os autores, como o  $\text{HBF}_4$  apresenta uma toxicidade muito inferior quando comparado com o HF, não foram necessários precauções adicionais no preparo de amostras. Uma massa de 50 mg de amostra de sedimentos foi decomposta utilizando mistura ácida com 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$ , 2,0 mL de HCl e 1,0 mL de  $\text{HBF}_4$ . 48 analitos foram determinados por ICP-MS, sendo encontrados resultados satisfatórios para 34 destes, com recuperações de 80 a 120%, indicando uma boa eficiência na metodologia de decomposição para as amostras avaliadas (ZIMMERMANN *et al.*, 2020).

## 2.11 Mecanoquímica

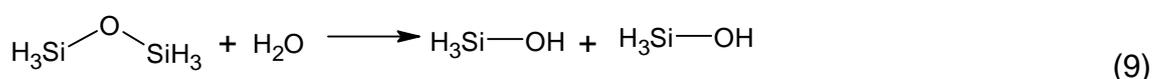
Outra possibilidade para a decomposição de matrizes com elevados teores de silicatos sem a utilização de HF podem surgir a partir da modernização de métodos clássicos empregados no pré-tratamento de amostras. Uma possibilidade de modernização de técnicas clássicas é a utilização de mecanoquímica em sínteses de novos materiais (CUNHA *et al.*, 2018; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). A utilização de técnicas de moagem para a transformação de compostos

sólidos é realizada há bastante tempo. Na literatura são encontrados estudos que utilizam processos de moagem para a cominuição de partículas e formação de novos compostos já no final do século XIX. Desde então, foram observados avanços nessas técnicas, sendo a mecanoquímica utilizada em diversos ramos, como metalurgia, ciência de materiais e medicina (SANTOS, 2016). A partir da década de 1960, a mecanoquímica passou a despertar um maior interesse dos químicos, sendo cada vez mais utilizada, com aplicações principalmente em sínteses orgânica e inorgânica, mostrando a importância da técnica. Esse procedimento, por conta das forças de atrito que são observados, facilita a síntese de diversos compostos (CUNHA *et al.*, 2018; DELOGU; TAKACS, 2018; DINNEBIER; KIMBER; HONKIMA, 2013; TAKACS, 2013, 2018).

A mecanoquímica, ou moagem de alta eficiência, é o ramo que estuda mudanças químicas ou físico-químicas, de substâncias quando estas são submetidas a aplicações de energias mecânicas. Essas energias, promovidas pela ação de moinhos de alta eficiência, provocam processos de ruptura do retículo cristalino dos sólidos, podendo gerar aumento da temperatura local e mudanças no estado físico. Também são observadas a formação de espécies em estados superiores de energia, que podem provocar a emissão de fótons, elétrons ou fragmentos de sólidos. A energia mecânica promove, ainda, reações não convencionais, gerando a formação de novos compostos ao final do processo (FERNANDA ROSA DIAMANTINO, 2016; SANTOS, 2016).

Esforços mecânicos geram deformações e formação de trincas na estrutura cristalina de sólidos. Essas deformações podem ser classificadas como deformações elásticas, que são reversíveis, ou deformações plásticas, irreversíveis. Neste caso, durante o processo de moagem, as ligações químicas são rompidas, ocasionando a formação de novas estruturas, impedindo que o sólido retorne à forma inicial. A partir da propagação das trincas formadas, ocorre a fragmentação do sólido e, conseqüentemente, a liberação de energia de deformação elástica, previamente armazenada pelo retículo. Durante a expansão da trinca, novas superfícies são formadas, ocasionando um aumento na energia de superfície do sistema. O processo de fragmentação pode ocorrer a partir de mecanismos de abrasão, estilhaçamento ou clivagem. As novas superfícies formadas possuem orbitais vazios altamente reativos, que podem interagir com outras espécies presentes no meio ou sofrer rearranjo com

outros orbitais vazios também gerados pelas fraturas, ocasionando a formação de novas espécies químicas. Esses mecanismos têm dependência direta da energia aplicada e do modo pelo qual o esforço mecânico é executado (MALKIN, 2012; SANTOS, 2016). Um exemplo que ilustra o mecanismo descrito acima é a reação de constituintes de minerais com a água. Esta reação, em condições normais é extremamente lenta. Porém, através da utilização da mecanoquímica, observa-se a ruptura da ligação do siloxano (Si-O) na presença de água (hidrólise), catalisada pela deformação mecânica (SANTOS, 2016), como mostrado na equação 9 abaixo:



Pelas características discutidas anteriormente, a síntese mecanoquímica tem sido cada vez mais empregada em processos sintéticos, orgânicos e inorgânicos, eliminando a necessidade de utilização de solventes. Uma outra proposta para a síntese mecanoquímica é a sua utilização em preparo de amostras complexas, eliminando a necessidade de utilização de ácidos com elevada toxicidade (CUNHA *et al.*, 2018; SANTOS; NOGUEIRA; NÓBREGA, 2005).

Considerando-se as energias envolvidas no processo de moagem, a mecanoquímica também pode ser empregada em preparo de amostras de matrizes complexas. Os processos físicos que ocorrem no interior do moinho, durante a cominuição das partículas levam a formação de novos compostos de mais fácil solubilização. Santos *et al.* (2005) propuseram a utilização de técnicas de moagem para o preparo de amostras de argilas e materiais refratários. Uma massa da amostra foi colocada em moinhos de bolas por 2 h. No procedimento de moagem foram testadas a influência de modificadores químicos,  $\text{LiBO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Após a moagem, as amostras foram solubilizadas com  $\text{HNO}_3$  10% v/v em banho ultrassônico. Foram determinados Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si e Ti por ICP OES. Concluiu-se que o procedimento desenvolvido foi eficiente para a decomposição da matriz. A utilização de modificadores químicos foi eficaz, apresentando ótimas recuperações dos analitos determinados. O ataque ácido brando utilizado demonstrou que a síntese mecanoquímica pode ser uma boa alternativa na decomposição de amostras ricas em

silicatos, gerando poucos resíduos e diminuindo os riscos para o analista, uma vez que não há necessidade de utilização de ácidos concentrados e potencialmente tóxicos (SANTOS; NOGUEIRA; NÓBREGA, 2005).

## 2.12 Planejamento de experimentos

Ao propor novos métodos, geralmente são elencadas uma série de variáveis importantes a serem investigadas (concentração de reagentes, tempo de aquecimento, fluxo de gases). Muitas vezes, há uma quantidade significativa de variáveis que podem ter efeitos diretos sobre os resultados e, desta forma, devem ser otimizadas (GALVAN *et al.*, 2021; GUIZELLINI *et al.*, 2018). Contudo, esta otimização, quando realizada de forma univariada, pode resultar em um elevado número de experimentos, o que consumiria bastante tempo e elevaria o custo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Além disso, procedimentos univariados podem apresentar resultados errôneos se uma das variáveis forem dependentes dos níveis das demais (NOVAES *et al.*, 2017).

Neste contexto, a estatística oferece de artifícios que contribuem para a investigação das variáveis que podem exercer influências sobre os resultados. A partir de matrizes que contenham as informações químicas, podemos empregar a estatística para desenvolvimentos de modelos matemáticos que auxiliam na investigação das variáveis significativas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NOVAES *et al.*, 2017). Além disso, esses modelos reduzem consideravelmente o número de experimentos que devem ser realizados, uma vez que investigam as variáveis de forma multivariada, ou seja, todas variam ao mesmo tempo, apresentando resultados mais confiáveis (BEZERRA *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2019; GAJERA; SHAH; DAVE, 2019; JACYNA; KORDALEWSKA; MARKUSZEWSKI, 2019; PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Uma vez definidas as variáveis a serem investigadas e o objetivo a ser alcançado, o analista deve escolher qual tipo de planejamento trará a resposta esperada. É importante ressaltar que objetivos diferentes irão requerer planejamentos diferentes (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Variáveis dependentes, ou seja, que sofrem e exercem influência entre si, podem ser divididas em dois tipos distintos:

variáveis de método, tais como temperatura e pH, e variáveis de misturas, como a proporção entre reagentes empregados nos experimentos (NOVAES *et al.*, 2017).

Planejamentos fatoriais fornecem um menor número de experimentos, relacionando diferentes níveis de cada uma das variáveis. Este tipo de planejamento é o mais indicado para a otimizações de variáveis de método. Diferentes funções matemáticas podem ser utilizadas na construção de modelos que envolvam planejamentos fatoriais, sendo as mais comuns o planejamento composto central, o Box-Behnken e o Doehlert. A escolha de cada umas das funções deve ser realizada com os objetivos que devem ser alcançados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NOVAES *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2020).

### 2.12.1 Planejamento de misturas

Para otimizações que envolvam variáveis de mistura, o planejamento de mesmo nome é o mais indicado. Neste tipo de planejamento, dois ou mais componentes (variáveis) são misturados, variando apenas a proporção de cada um desses (GALVAN *et al.*, 2021). Diferente do que ocorre com as variáveis de método, que não apresentam restrições matemáticas quanto as suas variações, a soma dos níveis de variáveis de misturas deve ser constante em todos os experimentos (BEZERRA *et al.*, 2020). Desta forma, podemos descrever uma mistura de  $q$  componentes por

$$\sum_{i=1}^q xi = 100\% = 1 \quad (10)$$

onde  $xi$  representa o  $i$ -ésimo componente (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Esse tipo de planejamento experimental permite investigar de forma mais completa e aprofundada a contribuição de cada um dos componentes empregados em misturas de reagentes. Como consequência, o planejamento de misturas apresenta um elevado potencial no desenvolvimento de métodos analíticos. Contudo, ainda são raramente utilizados nestes estudos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NOVAES *et al.*, 2018).

Assim como ocorre no planejamento fatorial, diferentes planejamentos de misturas podem ser empregados em otimizações dos componentes de uma mistura. A escolha do planejamento mais adequado deve levar em consideração alguns fatores, tais como a quantidade de variáveis e interações a serem investigadas. Os planejamentos mais comumente empregados são o rede simplex e o centroide-simplex (BURUK SAHIN; AKTAR DEMIRTAŞ; BURNAK, 2016).

Diferentes modelos matemáticos podem ser empregados para descrever o comportamento das variáveis da mistura. Misturas contendo dois ou mais componentes podem apresentar modelos linear, quadrático, cúbico completo e cúbico especial, sendo o linear o mais simples deles. Contudo, a escolha do modelo adequado deve levar em consideração a eficiência desse em descrever o comportamento dos componentes da mistura todo o domínio experimental investigado. Desta forma, muitas vezes é necessária a adoção de modelos com termos quadráticos ou cúbicos (BEZERRA *et al.*, 2020; GALVAN *et al.*, 2021; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NOVAES *et al.*, 2018).

Quando consideramos os modelos empregados no planejamento de misturas, muitas vezes ocorre que a mistura é formada por apenas um dos componentes. Dependendo do objetivo do planejamento e da resposta química esperada, torna-se necessária a utilização de restrições ao planejamento, fazendo com que a mistura apresente, em sua composição, todas as variáveis investigadas. Neste caso, diz-se que o planejamento adotado utiliza de pseudocomponentes. Estas pseudocomponentes são encontradas a partir de restrições mínimas e máximas estabelecidas na elaboração do planejamento, garantindo uma quantidade mínima de cada variável (BEZERRA *et al.*, 2020; LI; ZHANG, 2017; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Na prática, a utilização de pseudocomponentes delimita uma região experimental onde está garantida a presença de cada uma das variáveis investigadas (NOVAES *et al.*, 2018).

### 3. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo geral o desenvolvimento de diferentes estratégias de preparo de amostras ricas em silicatos e posterior determinação de elementos traço. Utilizar ferramentas quimiométricas para estabelecer a proporção ótima entre os reagentes empregados na extração/decomposição dos analitos presentes em amostras de sedimentos marinho e estuarino. Desenvolver método de extração e posterior determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn por ICP OES, em amostras de sedimentos marinhos e estuarinos. Desenvolver métodos para decomposição de amostras de sedimento marinho e estuarino empregando reagentes alternativos ao HF na destruição dos silicatos. Um desses métodos, será avaliada a produção de  $\text{HBF}_4$  *in loco*, a partir da adição concomitante de HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , para a decomposição das amostras e posterior determinação de lantanídeos, Th e U por ICP-MS. O outro método será empregado  $\text{HBF}_4$  comercial para decomposição das amostras e posterior determinação de ETR por ICP-MS. Realizar estudos a respeito da utilização da mecanoquímica no preparo de amostras de solo argiloso e posterior determinação de ETR por ICP-MS.

Os objetivos específicos serão apresentados nas secções correspondentes a cada um dos métodos propostos neste estudo.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL GERAL

### 4.1 Materiais e reagentes

Todos os materiais utilizados nesse estudo passaram por um procedimento de descontaminação, lavados com água tipo 2 (PURELAB Option, DV 35, resistividade molar 15 M $\Omega$ , Elga, Reino Unido) e deixados em banho de HNO<sub>3</sub> 15% v v<sup>-1</sup> por no mínimo 24 horas. Após esse período, os materiais foram lavados com água tipo 1+ (PURELAB Ultra Mk 2, resistividade molar 18,2 M $\Omega$  cm, Elga, Reino Unido), secos a temperatura ambiente.

Para a decomposição, foram usados HNO<sub>3</sub> 65% m m<sup>-1</sup> P.A. (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), HCl 37% m m<sup>-1</sup> P.A. (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), HBF<sub>4</sub> 48% m m<sup>-1</sup> P.A (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brazil), HF 48% m m<sup>-1</sup> P.A (Fmaia, São Paulo, Brasil), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 99,5% m m<sup>-1</sup> P.A. (Neon, Brasil) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% m m<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil). Os HNO<sub>3</sub>, HCl e HF empregados na decomposição das amostras foram previamente purificados em destilador de ácido sub-*boiling* DestillAcid BSB-939-IR (Berghof, Alemanha).

Para a síntese mecanoquímica, os modificadores químicos empregados foram Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99,5% m m<sup>-1</sup> (Dinâmica, Brasil), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 99,5% m m<sup>-1</sup> P.A. (Neon, Brasil), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 99% m m<sup>-1</sup> (Química Moderna, Brasil) e NaF 99% m m<sup>-1</sup> (Merck, Brasil).

As curvas analíticas para a determinação dos analitos por ICP OES foram preparadas a partir de solução padrão multielementar PlasmaCAL QC Standard 3 140-102-051 (SCP Science, Canadá), contendo Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn em concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 4% v v<sup>-1</sup>, e solução padrão monoelementar (SpecSol, Brasil) contendo Al e P com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 4% v v<sup>-1</sup>. Para padronização interna, foi utilizada solução padrão monoelementar de Ir, Rh e Y (SpecSol, Brasil) com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 4% v v<sup>-1</sup>. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água tipo 1+.

As curvas analíticas para a determinação dos analitos por ICP-MS foram preparadas a partir de solução padrão multielementar PlasmaCAL AQ0-155-731 (SCP Science, Canadá), contendo Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu e Nd em concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup>, solução padrão multielementar PlasmaCAL AQ0-156-121 (SCP Science, Canadá) contendo Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y e Yb em concentração

de 100 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup> e solução padrão monoelementar PlasmaCAL (SCP Science, Canadá) contendo U com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup>. Para padronização interna, foi utilizada soluções padrão monoelementar PlasmaCAL contendo In e Rh (SCP Science, Canadá) com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup>. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água tipo 1+.

Nesse estudo foram utilizados material de referência certificado (CRM) de sedimento marinho, NIST 2702 (National Institute of Standards and Technology, USA) e de sedimento estuarino, BCR 667 (Institute for Reference Materials and Measurements, EU).

## 4.2 Instrumentação

As amostras foram decompostas com aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Para estas decomposições, dois fornos de micro-ondas foram empregados, de acordo com a combinação de reagentes utilizadas. Um dos equipamentos utilizado foi o modelo Multiwave Go, com cavidade multimodal direcionada (Anton Paar, Áustria), equipado com rotor com capacidade para 12 vasos de decomposição e frascos de PTFE (politetrafluoretileno). O outro equipamento utilizado foi o modelo Ethos Easy (Milestone, Itália), equipado com rotor SK-15, equipado 15 vasos de decomposição e frascos de PTFE (politetrafluoretileno), com capacidade de 100,0 mL.

A determinação dos analitos foi realizada utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo Optima 7000DV (Perkin Elmer, Estados Unidos) e um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo NexION 300 (Perkin Elmer, Estados Unidos). Argônio premier com pureza de 99,9992% (White Martins Gases Industriais Ltda, Rio de Janeiro) foi utilizado como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar. Para a purga do sistema óptico do ICP OES foi utilizado nitrogênio premier, com pureza de 99,9992% (White Martins Gases Industriais Ltda, Rio de Janeiro), e como *shear gas* do ICP OES foi utilizado ar comprimido (Shulz S/A, Santa Catarina), pré-tratado com unidade secadora (HB ar comprimido, São Paulo).

A síntese mecanoquímica foi realizada em moinho de bolas com câmara fechada, equipado com câmara e bola em aço inox, modelo MA 350/70 (Marconi,

Brasil) e moinho de disco vibratório, modelo RS200 (Retsch, Alemanha), equipado com panela e discos de aço inox. A rotação empregada na moagem das amostras foi de 1000 r.p.m.

Para a verificação da ocorrência de reações a partir da síntese mecanoquímica, foi realizada a caracterização mineralógica das amostras por difração de raios-X (DRX), modelo Advance (Bruker, Alemanha). Também foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR), modelo Alpha II (Bruker, Alemanha). A interface de amostragem utilizada foi o módulo ATR, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e faixa espectral de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .

## **5. PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO UTILIZANDO ÁCIDOS DILUÍDOS**

### **5.1 Introdução**

A partir das características da amostra de interesse e dos analitos a serem determinados, diferentes estratégias de preparo de amostras podem ser adotadas. Com o advento do aquecimento assistido por micro-ondas no preparo de amostras e a partir dos princípios propostos pela química verde, novas estratégias para o preparo de amostras surgiram, podendo ser destacada a utilização de ácidos diluídos (BARBOSA *et al.*, 2015; BARROS *et al.*, 2016; BIZZI *et al.*, 2011; PARDINHO *et al.*, 2018). O uso de ácido diluídos torna-se possível pois gera uma solução com acidez residual baixa, eliminando a necessidade de diluições adicionais.

Contudo, para determinação multielementar em amostras de sedimento os trabalhos ainda empregam ácidos concentrados, o que requer diluições antes da introdução das soluções no plasma, prejudicando, assim, os limites de quantificação e gerando resíduos ácidos prejudiciais ao meio ambiente (LIU *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018; VAROL; USTAOĞLU; TOKATLI, 2022). Desta forma, este capítulo teve como objetivo o estabelecimento de um método de preparo de amostras de sedimentos ricos em silicato utilizando HNO<sub>3</sub> diluído e posterior determinação de elementos traço por ICP OES, utilizando um planejamento multivariado de misturas para o estabelecimento da proporção ótima entre os reagentes empregados na extração.

### **5.2 Objetivos específicos**

Os estudos relacionados à utilização de ácidos diluídos no preparo de amostras tiveram os seguintes objetivos específicos:

- Realizar planejamento de misturas, investigando a melhor proporção entre os reagentes empregados no preparo das amostras;
- Investigar, através de planejamento multivariado, diferentes concentrações de ácido nítrico, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio para a decomposição parcial das amostras;

- Determinar Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;
- Estabelecer parâmetros de desempenho para a verificação do método proposto.

## 5.3 Procedimento experimental

### 5.3.1 Instrumentação

A decomposição das amostras foi realizada em forno digestor de micro-ondas modelo Multiwave GO. A concentração dos analitos foi determinada por ICP OES com as condições instrumentais apresentadas na Tabela 2

**Tabela 2.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP OES.

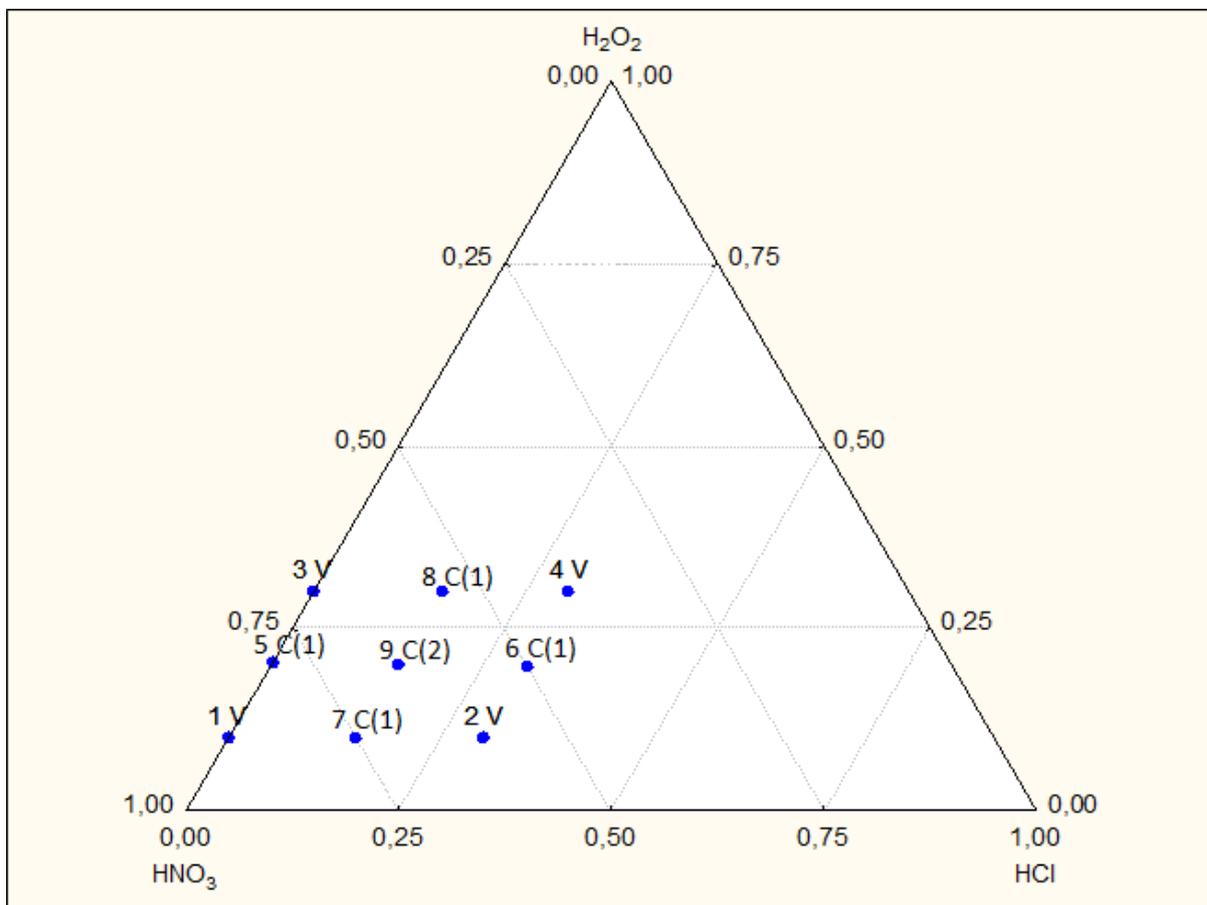
Parâmetro	Condição
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro
Nebulizador	Concêntrico Meinhard
Tocha	Tocha de quartzo 1 slot
Potência de radiofrequência (W)	1200
Vazão do gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,8
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Replicatas	3
Analitos	Co II 228,616 <sup>a</sup>
	Cr II 267,716 <sup>a</sup>
	Cu I 327,393 <sup>a</sup>
	Fe II 238,204 <sup>b</sup>
	Mn II 257,610 <sup>b</sup>
	Ni II 231,604 <sup>a</sup>
	P I 213,617 <sup>b</sup>
	Pb II 220,353 <sup>a</sup>
	V II 292,464 <sup>a</sup>
	Zn II 206,200 <sup>a</sup>
	Y II 371,029 (padrão interno, 1,0 mg L <sup>-1</sup> )

<sup>a</sup> visão de observação axial; <sup>b</sup> visão de observação radial.

### 5.3.2 Otimização da proporção entre os reagentes empregados no preparo das amostras de sedimento marinho

Para otimização do método de decomposição foi realizado um planejamento de misturas pseudocomponentes com restrições mínimas e máximas. A massa de amostra utilizada no planejamento foi de 0,250 g. As variáveis que foram investigadas nesse planejamento foram os volumes de  $\text{HNO}_3$  10,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v  $\text{v}^{-1}$ . As restrições mínimas e máximas estabelecidas foram: 1,0-9,0 mL (2,7-6,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , 0,0-3,0 mL (0,0-2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ) de  $\text{HCl}$  e 1,0-3,0 mL (2,0-6,0 %) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Um volume de 5,0 mL de água ultrapura foi adicionado a cada um dos frascos, com o objetivo de diluir os reagentes empregados no estudo. O volume total das soluções extratoras empregadas no preparo das amostras foi de 15 mL. Foram realizados 11 experimentos, dos quais 3 foram réplicas de um dos pontos. Ensaios em branco foram realizados para controle analítico. As concentrações dos analitos nas amostras foram descontados das concentrações determinadas nos brancos de preparo. A Figura 2 apresenta diagrama com a região experimental de acordo com as proporções estabelecidas para cada uma das variáveis investigadas.

**Figura 2.** Diagrama de proporção das misturas com a região de distribuição dos experimentos de acordo com a proporção das variáveis investigadas.



Para determinação da condição ótima do método proposto, foi aplicada a resposta múltipla (RM) aos resultados obtidos para cada elemento (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn) usando a concentração, de forma a converter as respostas individuais de cada analito em uma única resposta (BEZERRA *et al.*, 2019). Essa RM foi calculada a partir da soma das concentrações normalizadas de cada um dos analitos investigados. As concentrações dos analitos para cada um dos experimentos está apresentada na Tabela A1 (Anexos). Modelos matemáticos foram gerados empregando a RM e a avaliação desses foi realizada com base na ANOVA, por meio da significância de regressão e da falta de ajuste, com 95% de confiança, da regressão entre os valores preditos e valores observados e da distribuição dos resíduos.

### 5.3.3 Preparo das amostras

#### 5.3.3.1 Método desenvolvido

As amostras foram decompostas utilizando aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Uma massa de amostras de 0,250 g foi pesada e, em seguida, foram adicionados 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  10,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , 2,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$ , 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v  $\text{v}^{-1}$  e 5,0 mL de água deionizada. Após a adição dos reagentes, os frascos foram deixados em repouso por 20 minutos, para pré-decomposição, sendo lacrados em seguida e submetidos a aquecimento. O programa de aquecimento (Tabela 3) utilizado no preparo das amostras foi adaptado do método US EPA 3051A (US EPA, 2007).

**Tabela 3.** Programa de aquecimento empregado no preparo das amostras.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)
1	100	5	5
2	180	5	10
3	Resfriamento	-	20

Após o resfriamento, as soluções foram transferidas e avolumadas para 25,00 mL e armazenadas sob refrigeração para posterior determinação dos analitos por ICP OES.

#### 5.3.3.2 Método Comparativo

Para fins comparativos, foi realizado a decomposição de material de referência certificado a partir do método preconizado pela norma US EPA 3051A, da Agência Ambiental Americana. Nesta decomposição, uma massa de 0,250 g do CRM foi pesada diretamente nos frascos do micro-ondas. 9,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$  foram adicionados e deixados em pré-decomposição por 20 minutos. Em seguida os frascos foram fechados e levados ao digestor de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado foi o mesmo do empregado no método proposto. Após resfriamento, as soluções foram transferidas e avolumadas para 25,00 mL e acondicionadas em geladeira para posterior determinação dos analitos

### 5.3.4 Verificação do método de preparo de amostras proposto

Parâmetros de desempenho foram estabelecidos para a verificação do método proposto neste estudo. Foram avaliadas a seletividade, linearidade/faixa de trabalho/sensibilidade, limites de detecção e quantificação, Veracidade (tendência/recuperação) e precisão (repetibilidade), de acordo com o *Eurachem Guide* (EURACHEM, 2014) e com *Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)* (AOAC, 2016).

## 5.4 Resultados e discussão

### 5.4.1 Condições ótimas de trabalho

Um planejamento de misturas pseudocomponentes foi usado para otimizar um método de decomposição ácida empregando ácidos diluídos para amostras de sedimento. A Tabela 4 mostra as condições experimentais utilizadas e a resposta múltipla (RM) referente a cada experimento. As respostas individuais de para cada um dos analitos estão apresentadas na Tabela A1 (ANEXOS). A resposta múltipla é dada pela Equação 12, onde  $RM_n$  é o sinal analítico para um elemento em um experimento particular, e  $R_{\max Mn}$  é o sinal analítico máximo no conjunto de experimentos para aquele elemento  $n$ . Os modelos matemáticos foram gerados na função MR, e a avaliação destes foi realizada com base na análise de variância (ANOVA) via regressão de significância e falta de ajuste, com 95% de confiança (BEZERRA *et al.*, 2019).

$$MR = \frac{(R_{M1})}{(R_{\max 1})} + \frac{(R_{M2})}{(R_{\max 2})} + \dots + \frac{(R_{Mn})}{(R_{\max Mn})} \quad (12)$$

Um total de 11 experimentos foram realizados, incluindo réplicas de um dos experimentos.

**Tabela 4.** Matriz do planejamento de misturas em função da RM utilizada para estabelecimento da proporção ótima dos reagentes empregados no preparo das amostras.

Experimento	Variáveis (mL) (Concentração) <sup>a</sup>			RM <sup>b</sup>
	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	9,0 (6,0)	0,0 (0,0)	1,0 (2,0)	5,55
2	6,0 (4,0)	3,0 (2,0)	1,0 (2,0)	6,13
3	7,0 (4,7)	0,0 (0,0)	3,0 (6,0)	5,64
4	4,0 (2,7)	3,0 (2,0)	3,0 (6,0)	6,68
5	8,0 (3,3)	0,0 (0,0)	2,0 (4,0)	5,80
6	5,0 (3,3)	3,0 (2,0)	2,0 (4,0)	7,05
7	7,5 (5,0)	1,5 (1,0)	1,0 (2,0)	5,80
8	5,5 (3,7)	1,5 (1,0)	3,0 (6,0)	7,27
9 <sup>c</sup>	6,5 (4,3)	1,5 (1,0)	2,0 (4,0)	6,24
10 <sup>c</sup>	6,5 (4,3)	1,5 (1,0)	2,0 (4,0)	7,35
11 <sup>c</sup>	6,5 (4,3)	1,5 (1,0)	2,0 (4,0)	6,74

<sup>a</sup> Concentrações de HNO<sub>3</sub> e HCl em mol L<sup>-1</sup> e concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em %; <sup>b</sup> Resposta múltipla; <sup>c</sup> experimentos realizados em replicada.

Para a obtenção de resultados confiáveis é necessário avaliar a qualidade do modelo matemático, isto é, se ele se mostra capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento dos valores experimentais. A qualidade de um modelo matemático pode ser testada por meio da análise de variância (ANOVA) em função da RM. Para avaliar a qualidade do modelo, deve-se verificar o valor F da regressão. O modelo matemático apresenta boa regressão quando os valores da média quadrática da regressão (MQreg) e da média quadrática dos resíduos (MQres) apresentam diferença significativa, ou seja, quando a razão entre MQreg/ MQres é superior ao F<sub>tabelado</sub>. Outra forma de avaliar a qualidade do modelo é a partir da verificação do valor F da falta de ajuste. Se o modelo matemático é bem ajustado aos dados experimentais, a média quadrática da falta de ajuste (MQfaj) deve refletir apenas os erros aleatórios inerentes ao sistema. Além disso, a média quadrática do erro puro (MQep) também deve ser uma boa estimativa desses erros e presume-se que estes dois valores não são estatisticamente diferentes. Se a razão entre a MQfaj/MQep for inferior ao valor de F<sub>tabelado</sub>, o ajuste do modelo é considerado satisfatório.

De acordo a ANOVA, apresentado na Tabela 5, observamos que apenas a regressão do modelo linear é significativa, pois o valor da razão da MQreg/MQres é (5,875) superior ao valor de F<sub>tabelado(0,05;2;8)</sub> (4,459) para 2 e 8 graus de liberdade respectivamente. Além disso, a falta de ajuste do modelo linear mostrou-se não significativa, pois o valor da razão da MQfaj/MQep é (0,73) inferior ao valor de

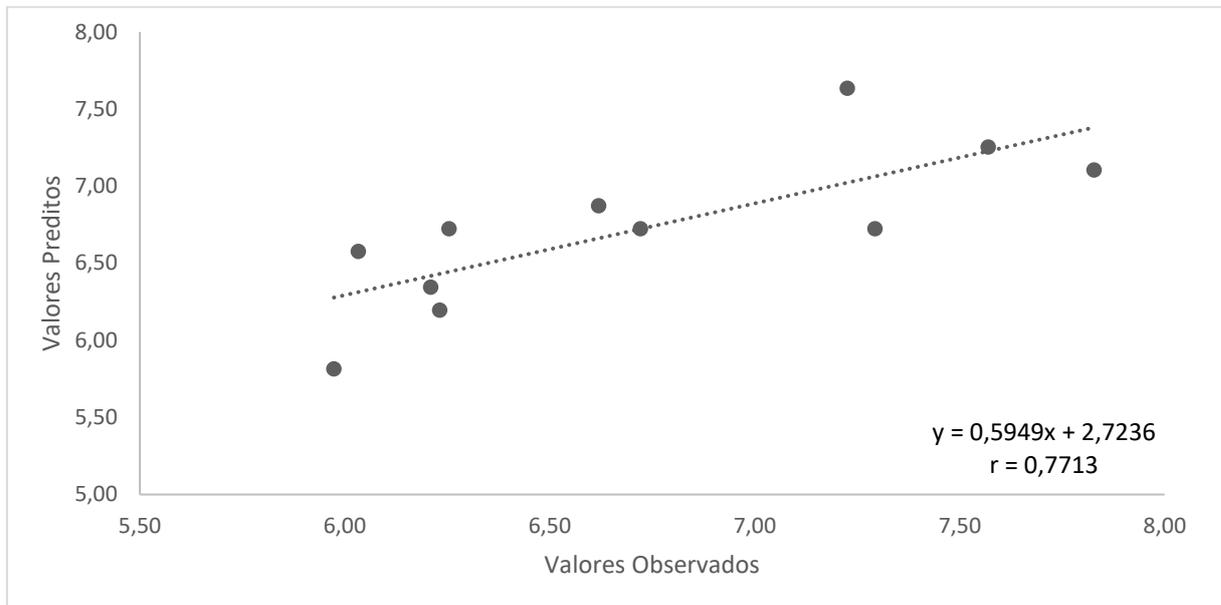
$F_{\text{tabelado}(0,05;6;2)}$  (19,32) para 6 e 2 graus de liberdade respectivamente. Apesar dos modelos quadrático e cúbico também apresentarem uma falta de ajuste não significativa, ambos não serão usados pois a regressão dos modelos também é não significativa. Outro fator que corrobora para a qualidade do modelo matemático apresentado pode ser observado no gráfico (Figura 3) da correlação entre os valores preditos e os valores encontrados. O valor do coeficiente de correlação encontrado os valores preditos e observados foi de 0,77. Este valor indica uma correlação satisfatória, indicando a qualidade do modelo matemático.

**Tabela 5.** Análise de variância (ANOVA) dos modelos avaliados.

Modelo	Parâmetro	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	MQ <sup>c</sup>	F <sub>cal</sub> <sup>d</sup>	F <sub>tab</sub> <sup>e</sup>
Linear	Regressão	2,55	2	1,28	5,88	4,46
	Resíduo	1,74	8	0,22		
	Falta de ajuste	1,20	6	0,20	0,74	19,32
	Erro puro	0,54	2	0,27		
	Erro total	4,29	10	0,43		
Quadrático	Regressão	2,83	5	0,57	1,94	5,05
	Resíduo	1,46	5	0,29		
	Falta de ajuste	0,92	3	0,31	1,13	19,16
	Erro puro	0,54	2	0,27		
	Erro total	4,29	10	0,43		
Cúbico especial	Regressão	3,39	6	0,57	2,53	6,16
	Resíduo	0,90	4	0,22		
	Falta de ajuste	0,35	2	0,18	0,65	19,00
	Erro puro	0,54	2	0,27		
	Erro total	4,29	10	0,43		

<sup>a</sup> Soma quadrática; <sup>b</sup> graus de liberdade; <sup>c</sup> média quadrática; <sup>d</sup> valor de F calculado; <sup>e</sup> valor de F tabelado.

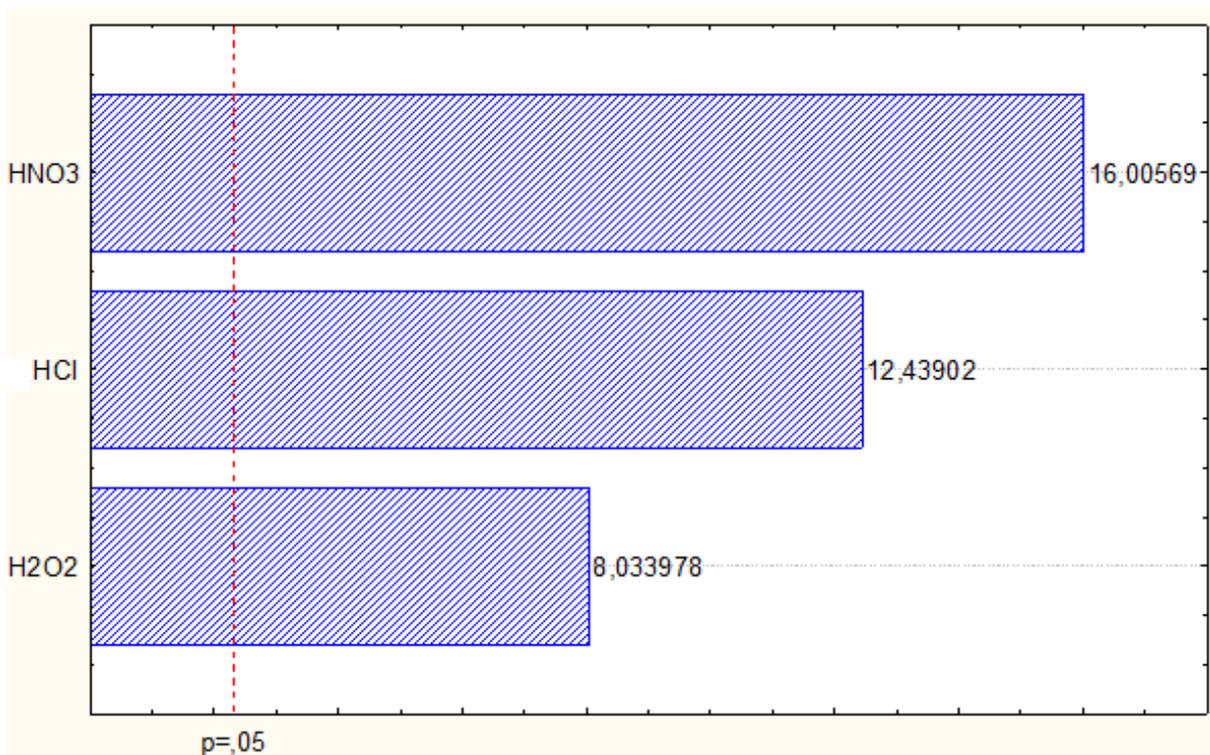
**Figura 3.** Gráfico com os valores observados *versus* valores preditos para o modelo quadrático.



Os modelos quadrático e cúbico especial também apresentaram falta de ajuste não significativa. Contudo, esses modelos apresentaram regressão não significativa. Desta forma, o modelo linear foi o escolhido.

Com o modelo linear proposto podemos então, investigar quais fatores (variáveis) influenciam no planejamento de misturas. Logo, é possível analisar tais respostas no gráfico de Pareto (Figura 4) calculado em função da RM. No qual, a magnitude dos efeitos é representada pelas colunas, enquanto, a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para  $p=0.05$ , ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. O gráfico de Pareto sugere que todas as variáveis estudadas foram significativas (efeito positivo) dentro do domínio experimental estudado, sendo que  $\text{HNO}_3$  é a variável mais importante, seguida do HCl e  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 4** Gráfico de Pareto das variáveis investigadas em função da RM

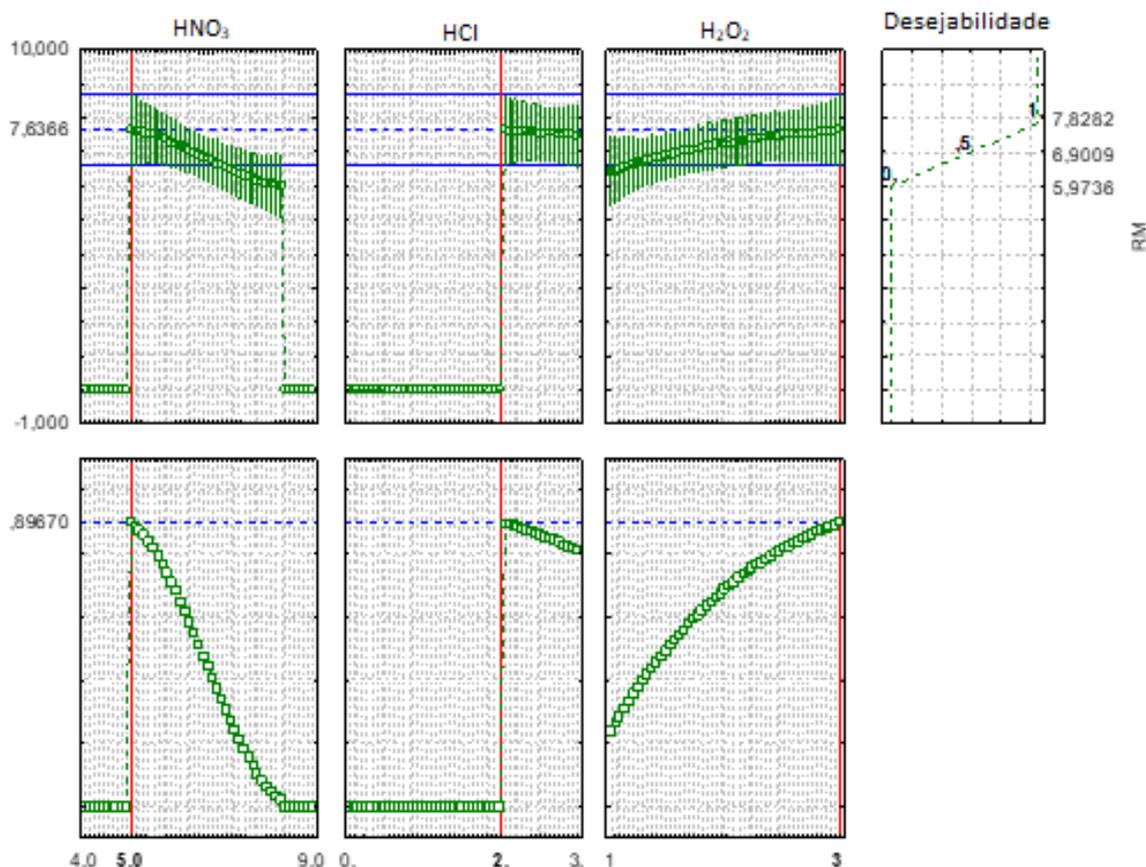


O modelo linear que relaciona os fatores envolvidos na otimização do volume de cada extrator na mistura ácida, usando a RM, está representado abaixo pela equação 13, e corroboram com as informações contidas no gráfico de Pareto.

$$RM = 5,80 \pm 0,30 \mathbf{V}_{HNO_3} + 7,58 \pm 0,50 \mathbf{V}_{HCl} + 7,71 \pm 0,797 \mathbf{V}_{H_2O} \quad (13)$$

Para obter os valores otimizados para cada extrator na mistura foi aplicado à função desejabilidade em função da RM. De acordo os perfis de cada extrator (linhas vermelhas tracejadas da Figura 5), verificamos os volumes recomendados para cada extrator. As coordenadas dos pontos são os volumes otimizados dos componentes que geram resposta mais elevada para o sistema estudado. Assim, os valores ótimos estabelecidos para cada componente foram aproximadamente: 5,0 mL ( $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) de HNO<sub>3</sub>, 2,0 mL ( $1,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) de HCl e 3,0 mL (6 % v v<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O ácido nítrico tem a função de oxidação, disponibilizando os analitos para a solução, enquanto a presença de HCl é relevante para a estabilização de alguns analitos em solução, na forma de cloro-complexos. Já o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem o papel de produzir o oxigênio, que será responsável pela regeneração do ácido nítrico (BIZZI *et al.*, 2021).

**Figura 5.** Gráfico da função desejabilidade em função da RM indicando os volumes ótimos de cada um dos reagentes (variáveis) investigados.



## 5.4.2 Parâmetros de desempenho

### 5.4.2.1 Seletividade

Para a avaliação da seletividade, duas curvas de calibração foram preparadas, cada uma delas com oito níveis de concentração. Uma das curvas foi preparada em meio de  $\text{HNO}_3$  2% v v<sup>-1</sup> e a outra preparada utilizando os reagentes extratores empregados no preparo das amostras, nas condições ótimas. Os coeficientes angulares das curvas, obtidos após regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, foram comparados usando o teste *t*-Student. A Tabela 6 apresenta os valores de  $t_{\text{calculado}}$  para cada um dos analitos determinados neste estudo.

**Tabela 6.** Valores de t calculado para a avaliação da seletividade do método para cada um dos analitos determinados.

Analito	t calculado (0,05;12) <sup>a</sup>
Co	4,97E-05
Cr	5,60E-04
Cu	1,48E-04
Fe	1,45E-05
Mn	4,34E-06
Ni	1,40E-02
P	1,20E-03
Pb	5,91E-04
V	6,43E-04
Zn	2,52E-03

<sup>a</sup> t tabelado (0,05;12) = 2,17.

Os valores de  $t_{\text{calculados}}$  foram menores que o valor  $t_{\text{tabelado}} (0,05;12)$  para intervalo de confiança de 95 % (2,17), indicando que não há diferença significativa entre as curvas de calibração e, dessa forma, que não há efeitos de matriz, podendo ser realizada a calibração externa. Esse resultado, pode ser justificado, provavelmente, pela baixa acidez da solução amostral após a decomposição.

#### 5.4.2.2 Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade

A verificação da linearidade e estabelecimento da faixa de trabalho, foram realizados para calibração em meio de HNO<sub>3</sub> 2% v/v. Os níveis de concentração das curvas analíticas foram: 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mg L<sup>-1</sup>, para os analitos que foram determinados na visão radial (Fe, Mn e P) e 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,00 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> para os analitos que foram determinados na visão axial (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn). As medidas de intensidade das soluções analíticas de calibração foram realizadas de forma aleatória (AOAC, 2016; EURACHEM, 2014). A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para linearidade e faixa de trabalho.

**Tabela 7.** Sensibilidade/faixa linear de trabalho/linearidade.

<b>Analito</b>	<b>Coefficiente angular</b>	<b>Faixa Linear de Trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Co	186635	0,05-10,00	0,9999
Cr	241667	0,05-10,00	0,9999
Cu	967053	0,05-10,00	0,9999
Fe	74608	0,10-40,00	0,9996
Mn	566261	0,10-40,00	0,9995
Ni	91034	0,01-10,00	0,9999
P	2268	0,10-40,00	0,9995
Pb	17806	0,01-10,00	0,9999
V	188286	0,05-10,00	0,9999
Zn	44936	0,05-10,00	0,9999

De acordo com os coeficientes angulares encontrados, podemos observar uma boa sensibilidade do método para os analitos determinados. Fósforo apresentou menor sensibilidade quando comparado aos demais analitos. Essa perda de sensibilidade do P pode ser relacionada a interferências espectrais na linha utilizada para a determinação desse analito. Contudo, este elemento encontra-se em concentrações elevadas em amostras de sedimento marinho. Desta forma, essa menor sensibilidade não prejudica a determinação de P.

Faixas de trabalho lineares com três ordens de grandeza foram obtidas para todos analitos, possibilitando a aplicação do método proposto em matrizes de sedimentos marinhos ou similares com analitos em diferentes faixas de concentração.

#### 5.4.2.3 Limites de detecção e quantificação

Para a técnica de ICP OES, é recomendado que os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) sejam calculados considerando a concentração equivalente ao fundo (BEC) (DUBUISSON; POUSSSEL; MERMET, 1997). Assim, os cálculos dos limites de detecção e quantificação, foram realizadas a partir de 15 leituras do branco de preparo (AOAC, 2016; EURACHEM, 2014). Os valores de BEC, LD e LQ para os analitos determinados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** BEC, limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.

Analito	BEC (mg L <sup>-1</sup> )	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Co	0,00143	0,00715	0,02384	4,76823
Cr	0,00015	0,00003	0,00011	0,02289
Cu	0,00303	0,00167	0,00558	1,11632
Fe	0,00225	0,00314	0,01046	2,09178
Mn	0,00008	0,00005	0,00016	0,03124
Ni	0,00398	0,00172	0,00572	1,14461
P	0,00026	0,00006	0,00021	0,04268
Pb	0,05036	0,00889	0,02964	5,92742
V	0,02260	0,00958	0,03194	6,38865
Zn	0,00127	0,00174	0,00580	1,16090

Os limites estabelecidos nesse trabalho, quando comparados com os obtidos em outros estudos realizados com sedimentos e utilização de ácidos concentrados, apresentaram valores inferiores, sendo observada uma melhora de até 1000 vezes. (DALFIOR *et al.*, 2016; OKINA; LYAPUNOV; DUBENSKY, 2018; SONG *et al.*, 2014; ZHUANG; GAO, 2014). Essa melhora nos LD e LQ está relacionada à utilização de ácidos diluídos no preparo de amostras. A menor concentração ácida na solução amostral traz como vantagens menores interferências não espectrais e maior estabilidade do sinal durante a determinação dos analitos, reduzindo, dessa forma, os limites de detecção e quantificação.

## 5.4.2.4 Veracidade

A veracidade do método foi avaliada pela análise dos materiais de referência NIST 2702 (sedimento marinho) e BCR 667 (sedimento estuarino) (Tabela 9).

**Tabela 9.** Concentrações determinadas e certificadas nos materiais de referência de sedimento marinho (NIST 2702) e sedimento estuarino (BCR 667) (n=6).

Analito	NIST 2702			BCR 667		
	Determinado (mg kg <sup>-1</sup> )	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%)	Determinado (mg kg <sup>-1</sup> )	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%)
Co	28,1±1,5	27,76±0,58	101	20,1±0,7	23,0±1,3	87
Cr	248±13	352±22	71	122±17	178±16	70
Cu	125±15	117,7±5,6	107	69,0±1,6	60±9	115
Fe	59957±4579	74000 <sup>a</sup>	81	36415±1540	44800±1000	81
Mn	1519±24	1757±58	86	779±12	920±40	85
Ni	64,1±9,2	75,4±1,5	85	141±6	128±9	110
P	1175±48	1552±6,6	76	1332±20	-	-
Pb	107,7±9,4	132,8±1,1	81	32,2±1,3	31,9±1,1	101
V	267,9±9,2	357,6±9,2	75	50,6±9,4	-	-
Zn	425±14	485,3±4,2	88	146±4	175±13	83

<sup>a</sup> Concentração de Fe informada.

Comparando as concentrações determinadas e certificadas pelos materiais de referência empregando ácidos diluídos no preparo das amostras, foram observadas concordâncias superiores a 70 % para todos os analitos investigados. Esses resultados indicam uma boa veracidade do método proposto tanto para sedimentos marinhos (NIST 2702) quanto para sedimentos estuarinos (BCR 667), considerando que os valores de referência reportados se referem a concentração total dos elementos, obtidas empregando HF na decomposição das amostras.

Para uma melhor avaliação dos resultados obtidos pelo método em estudo, foi realizada a decomposição dos materiais NIST 2702 e BCR 667 usando o método preconizado pelo método EPA 3051 A, no qual é recomendada a utilização de HNO<sub>3</sub> concentrado, podendo também ser adicionado HCl concentrado (US EPA, 2007). A Tabela 10 apresenta as concentrações dos analitos determinadas em ambos os métodos.

Boas concordâncias foram observadas para todos os analitos, indicando a viabilidade do método proposto neste trabalho quando pretende-se usar uma decomposição parcial. Foi realizada análise de significância entre as concentrações médias determinadas utilizando o método US EPA 3051A e o método proposto neste estudo. A partir dos resultados do teste *t-Student*, com nível de confiança de 95%, verifica-se que não há diferença estatística entre as médias de todos os analitos determinados no NIST 2702. Para o BCR 667, foram observadas diferenças estatísticas para Mn e Pb. Para os demais analitos, não há diferença estatística entre as concentrações determinadas pelo US EPA 3051A e o método proposto neste estudo.

**Tabela 10.** Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3051A e o método proposto no presente estudo (n=6).

Analito	NIST 2702			BCR 667		
	3051 A (mg kg <sup>-1</sup> )	Método proposto (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%)	3051 A (mg kg <sup>-1</sup> )	Método proposto (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%)
Co	26,23±0,25	28,14±1,54	107	19,84±0,30	20,1±0,7	101
Cr	270±6	248±13	92	136±18	122±17	90
Cu	123,4±5,7	125,5±15,6	102	68±0,4	69,0±1,6	101
Fe	62775±832	59957±4579	96	39591±1876	36415±1540	92
Mn	1576±140	1519±24	96	835±18	779±12	96 <sup>a</sup>
Ni	73,3±3,1	64,1±9,2	87	145±4	141±6	97
P	1156±37	1175±48	102	1374±27	1332±20	97
Pb	103,4±7,4	107,7±9,4	104	28,3±1,5	32,2±1,3	114 <sup>a</sup>
V	274,6±6,1	267,9±9,2	98	62,2±18,8	50,6±9,4	81
Zn	410,6±10,2	425,4±14,8	104	150±3	146±4	97

<sup>a</sup> Não foram observadas concordâncias para o nível de confiança de 95%.

#### 5.4.2.5 Precisão

A precisão do método proposto neste estudo foi avaliada a partir da repetibilidade, a qual preconiza a medida num conjunto de condições que incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (AOAC, 2016). Seis amostras do CRM NIST 2706 foram decompostas, de acordo com o método proposto e os analitos foram determinados de forma independente. Os desvios padrões relativos (RSD) encontrados estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Desvios padrão relativos (RSD) calculados para verificação da precisão do método proposto (n=6).

Analito	RSD (%)
Co	5
Cr	5
Cu	2
Fe	5
Mn	2
Ni	5
P	4
Pb	1
V	3
Zn	3

Segundo o critério de aceitação de repetibilidade estabelecido pelo *Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)* (AOAC, 2016), para a faixa de concentração dos analitos nas amostras utilizadas no estudo (RSD <7,3%), os resultados encontrados (Tabela 10) indicam uma boa precisão do método proposto.

## 5.5 Conclusão

O planejamento multivariado de misturas, empregado neste estudo, mostrou-se uma ferramenta eficaz para a determinação da proporção ótima entre os reagentes

empregados na decomposição de amostras de sedimentos utilizando  $\text{HNO}_3$  diluído. A utilização deste planejamento possibilitou a avaliação de diferentes proporções entre os reagentes em um menor espaço de tempo, além de fornecer respostas mais significativas do que estudo univariados. O método de decomposição de amostras de sedimento, matriz inorgânica rica em silicato, utilizando ácido diluído permitiu a determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn por ICP OES com boa precisão e Veracidade. Melhoras significativas foram observadas nos limites de detecção e quantificação, quando comparados com trabalhos presentes na literatura. Essa melhora é atribuída a baixa acidez das soluções amostrais. Dessa forma, o método proposto fornece uma alternativa para o preparo de amostras de sedimento não exigindo diluições prévias à análise por ICP OES, melhorando os limites de quantificação e com menor geração de resíduo químico, atendendo aos princípios da química verde.

## 6. PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO PARA DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDEOS UTILIZANDO $\text{HBF}_4$ PRODUZIDO *IN LOCO*

### 6.1 Introdução

A decomposição por via-úmida de amostras visando determinação de lantanídeos empregando HF associado a ácidos oxidantes é bastante utilizada, devido os esses elementos serem comumente encontrados em minerais resistentes, como silicatos e zircões (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012). Um inconveniente relacionado à utilização do HF está ligado à necessidade de uma etapa adicional para neutralização do excesso de íons fluoreto, para evitar danos aos sistema de introdução de amostras, utilizando  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . A adição deste ácido, além de aumentar o tempo empregado no preparo das amostras, aumenta as chances de contaminação por impurezas presentes no  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (KRACHLER *et al.*, 2002).

Uma alternativa para contornar este problema seria a síntese *in loco* do  $\text{HBF}_4$  durante o processo de decomposição, diminuindo o tempo empregado no preparo das amostras de sedimentos. Desta forma, este capítulo teve como objetivo estabelecer uma metodologia analítica simples e confiável para o preparo de amostras de sedimento marinho em forno de radiação assistida por micro-ondas com adição de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concomitante ao HF e posterior determinação de elementos terras raras por ICP-MS.

### 6.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral deste capítulo seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser observados:

- Investigar a síntese *in loco* do  $\text{HBF}_4$ , a partir da adição concomitante de HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , nos vasos do forno de micro-ondas;
- Verificar a eficiência do  $\text{HBF}_4$  na decomposição de amostras de sedimento marinho;

- Determinar o La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th e U por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado em amostras de sedimento marinho;
- Estabelecer parâmetros de desempenho para a verificação do método proposto.

## **6.3 Procedimento experimental**

### **6.3.1 Instrumentação**

A decomposição das amostras foi realizada em forno micro-ondas modelo Ethos Easy (Milestone, Itália), equipado com rotor SK-15 e a determinação dos analitos foi realizada por ICP-MS. As condições instrumentais utilizadas para a determinação dos ETR, Th e U estão especificadas na Tabela 12.

**Tabela 12.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS.

Parâmetro	Condição
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência de radiofrequência (W)	1450
Vazão do gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Replicatas	3
Faixa de trabalho	0,05-50,0 µg L <sup>-1</sup>
Isótopos	<sup>139</sup> La
	<sup>140</sup> Ce
	<sup>141</sup> Pr
	<sup>142</sup> Nd
	<sup>152</sup> Sm
	<sup>153</sup> Eu
	<sup>157</sup> Gd
	<sup>159</sup> Tb
	<sup>161</sup> Dy
	<sup>165</sup> Ho
	<sup>168</sup> Er
	<sup>169</sup> Tm
	<sup>173</sup> Yb
	<sup>176</sup> Lu
<sup>232</sup> Th	
<sup>238</sup> U	
	<sup>115</sup> In (padrão interno, 5,0 µg L <sup>-1</sup> )

### 6.3.2 Preparo das amostras

As amostras utilizadas nesse trabalho foram de areias monazíticas coletadas na Praia de Meaípe, localizada no município de Guarapari, ES - Brasil. Uma massa de aproximadamente 0,1500 g de amostra foi pesada diretamente nos tubos de PTFE, nos quais foram adicionados 3,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 6,0 mL de HCl concentrado e 1,5 mL de HF concentrado. Além desses reagentes, uma massa de aproximadamente 0,6 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foi adicionada diretamente aos tubos (ARDINI *et al.*, 2010). Os vasos foram deixados por um tempo de 20 minutos para pré-decomposição e depois foram fechados e submetidos ao aquecimento por micro-

ondas. A Tabela 13 apresenta o programa de aquecimento utilizado no preparo das amostras.

**Tabela 13.** Programa de aquecimento empregado no preparo das amostras.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)
1	190	10	30
2	210	10	30
3	resfriamento	-	30

Após resfriamento, as amostras foram avolumadas para 50,00 mL e armazenadas sob refrigeração até posterior determinação dos analitos por ICP-MS.

### 6.3.3 Verificação do método de preparo de amostras proposto

Parâmetros de desempenho foram estabelecidos para a verificação do método de preparo de amostras proposto neste estudo. Foram avaliadas a linearidade/faixa de trabalho/sensibilidade, limites de detecção e quantificação, tendência/recuperação e precisão (repetibilidade), de acordo com o *Eurachem Guide* (EURACHEM, 2014) e com *Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)* (AOAC, 2016).

## 6.4 Resultados e discussão

### 6.4.1 Condições ótimas de trabalho

Para o estabelecimento do método empregado para a decomposição das amostras de sedimento estuarino, inicialmente foi utilizado o método EPA 3052, empregando uma massa de amostra de 0,250 g, 9,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3,0 mL de HF concentrado. As amostras foram submetidas ao aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Em seguida, foi adicionado 1,2 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para neutralização do excesso de fluoretos, sendo necessário retornar para o micro-ondas para novo aquecimento. Após o término da decomposição, observou-se um resíduo escuro,

indicando uma decomposição incompleta das amostras de sedimento. Provavelmente esse resíduo é devido à presença dos minerais ilmenita (de cor preta) e zirconita (de cor cinza) presentes nas amostras e que são mais difíceis de serem decompostos, indicando que não ocorreu a decomposição completa das amostras.

Visando minimizar a quantidade de resíduo após decomposição, foram realizadas adaptações no método EPA 3052. Optou-se pela alteração dos volumes dos ácidos, sendo utilizados 3,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 10,0 mL de HF. Após programa de aquecimento, foram adicionados 5,0 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, e os frascos foram submetidos novamente a aquecimento. Não foi verificada a presença do resíduo escuro observado nas amostras decompostas pelo método EPA 3052. Isto pode ser justificado pois uma maior quantidade de HF foi utilizada. Por outro lado, observou uma grande quantidade de precipitado branco, provavelmente fluoretos dos lantanídeos.

A partir dos resultados descritos anteriormente e de estudos realizados por Ardini *et al.*, que utilizava menores volumes dos ácidos (3,0 mL HCl, 1,0 mL HNO<sub>3</sub> e 0,15 mL de HF), novas adaptações foram realizadas para estabelecer melhores proporções dos reagentes e a não precipitação dos fluoretos. Os volumes dos ácidos investigados foram: 1,0-9,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 1,0-6,0 mL de HCl e 0,15-3,0 mL de HF. Além disso, a adição de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foi realizada concomitante aos demais reagentes, sendo utilizada uma massa de 0,2 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para cada 0,5 mL de HF adicionado. Os melhores resultados foram observados utilizando uma massa de 0,150 g de amostra, 6,0 mL HCl, 3,0 mL HNO<sub>3</sub>, 1,5 mL HF e 0,6 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. As amostras decompostas nessa condição não apresentaram resíduos ou precipitados, indicando a decomposição completa e a não formação de fluoretos estáveis. Além disso, houve um ganho na frequência analítica do procedimento, pois não há a necessidade de resfriamento e uma segunda etapa de aquecimento. Isso resultou em um tempo total de decomposição cerca de 60 min menor. Outro aspecto refere-se à diminuição da possibilidade de erros durante a decomposição pois não requer a abertura dos frascos durante a etapa de aquecimento, o que pode ser verificado pelos menores valores de desvio padrão, de uma maneira geral.

## 6.4.2 Parâmetros de desempenho

### 6.4.2.1 Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade

Para o estabelecimento da faixa linear de trabalho, foi investigada a necessidade da utilização de padronização interna, sendo utilizado In como candidato a padrão interno. Onze níveis de concentração foram utilizados na construção da curva analítica: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0 e 40,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os padrões internos foram adicionados de forma simultânea às soluções de calibração, com concentração constante de 5,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A avaliação da estratégia de calibração para cada um dos analitos foi realizada a partir de fortificações realizadas nas amostras antes da decomposição e da concordância com as concentrações certificadas no material de referência. Os melhores resultados foram encontrados quando o In foi utilizado na padronização interna, sendo esta necessária para todos os analitos, exceto Tb, Er e Yb. Estes apresentaram melhores resultados sem a utilização de padrão interno. A necessidade de padronização interna ocorre devido à mistura ácida empregada na decomposição das amostras, contendo ácidos nítrico, clorídrico, fluorídrico e bórico. Esta mistura pode influenciar nos processos de transporte e nebulização da amostra, interferência que não é observada na curva de calibração preparada em meio de ácido nítrico diluído. Essas interferências são corrigidas utilizando a razão entre o sinal do analito e do padrão interno nos cálculos das concentrações.

Os coeficientes angulares das equações de reta (Tabela 14) mostram uma boa sensibilidade do método proposto para todos os analitos avaliados. A sensibilidade indica a capacidade que um método apresenta de detectar pequenas alterações na concentração dos analitos (AOAC, 2016; EURACHEM, 2014). Desta forma, o método proposto é capaz de diferenciar níveis de concentração baixas entre amostras distintas.

**Tabela 14.** Parâmetros das equações de retaca das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho

Analito	Coefficiente angular	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
<sup>139</sup> La	34270	0,05-40,00	0,9997
<sup>140</sup> Ce	30653	0,05-40,00	0,9997
<sup>141</sup> Pr	37583	0,05-40,00	0,9996
<sup>142</sup> Nd	9722	0,10-40,00	0,9997
<sup>152</sup> Sm	9788	0,05-40,00	0,9998
<sup>153</sup> Eu	21095	0,05-40,00	0,9999
<sup>157</sup> Gd	6227	0,05-40,00	0,9997
<sup>159</sup> Tb	39712	0,05-40,00	0,9999
<sup>161</sup> Dy	6913	0,05-40,00	0,9996
<sup>165</sup> Ho	39986	0,05-40,00	0,9999
<sup>168</sup> Er	10793	0,05-40,00	0,9999
<sup>169</sup> Tm	42247	0,05-40,00	0,9999
<sup>173</sup> Yb	7146	0,05-40,00	0,9999
<sup>176</sup> Lu	1275	0,05-40,00	0,9998
<sup>232</sup> Th	22389	0,05-40,00	0,9998
<sup>238</sup> U	24565	0,05-40,00	0,9999

As faixas de trabalho apresentadas na Tabela 14 indicam uma ampla faixa linear de trabalho, podendo chegar a três ordens de grandeza. Os limites inferiores para cada um dos analitos foram estabelecidos a partir dos limites de quantificação. Observando os coeficientes de determinação calculados para cada uma das equações de reta estabelecidos, é possível observar uma boa linearidade para todos os analitos investigados. Isso indica que o método proposto possibilita a determinação de lantanídeos, Th e U em diferentes faixas de concentração.

#### 6.4.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para o método proposto foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC (CURRIE, 1995), sendo realizadas 15 leituras do branco de preparo. As concentrações de LD e LQ estão apresentadas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.

Analito	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<sup>139</sup> La	0,015	0,050	0,007
<sup>140</sup> Ce	0,030	0,099	0,049
<sup>141</sup> Pr	0,010	0,033	0,005
<sup>142</sup> Nd	0,034	0,112	0,017
<sup>152</sup> Sm	0,003	0,010	0,002
<sup>153</sup> Eu	0,003	0,010	0,002
<sup>157</sup> Gd	0,004	0,013	0,002
<sup>159</sup> Tb	0,008	0,026	0,004
<sup>161</sup> Dy	0,002	0,007	0,001
<sup>165</sup> Ho	0,003	0,010	0,001
<sup>168</sup> Er	0,003	0,010	0,002
<sup>169</sup> Tm	0,002	0,007	0,001
<sup>173</sup> Yb	0,006	0,020	0,003
<sup>176</sup> Lu	0,012	0,040	0,006
<sup>232</sup> Th	0,017	0,056	0,009
<sup>238</sup> U	0,0018	0,0059	0,0009

Avaliando os LD e LQ obtidos neste estudo para a determinação dos analitos (Tabela 15), verificou-se que esses são inferiores ou estão próximos aos de estudos semelhantes disponíveis na literatura (FEDYUNINA *et al.*, 2012; MADHAVARAJU *et al.*, 2016), indicando a aplicabilidade do método proposto na decomposição de amostras de sedimento marinho para posterior determinação de lantanídeos, Th e U.

#### 6.4.2.3 Veracidade

A Veracidade do método proposto foi avaliada a partir de ensaios de adição e recuperação e análise de CRM. Para a recuperação, foram realizadas adições em amostras de sedimento marinho em dois níveis de concentração para todos os analitos:  $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $8,34 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e  $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $16,67 \mu\text{g g}^{-1}$ ). O CRM empregado na avaliação da Veracidade foi o BCR 667, de sedimento estuarino (Institute for Reference Materials and Measurements, UE).

As recuperações reportadas na Tabela 16, calculadas a partir das médias das recuperações nos dois níveis investigados, indicam boa Veracidade para a maioria

dos analitos determinados, segundo critérios de aceitação estabelecidos pela AOAC (2016), que varia de 80 a 110% para esta faixa de concentração.

**Tabela 16.** Concentrações determinadas e certificadas e recuperação utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto (n=6).

Analito	BCR 667			Recuperação (%)
	Determinado (mg kg <sup>-1</sup> )	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%)	
<sup>139</sup> La	29,3 ± 1,7	27,8±1,0	105	92
<sup>140</sup> Ce	59,6 ± 3,5	56,7±2,5	105	95
<sup>141</sup> Pr	6,90 ± 0,38	6,1±0,5	113	95
<sup>142</sup> Nd	26,4 ± 1,3	25,0±1,4	106	95
<sup>152</sup> Sm	5,35 ± 0,28	4,7±0,2	115	93
<sup>153</sup> Eu	1,07 ± 0,01	1,00±0,05	107	113
<sup>157</sup> Gd	4,94 ± 0,31	4,41±0,12	112	91
<sup>159</sup> Tb	0,72 ± 0,06	0,682±0,017	106	101
<sup>161</sup> Dy	4,10 ± 0,20	4,01±0,14	102	96
<sup>165</sup> Ho	0,78 ± 0,03	0,80±0,06	98	115
<sup>168</sup> Er	2,38 ± 0,21	2,35±0,15	101	98
<sup>169</sup> Tm	0,33 ± 0,01	0,326±0,025	100	114
<sup>173</sup> Yb	2,08 ± 0,20	2,20±0,09	95	94
<sup>176</sup> Lu	0,25 ± 0,08	0,325±0,025	78	97
<sup>232</sup> Th	10,08 ± 0,38	10,0±0,5	101	95
<sup>238</sup> U	2,27 ± 0,22	2,26±0,15	100	97

Apresentaram recuperações pouco acima da faixa estabelecida Eu, Ho e Yb, podendo ser relacionado a interferências espectrais. Embora se encontrem fora da faixa indicada, como a diferença é pequena, essas recuperações não trazem prejuízos na Veracidade do método proposto para esses analitos.

Foram observadas boas concordâncias entre as concentrações determinadas e as concentrações certificadas no material de referência para todos os analitos (Tabela 16). O Lu apresentou concordância no limite inferior da faixa de aceitação (78%). Isso pode ter ocorrido devido a presença de interferências espectrais poliatômicas, possivelmente pelos íons <sup>160</sup>Gd<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>160</sup>Dy<sup>16</sup>O<sup>+</sup> (WYSOCKA, 2021). As concordâncias entre as concentrações determinadas e certificadas foram avaliadas estatisticamente de acordo com teste proposto pelo Institute for Reference Materials and Measurements (IRRM) (LESSINGER, 2010), onde não foram observadas diferenças significativas entre as médias para nenhum dos analitos.

Avaliando os resultados do ensaio de recuperação e das concentrações determinadas no CRM, é possível afirmar que o método proposto apresenta boa Veracidade para todos os analitos investigados.

Para fins comparativos, foi realizada a decomposição de uma amostra de sedimento marinho de acordo com o preconizado pela norma US EPA 3052. Uma massa da amostra de 0,1500 g foi decomposta utilizando 3,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 2,0 mL de HCl concentrado e 1,0 mL de HF concentrado. Após a decomposição, 0,5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foram adicionadas para neutralização do excesso de fluoreto, sendo realizado aquecimento assistido por radiação micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado foi o mesmo empregado na decomposição do método proposto neste estudo.

Ao observar as concentrações dos analitos apresentadas na Tabela 17, pode-se verificar que a metodologia proposta para a decomposição das amostras de sedimento apresentou concentrações superiores para todos os analitos, quando comparados as concentrações encontradas nas amostras decompostas pelo método US EPA 3052. Isso pode ser explicado pela formação de fluoretos estáveis devido a presença do excesso de HF empregado segundo esse método.

**Tabela 17.** Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3052 e o método proposto no presente estudo (n=3).

Analito	EPA 3052	Método proposto
	Concentrações (mg kg <sup>-1</sup> )	
<sup>139</sup> La	3770 ± 644	5345 ± 211
<sup>140</sup> Ce	9913 ± 3238	12144 ± 313
<sup>141</sup> Pr	888 ± 138	1530 ± 38
<sup>142</sup> Nd	2349 ± 803	4880 ± 181
<sup>152</sup> Sm	555 ± 53	1072 ± 34
<sup>153</sup> Eu	10,9 ± 0,8	21 ± 5
<sup>157</sup> Gd	404 ± 44	769 ± 26
<sup>159</sup> Tb	34,8 ± 3,3	76 ± 4
<sup>161</sup> Dy	114 ± 9	248 ± 12
<sup>165</sup> Ho	9,36 ± 0,68	18,0 ± 3,5
<sup>168</sup> Er	15,1 ± 0,8	29,5 ± 5,4
<sup>169</sup> Tm	0,21 ± 0,19	0,68 ± 0,25
<sup>173</sup> Yb	5,37 ± 1,15	14,0 ± 2,8
<sup>176</sup> Lu	7,11 ± 1,37	15,6 ± 4,1
<sup>232</sup> Th	97,1 ± 39,0	334 ± 134
<sup>238</sup> U	9713159 ± 86260	11745028 ± 552301

Outra vantagem observada está no fato de não haver a necessidade de uma etapa adicional de neutralização do excesso de HF presentes na solução amostral após a decomposição.

#### 6.4.2.4 Precisão

A precisão do método proposto foi avaliada a partir da repetibilidade, onde foram determinadas as concentrações dos analitos investigados em seis amostras do material de referência certificado BCR 667, sendo calculados os desvios padrão relativos (RSD %) para este grupo de amostras.

Os critérios de aceitação dos RSD variam de acordo com a faixa de concentração do analito. Para a faixa de concentração dos analitos investigados na amostra avaliada, RSD <15% indicam boa precisão do método proposto (AOAC, 2016). Observando os dados da Tabela 18, pode-se afirmar que, com exceção do Lu, todos os analitos investigados neste estudo apresentaram uma boa precisão. A baixa precisão observada para o Lu pode ser relacionado à presença de interferências espectrais poliatômicas.

**Tabela 18.** Desvios padrão relativos (RSD%) calculados para a avaliação da Veracidade (n=6).

<b>Analito</b>	<b>RSD (%)</b>
<sup>139</sup> La	1,1
<sup>140</sup> Ce	0,82
<sup>141</sup> Pr	4,3
<sup>142</sup> Nd	4,6
<sup>152</sup> Sm	2,7
<sup>153</sup> Eu	0,59
<sup>157</sup> Gd	5,2
<sup>159</sup> Tb	2,2
<sup>161</sup> Dy	2,6
<sup>165</sup> Ho	1,6
<sup>168</sup> Er	3,9
<sup>169</sup> Tm	2,2
<sup>173</sup> Yb	4,7
<sup>176</sup> Lu	21
<sup>232</sup> Th	7,2
<sup>238</sup> U	1,9

## 6.5 Conclusão

O procedimento proposto no presente estudo mostrou-se eficaz para o preparo de amostras de areias monazíticas, uma vez que pode ser realizado em uma única etapa, reduzindo o tempo envolvido no preparo das amostras. Outra vantagem observada no método proposto é a redução do risco de contaminação e/ou perda de compostos voláteis, uma vez que não se faz necessária uma etapa adicional de neutralização do excesso de HF, como ocorre na maioria dos procedimentos disponíveis na literatura.

Os parâmetros de desempenho estabelecidos para a verificação do método proposto mostraram que esse é adequado a determinação de lantanídeos em areias monazíticas apresentando baixos limites de detecção e quantificação, boa precisão e Veracidade.

## **7. PREPARO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS EMPREGANDO HBF<sub>4</sub> EM SUBSTITUIÇÃO AO HF**

### **7.1 Introdução**

Elementos terras raras (ETR) têm sido cada vez mais alvo de pesquisas que envolvem monitoramento ambiental, uma vez que são considerados bons traçadores químicos. Muitos procedimentos para o preparo de amostras para a determinação de ETR são encontrados na literatura. Contudo, a maior parte deles envolvem reações altamente energéticas, sendo as fusões alcalinas as mais utilizadas (GATIBONI *et al.*, 2020). Apesar de eficiente, este é um procedimento que gera uma solução com alto teor de sólidos dissolvidos (DINALI *et al.*, 2019; GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012; POTTS; WEBB; THOMPSON, 2014). Outro procedimento comumente encontrado utiliza HF na decomposição das amostras. Devido a elevada toxicidade desse ácido, seu uso deve ser evitado sempre que possível por trazer riscos ao analista durante seu manuseio e meio ambiente, por conta dos resíduos gerados (GATIBONI *et al.*, 2020).

Procedimentos alternativos para o preparo de amostras ricas em silicatos têm sido cada vez mais buscados. Desta forma, este capítulo teve como objetivo estabelecer uma metodologia analítica simples, rápida e confiável para o preparo de amostras de sedimento marinho, utilizando planejamento multivariado de misturas, substituindo o HF pelo HBF<sub>4</sub>.

### **7.2 Objetivos específicos**

Para que o objetivo geral deste capítulo seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser observados:

- Realizar planejamento de misturas, investigando a melhor proporção entre os reagentes empregados no preparo das amostras de sedimento estuarino;

- Verificar a eficiência do  $\text{HBF}_4$  na decomposição de amostras de sedimento estuarino e sedimento estuarino;
- Determinar os elementos terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado em amostras de sedimento estuarino e sedimento marinho;
- Estabelecer parâmetros de desempenho para a verificação do método proposto.

### **7.3 Procedimento experimental**

#### **7.3.1 Instrumentação**

A decomposição das amostras foi realizada em forno micro-ondas modelo Multiwave GO. Os analitos foram determinados por ICP-MS. A Tabela 19 apresenta as condições instrumentais utilizadas na determinação dos elementos traço.

**Tabela 19.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS.

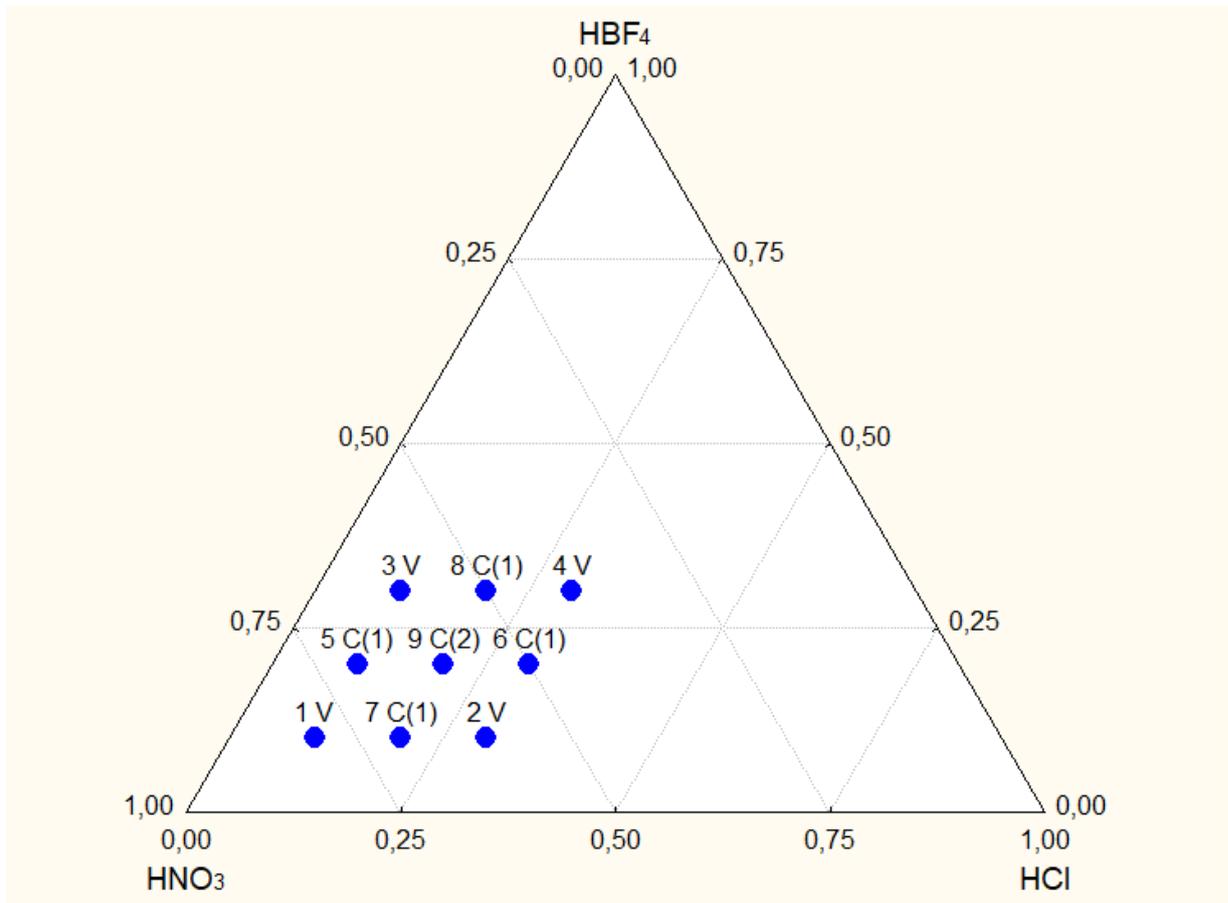
<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência de radiofrequência (W)	1450
Vazão do gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Replicatas	3
Isótopos	<sup>45</sup> Sc
	<sup>89</sup> Y
	<sup>139</sup> La
	<sup>140</sup> Ce
	<sup>141</sup> Pr
	<sup>142</sup> Nd
	<sup>152</sup> Sm
	<sup>153</sup> Eu
	<sup>158</sup> Gd
	<sup>159</sup> Tb
	<sup>164</sup> Dy
	<sup>165</sup> Ho
	<sup>168</sup> Er
	<sup>169</sup> Tm
	<sup>174</sup> Yb
<sup>176</sup> Lu	
	<sup>115</sup> In; <sup>103</sup> Rh (padrão interno, 5,0 µg L <sup>-1</sup> )

### 7.3.2 Otimização da proporção entre os reagentes empregados no preparo de amostras ricas em silicatos

Para o estabelecimento da proporção entre os reagentes utilizados na decomposição das amostras, foi realizado um planejamento multivariado de misturas, utilizando pseudocomponentes com restrições mínimas e máximas para cada um dos componentes da mistura. As variáveis investigadas foram os volumes de HNO<sub>3</sub>, HCl e HBF<sub>4</sub>. A massa de amostra, utilizada para o planejamento, foi fixada em 0,1000 g. As restrições mínimas e máximas estabelecidas no planejamento foram: 4,0-8,0 mL

de  $\text{HNO}_3$  concentrado, 1,0-3,0 mL de  $\text{HCl}$  concentrado e 1,0-3,0 mL de  $\text{HBF}_4$  concentrado. O volume total de reagentes nos experimentos foi de 10,0 mL. A Figura 6 apresenta a região experimental delimitada de acordo com as proporções estabelecidas para cada variável.

**Figura 6.** Diagrama de proporção das misturas com a região de distribuição dos experimentos de acordo com a proporção das variáveis investigadas.



Foram realizados um total de 12 experimentos, sendo 4 repetições de um dos pontos, para cálculos estatísticos. Para cada um dos experimentos foi realizado um ensaio em branco.

A resposta múltipla (RM) foi aplicada aos resultados para cada elemento, utilizando as concentrações determinadas, convertendo as respostas individuais em uma resposta única (BEZERRA *et al.*, 2019). Modelos matemáticos linear, quadrático e cúbico especial foram gerados a partir da RM, sendo a escolha do modelo mais

adequado realizada pela avaliação dos parâmetros estatísticos da análise de variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95%.

### 7.3.3 Preparo das amostras

#### 7.3.3.1 Método proposto

Após o estabelecimento da proporção ótima entre os ácidos empregados na decomposição das amostras, foi realizada a decomposição de MRC para a verificação do método proposto. Uma massa de 0,1000 g de amostra foi pesada diretamente no frasco de decomposição do micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 5,6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 3,0 mL de HCl concentrado e 1,4 mL de HBF<sub>4</sub> concentrado. Após 20 minutos de pré-decomposição, os frascos foram fechados e levados ao forno de micro-ondas. O programa de aquecimento empregado está descrito na Tabela 20.

**Tabela 20.** Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)
1	100	5	5
2	180	5	25
3	resfriamento	-	20

Após resfriamento, as amostras foram transferidas quantitativamente e avolumadas para 25,00 mL e armazenadas sob refrigeração para posterior determinação da concentração dos analitos por ICP-MS.

#### 7.3.3.2 Método Comparativo

Para fins comparativos, foi realizada a decomposição baseada na norma US EPA 3052 (US EPA, 1996). A uma massa de 0,1000 g foram adicionados 3,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 2,0 mL de HCl concentrado, 1,0 mL de HF concentrado e 5,0 mL de solução saturada de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em frascos próprios para micro-ondas. Após a adição dos reagentes, os frascos foram deixados em repouso por um período de 20 minutos

para pré decomposição, sendo fechados em seguida. O programa de aquecimento empregado está reportado na Tabela 20.

Após o resfriamento, as soluções amostrais foram transferidas quantitativamente para um tubo de polipropileno, avolumadas para 25,0 mL com água ultrapura e acondicionadas em geladeira até posterior determinação dos ETR por ICP-MS.

### **7.3.4 Verificação do método de preparo de amostras proposto**

Após o estabelecimento do método de decomposição de amostras ricas em silicato empregando  $\text{HBF}_4$  em substituição ao HF, foram estabelecidos parâmetros de desempenho para a verificação do procedimento proposto. Foram avaliadas a linearidade/faixa de trabalho/sensibilidade, limites de detecção e quantificação, tendência/recuperação e precisão (repetibilidade). Os critérios de aceitação de cada uma das figuras mérito foram estabelecidas de acordo com o Eurachem Guide (EURACHEM, 2014) e com Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F) (AOAC, 2016).

## **7.4 Resultados e discussão**

### **7.4.1 Condições ótimas de trabalho**

Nos últimos anos, o uso das técnicas de planejamento de mistura vem sendo amplamente empregada na otimização do preparo de amostras usando decomposição e/ou extração ácida. Essas técnicas são amplamente utilizadas para melhorar o desempenho de um método, torná-lo mais eficiente e confiável, e além disso, reduz o custo das análises e possibilita a obtenção de modelos matemáticos (BEZERRA *et al.*, 2020).

Nesse estudo, um planejamento de misturas com pseudocomponentes com restrições foi usado para otimizar um método de decomposição ácida para amostras de Lsedimento marinho. A Tabela 21 apresenta as condições experimentais de cada

um dos experimentos e a RM correspondente à cada experimento. As respostas individuais de para cada um dos analitos estão apresentadas na Tabela A2 (ANEXOS). Um total de 12 experimentos foram realizados, incluindo as réplicas no ponto central.

**Tabela 21.** Matriz do planejamento de misturas em função da RM utilizada para estabelecimento da proporção ótima dos reagentes empregados no preparo das amostras.

Experimento	Valores reais (mL) (Valores Codificados)			RM <sup>a</sup>
	HNO <sub>3</sub>	HCl	HF <sub>4</sub>	
1	4,0 (0,4)	3,0 (0,3)	3,0 (0,3)	14,66
2	7,0 (0,7)	1,0 (0,1)	2,0 (0,2)	10,36
3	8,0 (0,8)	1,0 (0,1)	1,0 (0,1)	14,56
4	6,0 (0,6)	3,0 (0,3)	1,0 (0,1)	15,61
5	6,0 (0,6)	1,0 (0,1)	3,0 (0,3)	8,98
6	5,0 (0,5)	3,0 (0,3)	2,0 (0,2)	15,85
7	7,0 (0,7)	2,0 (0,2)	1,0 (0,1)	12,56
8 <sup>b</sup>	6,0 (0,6)	2,0 (0,2)	2,0 (0,2)	11,36
9	5,0 (0,5)	2,0 (0,2)	3,0 (0,3)	8,21
10 <sup>b</sup>	6,0 (0,6)	2,0 (0,2)	2,0 (0,2)	10,34
11 <sup>b</sup>	6,0 (0,6)	2,0 (0,2)	2,0 (0,2)	9,95
12 <sup>b</sup>	6,0 (0,6)	2,0 (0,2)	2,0 (0,2)	10,71

<sup>a</sup> Resposta múltipla; <sup>b</sup> experimentos realizados em replicada.

Para a obtenção de resultados confiáveis é necessário avaliar a qualidade do modelo matemático, isto é, se ele se mostra capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento das variáveis. A qualidade de um modelo matemático pode ser testada por meio da análise de variância (ANOVA) (Tabela 22).

A partir das análises de variância apresentadas na Tabela 22, é possível verificar que o modelo quadrático apresentou melhores resultados quando comparado com os demais modelos avaliados. Comparando a razão entre a média quadrática da regressão (MQreg) e a média quadrática do resíduo (MQres),  $F_{\text{calculado}} (27,9)$  foi 6,4 vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}} (4,4)$ , para um intervalo de confiança de 95%. Além disso, o modelo proposto não apresentou falta de ajuste, uma vez que o  $F_{\text{calculado}} (1,9)$  para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro apresentou valor inferior ao  $F_{\text{tabelado}} (9,3)$ .

Outro fator que corrobora para a qualidade do modelo matemático apresentado pode ser observado no gráfico (Figura 7) da correlação entre os valores preditos e os valores encontrados, que apresentou um coeficiente de correlação de 0,97, indicando

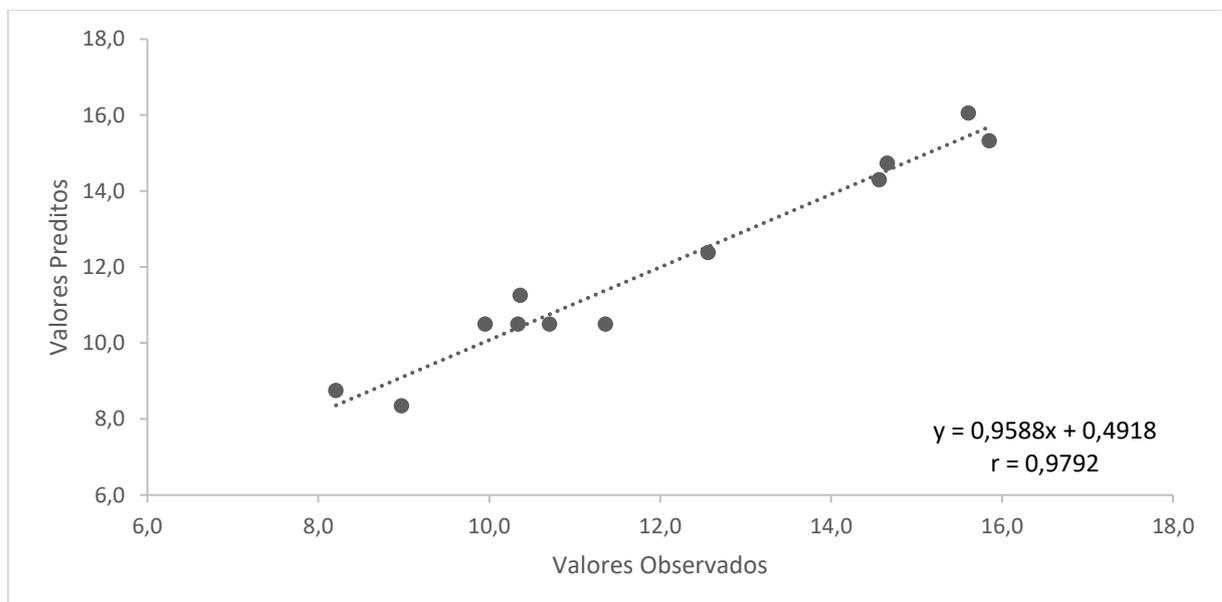
uma boa correlação entre esses valores.

**Tabela 22.** Análise de variância (ANOVA) dos modelos avaliados.

Modelo	Parâmetro	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	MQ <sup>c</sup>	F <sub>cal</sub> <sup>d</sup>	F <sub>tab</sub> <sup>e</sup>
Linear	Regressão	44,633	2	22,316	6,209	4,256
	Resíduo	32,346	9	3,594		
	Falta de ajuste	31,269	6	5,212	14,517	8,941
	Erro puro	1,077	3	0,359		
	Erro total	76,979	11	6,998		
Quadrático	Regressão	73,805	5	14,761	27,903	4,387
	Resíduo	3,174	6	0,529		
	Falta de ajuste	2,097	3	0,699	1,947	9,277
	Erro puro	1,077	3	0,359		
	Erro total	76,979	11	6,998		
Cúbico Especial	Regressão	73,985	6	12,331	20,591	4,95
	Resíduo	2,994	5	0,599		
	Falta de ajuste	1,917	2	0,959	2,67	9,552
	Erro puro	1,077	3	0,359		
	Erro total	76,979	11	6,998		

<sup>a</sup>Soma quadrática; <sup>b</sup> graus de liberdade; <sup>c</sup> média quadrática; <sup>d</sup> valor de F calculado; <sup>e</sup> valor de F tabelado.

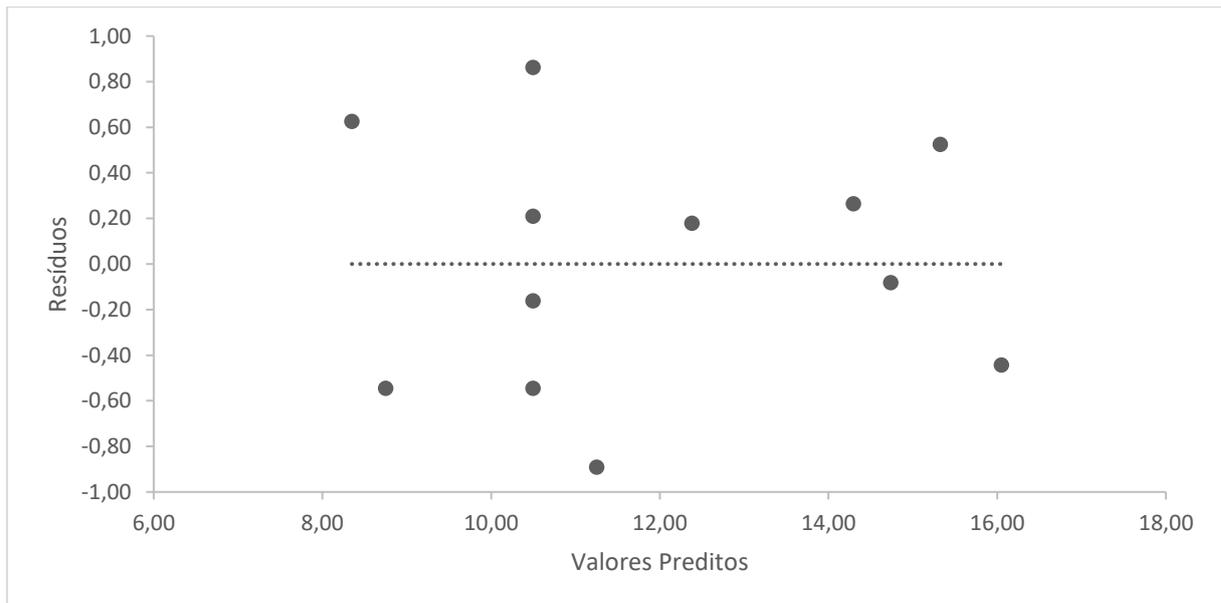
**Figura 7.** Gráfico com os valores observados versus valores preditos para o modelo quadrático.



O comportamento dos resíduos (Figura 8), ou seja, a diferença entre as respostas experimentais e as previstas, também é relevante na avaliação do modelo

de planejamento experimental. A Figura 9 apresenta o gráfico da distribuição dos valores dos resíduos em função dos valores preditos, onde é possível observar uma distribuição aleatória, o que contribui para a qualidade do modelo matemático proposto para o planejamento de misturas com pseudocomponentes.

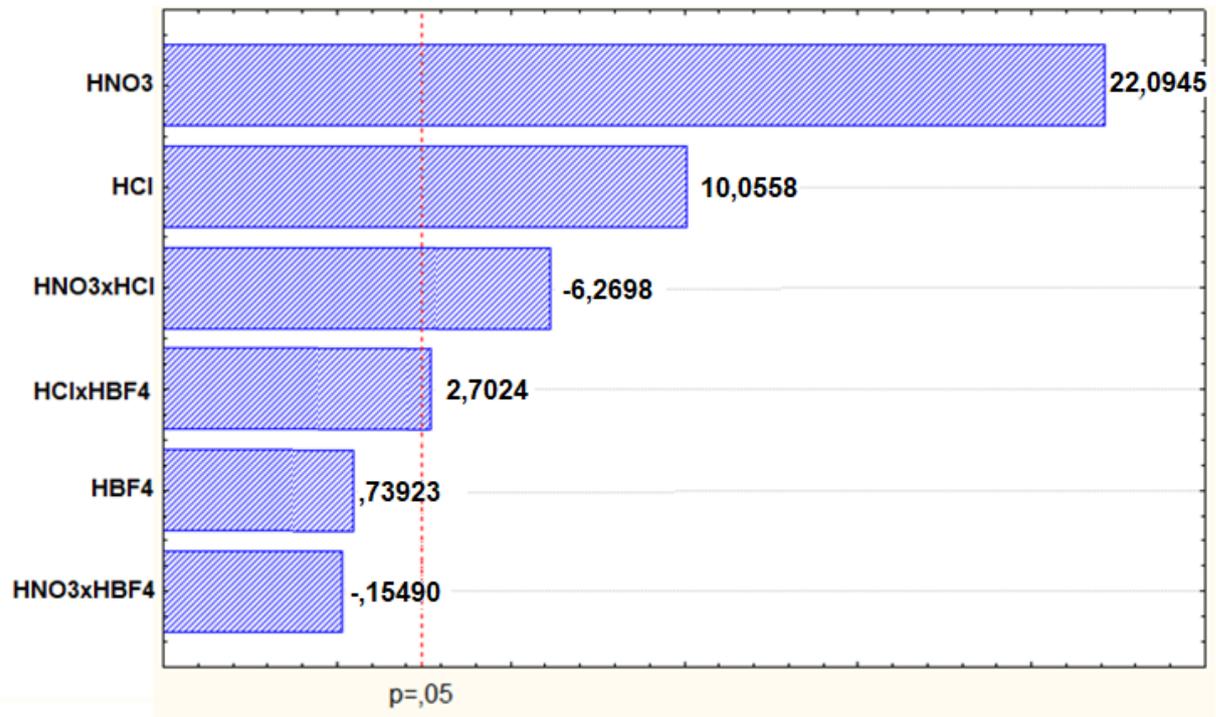
**Figura 8.** Gráfico com valores preditos versus resíduos.



Com o modelo proposto podemos então investigar condições otimizadas. A Equação 13 apresenta os coeficientes calculados, com os respectivos intervalos de confiança para um nível de confiança de 95%, para o modelo quadrático. Os coeficientes em negrito representam as variáveis significativas. Após a verificação dos modelos investigados e definição do modelo a ser utilizado, foram investigadas as variáveis que foram significativas. A partir do gráfico (Figura 9) de Pareto, é possível verificar que todas as variáveis significativas foram o  $\text{HNO}_3$ , o  $\text{HCl}$ , a interação entre o  $\text{HNO}_3$  e o  $\text{HCl}$  e a interação entre o  $\text{HCl}$  e o  $\text{HBF}_4$ .  $\text{HNO}_3$  é a variável mais significativa, seguida do  $\text{HCl}$ , pela interação desses e, finalmente, pela interação entre o  $\text{HCl}$  e o  $\text{HBF}_4$ .

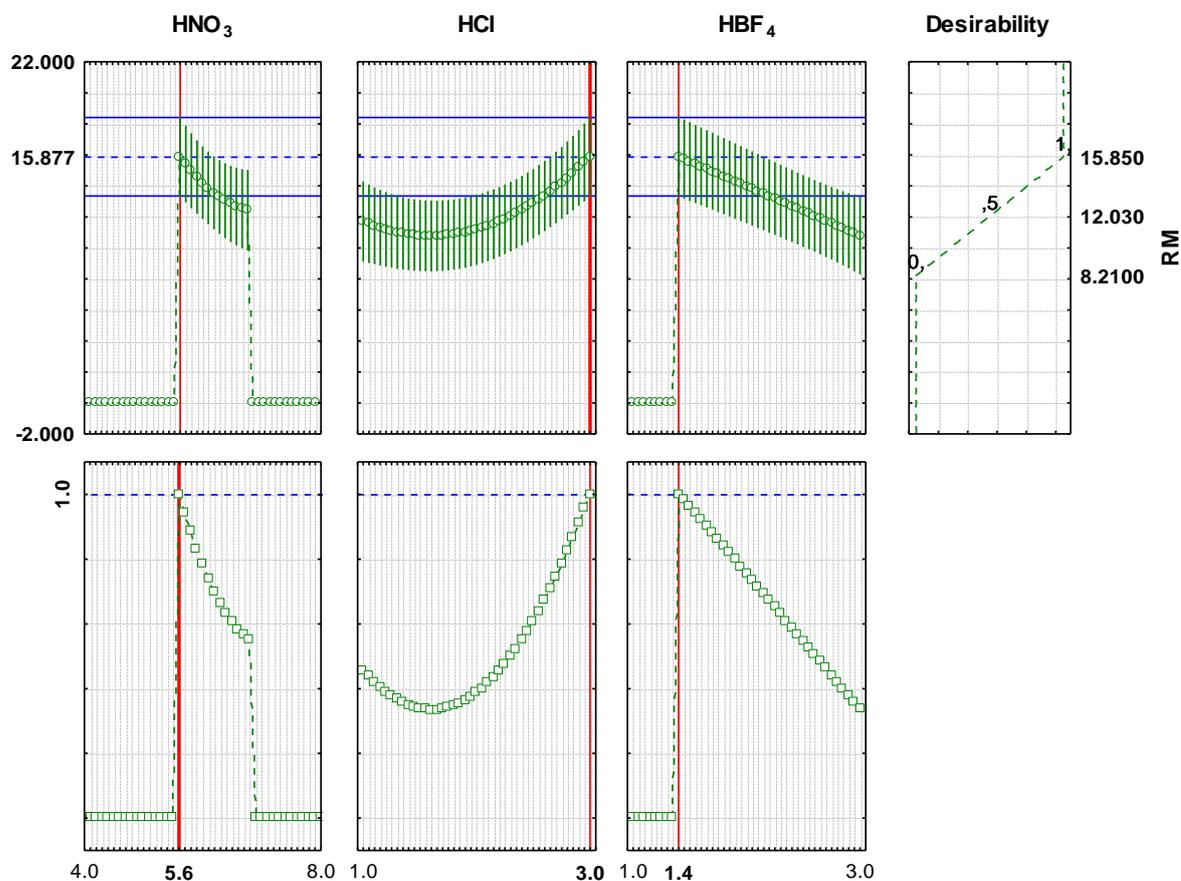
$$\text{RM} = 14,30 \pm 0,65 \mathbf{V HNO}_3 + 40,14 \pm 3,99 \mathbf{V HCl} + 2,95 \pm 3,9 \text{HBF}_4 - 44,68 \pm 7,13 \mathbf{V HNO}_3.\mathbf{HCl} - 1,10 \pm 7,13 \mathbf{V HNO}_3.\mathbf{HBF}_4 - 27,24 \pm 10,08 \mathbf{V HCl}.\mathbf{HBF}_4 \quad (13)$$

**Figura 9.** Gráfico de Pareto das variáveis investigadas em função da RM.

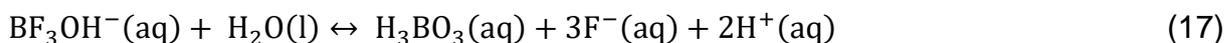
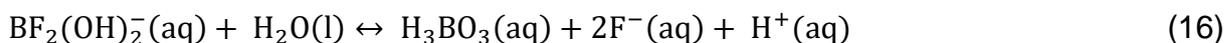
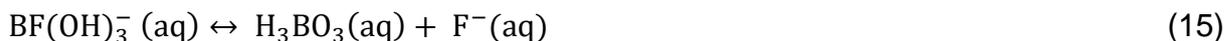


Para o estabelecimento da proporção ótima entre o volume dos ácidos, foi aplicada a função desejabilidade em função da RM. Os volumes ótimos para cada um dos ácidos são observados na linha vermelha tracejada (Figura 10), sendo esses valores os que geram resposta mais elevada para o sistema investigado. As condições ótimas encontradas são volume de 5,6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, volume de 3,0 mL de HCl concentrado e volume de 1,4 mL de HBF<sub>4</sub> concentrado.

**Figura 10.** Gráfico da função desejabilidade em função da RM indicando os volumes ótimos de cada um dos reagentes (variáveis) investigados.



A proporção ótima entre os componentes pode ser justificada pelas propriedades químicas de cada um dos ácidos contidos na mistura. O HNO<sub>3</sub> é um ácido que apresenta um elevado poder de oxidação. Por esta característica, esse ácido é capaz de destruir a fração da matriz que não é formada por silicatos e, desta forma, disponibilizar o analitos presente nessa fração da matriz. O HCl, pela presença de íons Cl<sup>-</sup>, apresenta um elevado potencial de complexação com alguns elementos, facilitando a disponibilização desses analitos (KRUG; ROCHA, 2019). O HBF<sub>4</sub> é responsável pelo fornecimento de íons F<sup>-</sup>, que posteriormente irá gerar a formação de HF, responsável pela solubilização dos silicatos. Os mecanismos de formação dos íons F<sup>-</sup>, do ácido fluorídrico e posterior solubilização dos silicatos são apresentados nas equações 14 a 20 (SANTOS *et al.*, 2020), abaixo:



O HF formado a partir do  $\text{HBF}_4$  irá solubilizar os silicatos, disponibilizando os analitos que estão retidos em seus retículos cristalinos, como os ETR, por exemplo. Ao comparar os resultados encontrados no presente estudo com outros estudos disponíveis na literatura, é possível verificar que o volume de  $\text{HBF}_4$  utilizado é superiorer. (GODDARD; BROWN, 2014; KRACHLER *et al.*, 2002; ZIMMERMANN *et al.*, 2020). Contudo, para determinação de ETR, é necessária a destruição completa dos silicatos, o que requer maior volume de  $\text{HBF}_4$  (ZIMMERMANN *et al.*, 2020).

## 7.4.2 Parâmetros de desempenho

### 7.4.2.1 Calibração/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade

Para a calibração do método, foram investigadas a calibração com padronização externa e padronização interna, sendo empregados In e Rh, ambos com concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , com os padrões internos adicionados de forma simultânea às soluções de calibração. Para a escolha da melhor estratégia de calibração, foram avaliadas a recuperação dos analitos, após adição de padrão, e a concordância entre as concentrações determinadas e certificadas por um CRM (Tabela 23). Os melhores resultados foram encontrados para padronização com In sendo esta necessária para todos os analitos, exceto Er, Tm e Yb. A necessidade de padronização interna está relacionada ao emprego de uma mistura de ácidos nítrico, clorídrico e tetrafluorbórico na decomposição das amostras, resultando em uma solução com características físicas diferente das soluções de calibração. Sendo assim, o padrão interno irá corrigir

um desvio instrumental ocasionado pela diferença na nebulização e transporte para o plasma da solução amostra (TANNER; BARANOV; BANDURA, 2002; THOMAS, 2013).

A faixa linear de trabalho foi estabelecida a partir de oito níveis de concentração foram utilizados para a curva de calibração: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,00; 10,00 e 20,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 23.** Parâmetros das equações de retaca das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho.

Analito	Coefficiente angular	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
<sup>45</sup> Sc	27690	0,05-20,00	0,9999
<sup>89</sup> Y	38305	1,00-20,00	0,9993
<sup>139</sup> La	35573	0,05-20,00	0,9998
<sup>140</sup> Ce	32167	0,01-20,00	0,9994
<sup>141</sup> Pr	41732	0,01-20,00	0,9994
<sup>142</sup> Nd	11240	0,01-20,00	0,9994
<sup>152</sup> Sm	11344	0,01-20,00	0,9994
<sup>153</sup> Eu	21949	0,01-20,00	0,9994
<sup>158</sup> Gd	9912	0,01-20,00	0,9994
<sup>159</sup> Tb	42210	0,01-20,00	0,9994
<sup>164</sup> Dy	12043	0,01-20,00	0,9998
<sup>165</sup> Ho	40368	0,01-20,00	0,9999
<sup>168</sup> Er	12348	0,01-20,00	0,9993
<sup>169</sup> Tm	46484	0,01-20,00	0,9994
<sup>174</sup> Yb	14658	0,01-20,00	0,9994
<sup>176</sup> Lu	1129	2,50-20,00	0,9995

As faixas de trabalho apresentadas na Tabela 23 indicam uma ampla faixa linear de trabalho, podendo chegar a três ordens de grandeza para a maioria dos analitos. Os limites inferiores para cada um dos analitos foram estabelecidos a partir dos limites de quantificação. Observando os coeficientes de determinação calculados para cada uma das equações de reta estabelecidos, é possível observar uma boa linearidade para todos os analitos investigados. Isso indica que o método proposto possibilita a determinação de ETR em diferentes faixas de concentração.

### 7.3.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para o método proposto foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC, sendo realizadas 15 leituras do branco de preparo. As concentrações de LD e LQ estão apresentadas na Tabela 24.

**Tabela 24.** Limites de detecção e quantificação encontrados para os analitos investigados.

Analito	LD (ng L <sup>-1</sup> )	LQ (ng L <sup>-1</sup> )	LQ (µg kg <sup>-1</sup> )
<sup>45</sup> Sc	9,93	33,1	8,28
<sup>89</sup> Y	0,26 <sup>a</sup>	0,85 <sup>a</sup>	0,21 <sup>a</sup>
<sup>139</sup> La	15,91	53,03	13,26
<sup>140</sup> Ce	2,44	8,13	2,03
<sup>141</sup> Pr	2,06	6,85	1,71
<sup>142</sup> Nd	1,31	4,36	1,09
<sup>152</sup> Sm	1,09	3,62	0,91
<sup>153</sup> Eu	0,76	2,52	0,63
<sup>158</sup> Gd	2,02	6,72	1,68
<sup>159</sup> Tb	0,35	1,16	0,29
<sup>164</sup> Dy	1,66	5,53	1,38
<sup>165</sup> Ho	0,42	1,39	0,35
<sup>168</sup> Er	1,23	4,1	1,03
<sup>169</sup> Tm	0,13	0,44	0,11
<sup>174</sup> Yb	0,8	2,68	0,67
<sup>176</sup> Lu	0,72 <sup>a</sup>	2,40 <sup>a</sup>	0,60 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> concentrações em µg L<sup>-1</sup> e µg g<sup>-1</sup>.

Os limites encontrados para o método proposto indicam que este apresenta uma boa sensibilidade para determinação de ETR em sedimento estuarino e sedimento marinho. Comparando os limites estabelecidos com trabalhos disponíveis na literatura que realizaram estudos de determinação de ETR na mesma matriz, é possível verificar que os limites estão muito inferiores às concentrações dos analitos, indicando que o procedimento de preparo de amostras é aplicável (DE SÁ PAYE *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2022; TROMMETTER; DUMOULIN; BILLON, 2020).

### 7.3.2.3 Veracidade

A Veracidade do método proposto foi avaliada a partir de ensaios de adição e recuperação e da análise de CRM. Para a recuperação, foram realizadas adições em amostras de sedimento marinho em dois níveis de concentração para todos os analitos:  $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,25 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e  $10,00 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ). O CRM empregado na avaliação da Veracidade foi o BCR 667, de sedimento estuarino (Institute for Reference Materials and Measurements, UE).

A dissolução completa da matriz de sedimento marinho, para determinação dos ETR por ICP-MS e utilizando a mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HBF}_4$  foi verificada utilizando teste de recuperação ( $n=3$ ), em dois níveis de concentração ( $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). As recuperações observadas (Tabela 25) foram no intervalo de 74 a 111% para o nível inferior e 90 a 114 % para o nível superior de concentração. O intervalo ótimo de recuperação, segundo AOAC (2016), para as concentrações adicionadas é de 80-110%. A recuperação abaixo do recomendado foi observada apenas para o Sc, podendo ser associada à perda por precipitação com o excesso de íons fluoreto (WANG; GU; WANG, 2022). Recuperações ligeiramente superiores foram observadas para Er, Tm e Yb, que pode estar atrelada à interferências espectrais entre os óxidos de terras raras (WYSOCKA, 2021). Após a obtenção das condições ótimas para a decomposição das amostras de sedimento marinho, o método proposto foi verificado a partir dos parâmetros de desempenho.

**Tabela 25.** Concentrações determinadas e certificadas e recuperação de analitos em amostra de sedimento marinho utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto (n=6).

Analito	BCR 667			Recuperação <sup>c</sup> (%)
	Determinado (mg kg <sup>-1</sup> )	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Concordância (%) <sup>b</sup>	
<sup>45</sup> Sc	25,0±7,5	13,7±0,7	182	74-90
<sup>89</sup> Y <sup>a</sup>	20±2	16-25	95	81-90
<sup>139</sup> La	29,9±2,2	27,8±1,0	108	83-106
<sup>140</sup> Ce	61,4±4,8	56,7±2,5	108	94-103
<sup>141</sup> Pr	6,9±0,6	6,1±0,5	113	94-103
<sup>142</sup> Nd	27,2±1,3	25,0±1,4	109	95-97
<sup>152</sup> Sm	4,7±0,4	4,7±0,2	100	94-100
<sup>153</sup> Eu	0,97±0,10	1,00±0,05	97	98-102
<sup>158</sup> Gd	4,71±0,23	4,41±0,12	107	94-101
<sup>159</sup> Tb	0,635±0,067	0,682±0,017	93	98-101
<sup>164</sup> Dy	3,97±0,48	4,01±0,14	99	94-99
<sup>165</sup> Ho	0,73±0,09	0,80±0,06	91	96-99
<sup>168</sup> Er	2,21±0,24	2,35±0,15	94	109-111
<sup>169</sup> Tm	0,339±0,036	0,326±0,025	104	110-112
<sup>174</sup> Yb	2,13±0,21	2,20±0,09	97	111-114
<sup>176</sup> Lu	0,280±0,039	0,325±0,025	86	91-97

<sup>a</sup> concentração informada; <sup>b</sup> concordância entre as concentrações determinadas e certificadas; <sup>c</sup> recuperações determinadas a partir de adição de analito na amostra.

Foram observadas boas concordâncias entre as concentrações determinadas e as concentrações certificadas do CRM para todos os analitos, exceto Sc (Tabela 25). Para Y, o certificado do CRM apresenta apenas valores informados na faixa de 16 a 25 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que a concentração determinada se encontra dentro desta faixa. As concordâncias entre as concentrações determinadas e certificadas foram avaliadas estatisticamente de acordo com teste proposto pelo Institute for Reference Materials and Measurements (IRRM) (LINSINGER, 2010), onde não foram observadas diferenças significativas entre as médias para nenhum dos analitos, exceto Sc. O aumento de concentração observado para o <sup>45</sup>Sc pode ser atribuído a interferências espectrais que ocorrem a partir da formação de compostos poliatômicos no plasma, tais como <sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> e <sup>29</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>+</sup>. Essas espécies apresentam a mesma razão massa/carga do analito, contribuindo para o acréscimo do sinal analítico e, conseqüentemente, da concentração (TROMMETTER; DUMOULIN; BILLON, 2020).

Para fins comparativos, foi realizada a decomposição do CRM BCR 667 de acordo com a norma US EPA 3052 (US EPA, 1996). Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 26, o método proposto apresentou boa concordância com as concentrações certificadas pelo CRM para todos os analitos,

exceto Sc. Já a decomposição empregando a norma US EPA 3052 não apresentou boa concordância para Er, Yb e Sc. O Sc apresentou concentrações inferiores quando comparadas às determinadas utilizando  $\text{HBF}_4$  (método proposto), porém muito superiores aos valores certificados. Isso pode estar relacionado à presença de interferências espectrais, como ocorrido na determinação desse elemento nas amostras preparadas a partir do método proposto. A diminuição na concentração de Er e Yb observadas nas amostras preparadas de acordo com o método EPA 3052 pode ser relacionada à formação de fluoretos estáveis com excesso de HF necessário para a decomposição das amostras.

**Tabela 26.** Concentrações determinadas dos analitos empregando método EPA 3052 e o método proposto no presente estudo (n=6).

Analito	EPA 3052	Método proposto
	Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
$^{45}\text{Sc}$	26,8±2,9	25,0±7,5
$^{89}\text{Y}$	17±1	20±2
$^{139}\text{La}$	28,9±0,8	29,9±2,2
$^{140}\text{Ce}$	58,1±1,6	61,4±4,8
$^{141}\text{Pr}$	6,7±0,2	6,9±0,6
$^{142}\text{Nd}$	25,5±1,0	27,2±1,3
$^{152}\text{Sm}$	5,2±0,2	4,7±0,4
$^{153}\text{Eu}$	1,11±0,04	0,97±0,10
$^{158}\text{Gd}$	5,32±0,21	4,71±0,23
$^{159}\text{Tb}$	0,756±0,040	0,635±0,067
$^{164}\text{Dy}$	3,69±0,19	3,97±0,48
$^{165}\text{Ho}$	0,70±0,03	0,73±0,09
$^{168}\text{Er}$	1,78±0,10	2,21±0,24
$^{169}\text{Tm}$	0,316±0,010	0,339±0,036
$^{174}\text{Yb}$	1,50±0,01	2,13±0,21
$^{176}\text{Lu}$	0,056±0,050	0,280±0,039

Tendo em vista que a formação de  $\text{HBF}_4$  é favorecida com a redução da temperatura, a adição deste ácido no lugar do HF torna-se viável, pois o aumento da temperatura deslocará o equilíbrio no sentido inverso, favorecendo a formação de HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . O HF tenderá a atacar o silicato da matriz e o  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , tende a neutralizar o excesso de HF evitando formação de fluoretos insolúveis, em virtude da maior afinidade dos íons fluoretos aos íons de boro (KRACHLER *et al.*, 2002; ZIMMERMANN *et al.*, 2020).

Desta forma, o método proposto se apresenta como uma alternativa viável e mais eficaz para o preparo de amostras de sedimento estuarino e sedimento marinho e posterior determinação de ETR.

#### 7.3.2.4 Precisão

A precisão do método proposto foi avaliada a partir da repetibilidade, onde foram determinadas as concentrações dos analitos investigados em seis amostras distintas, sendo calculados os desvios padrão relativos (RSD %) para este grupo de amostras.

Os critérios de aceitação dos RSD para a faixa de concentração avaliada deve ser <11% (AOAC, 2016). Observando os dados da Tabela 27 e considerando que as amostras utilizadas para a verificação da precisão foram de CRM BCR 667 (concentrações certificadas disponíveis na Tabela 25), pode-se afirmar que, com exceção do Sc, todos os analitos investigados neste estudo apresentaram uma boa precisão. A baixa precisão do Sc, Ho e Lu, visualizada pela repetibilidade, pode estar associada a influência das interferências não espectrais em decorrência da geração, modificação e extração de íons no plasma, transferências de íons para o analisador de massa ou ainda efeitos de carga espacial (THOMAS, 2013). Essa baixa precisão também pode ser relacionada a presença de interferências espectrais, pela formação de íons poliatômicos de mesma razão massa carga dos íons de interesse, como, por exemplo,  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  ( $^{45}\text{Sc}$ ),  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  ( $^{165}\text{Ho}$ ),  $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$  e  $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$  ( $^{176}\text{Lu}$ ) (WYSOCKA, 2021).

**Tabela 27.** Desvios padrão relativos (RSD%) calculados para a avaliação da Veracidade (n=6).

<b>Analito</b>	<b>RSD (%)</b>
<sup>45</sup> Sc	30
<sup>89</sup> Y	7
<sup>139</sup> La	7
<sup>140</sup> Ce	7
<sup>141</sup> Pr	8
<sup>142</sup> Nd	5
<sup>152</sup> Sm	9
<sup>153</sup> Eu	10
<sup>158</sup> Gd	5
<sup>159</sup> Tb	11
<sup>164</sup> Dy	11
<sup>165</sup> Ho	13
<sup>168</sup> Er	11
<sup>169</sup> Tm	11
<sup>174</sup> Yb	10
<sup>176</sup> Lu	14

## 7.5 Conclusão

O planejamento multivariado de misturas aplicado na otimização do preparo de amostras de sedimento estuarino e sedimento marinho foi eficaz para a determinação da proporção ótima entre componentes da mistura ácida. Da mesma forma, a utilização do HBF<sub>4</sub> é uma alternativa viável para a substituição do HF na decomposição de sedimentos ricos em silicatos, sendo um ácido com menor toxicidade. O método de preparo de amostras proposto neste estudo apresentou bons resultados na determinação de ETR, exceto Sc, presentes em sedimentos estuarinos e marinhos, tendo boa Veracidade e precisão, apresentando resultados melhores quando comparado a métodos de preparo de amostras presentes na literatura.

## **8. ESTUDOS PRELIMINARES DO EMPREGO DE SÍNTESE MECANOQUÍMICA NO PREPARO DE AMOSTRAS RICAS EM SILICATOS**

### **8.1 Introdução**

Métodos de preparo de amostras que preconizam a utilização de ácidos diluídos ou ácidos de menor toxicidade estão cada vez mais presentes em trabalhos disponíveis na literatura. Contudo, quando o objetivo do trabalho prevê a determinação total de alguns analitos, tais como os ETR, presentes em matrizes ricas em silicatos, tais como sedimentos argilosos, a utilização de ácido fluorídrico ainda se faz necessária.

Dentre as alternativas à utilização desse ácido no preparo de amostras, a síntese mecanoquímica surge como uma opção atrativa. Os esforços mecânicos gerados durante o processo de moagem, com a energia envolvida no sistema, provocam deformações nas estruturas cristalinas, favorecendo a ocorrência de reações não convencionais e formação de compostos de mais fácil solubilização (DIAMANTINO, 2016; MALKIN, 2012; SANTOS, 2016).

Dessa forma, este capítulo teve como objetivo a investigação de um método de preparo de amostras empregando mecanoquímica na formação de compostos mais solúveis para posterior extração e determinação de ETR por ICP-MS.

### **8.2 Objetivos específicos**

Para que o objetivo geral deste capítulo seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser observados:

- Investigar o efeito de diferentes tempos de moagem (15 a 90 min) na disponibilização dos analitos;
- Investigar o emprego de  $H_3BO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaF e  $Li_2B_4O_7$  como modificadores químicos durante o processo de moagem;

- Determinar elementos terras raras por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado;
- Estabelecer parâmetros de desempenho para verificar o método proposto;
- Realiza a caracterização química das amostras após processo mecanoquímico para verificar alterações estruturais e mineralógicas.

### **8.3 Procedimento experimental**

#### **8.3.1 Instrumentação**

O processo mecanoquímico foi efetuado empregando moinho de bolas, com câmara fechada em aço inox, e moinho de discos vibratórios, com câmara e discos de aço inox. A decomposição das amostras foi realizada com aquecimento assistido por radiação micro-ondas, modelo Multiwave GO. Os analitos foram determinados por ICP-MS. As condições instrumentais e os isótopos determinados estão apresentados na Tabela 28. Célula de colisão foi utilizada para a correção de interferências espectrais.

**Tabela 28.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos analitos por ICP-MS.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência aplicada de radiofrequência (W)	1450
Vazão do gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	1,20
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,2
Replicatas	3
	<sup>45</sup> Sc
	<sup>89</sup> Y
	<sup>139</sup> La
	<sup>140</sup> Ce
	<sup>141</sup> Pr
	<sup>146</sup> Nd
	<sup>151</sup> Eu
	<sup>152</sup> Sm
Isótopos	<sup>159</sup> Tb
	<sup>160</sup> Gd
	<sup>162</sup> Dy
	<sup>165</sup> Ho
	<sup>168</sup> Er
	<sup>169</sup> Tm
	<sup>174</sup> Yb
	<sup>175</sup> Lu
	<sup>115</sup> In (padrão interno, 5,0 µg L <sup>-1</sup> )

### 8.3.2 Moagem das amostras

Para o estudo do processo mecanoquímico foi utilizado uma amostra de solo de agricultura com fração granulométrica inferior a 1,0 mm. A amostra foi previamente seca em estufa a 60 °C por 72 h e armazenada em local adequado. A amostra utilizada no estudo tem composição argilo-arenosa, com fração arenosa superior a 60 % m m<sup>-1</sup>.

A moagem das amostras foi realizada em dois modos de moagem. Na primeira rodada, foi utilizado um moinho de bolas com câmara fechada em aço inox. Esse modelo de moinho possui rotação constante não programável, que gera 617 impactos por minuto. Nessa rodada de moagem, as variáveis investigadas foram o tempo de

moagem e a presença de modificadores químicos durante a moagem. Os tempos que foram investigados foram 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min. Os modificadores químicos avaliados foram  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ambos na proporção de 1:2 e 1:4 m m<sup>-1</sup> (amostra:modificador). Também foi realizada moagem na amostra pura. A massa de amostra utilizada na moagem foi de 12,0 g, sendo retiradas alíquotas de 2,0 g a cada intervalo de 15 min.

A partir da avaliação das concentrações dos ETR determinados por ICP-MS nas amostras obtidas na primeira etapa de moagem, uma segunda rodada foi realizada empregando moinho de discos vibratórios, com câmara em aço inox. O moinho foi programado com uma rotação de 1000 rotações por minuto. Os tempos de moagem investigados foram de 15 e 60 min. Os modificadores químicos avaliados foram  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaF e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , nas proporções 1:2 e 1:4 m m<sup>-1</sup> (amostra:modificador). A massa de amostra utilizada na moagem foi de 12,0 g. Após 15 min, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 3,0 g.

Para a escolha dos modificadores químicos investigados, foram considerados os reagentes utilizados como fundentes empregados em preparo de amostras ricas em silicatos (KRUG; ROCHA, 2019). O  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , embora não seja um fundente, foi escolhido por conta do ânion borato, que é comumente utilizado para tal propósito e pelo fato do cátion ser o  $\text{H}^+$ , íon que não gerar interferências no plasma.

### 8.3.3 Decomposição das amostras

Para a avaliação do processo mecanoquímico no preparo de amostras e na disponibilização dos analitos, foi realizada a decomposição ácida das amostras com aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Dois métodos de decomposição foram investigados. No primeiro, a massa de amostra utilizada foi de 0,100 g, pesada diretamente nos frascos reacionais do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  10,0 mol L<sup>-1</sup>, 2,0 mL de HCl concentrado e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v v<sup>-1</sup>. As amostras foram deixadas em pré-decomposição por 20 min e, em seguida, os frascos foram posicionados na cavidade do forno de micro-ondas para aquecimento. O segundo procedimento de decomposição utilizado foi realizado de

acordo com o método EPA 3051A (US EPA, 2007). Uma massa de 0,100 g foi pesada diretamente nos frascos do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 6,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2,0 mL de HCl concentrado. Após 20 min de pré-decomposição, os frascos foram fechados e posicionados na cavidade do forno de micro-ondas. Ambos os métodos empregados utilizaram o forno de micro-ondas modelo Multiwave GO (Anton Paar). O programa de aquecimento empregado nas decomposições está apresentado na Tabela 29.

**Tabela 29.** Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)
1	100	5	5
2	180	5	20
3	resfriamento	-	20

Após resfriamento, as amostras foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno, avolumadas para 25,0 mL e armazenadas sob refrigeração para posterior determinação dos analitos.

Para fins de comparação, foi realizada a decomposição total da amostra empregada no estudo, sem a realização do processo mecanoquímico, segundo o método EPA 3052 adaptado (US EPA, 1996). Uma massa de 0,100 g de amostra foi pesada diretamente nos frascos reacionais do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 3,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 2,0 mL de HCl concentrado e 1,0 mL de HF concentrado. Após 30 min de pré-decomposição, foram adicionados 5,0 mL de solução saturada de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Os frascos foram fechados e o programa de aquecimento foi aplicado (Tabela 29).

### 8.3.4 Caracterização das amostras

A caracterização química das amostras foi realizada utilizando a técnica de FTIR. A faixa espectral utilizada foi de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e com resolução de 16 varreduras. A interface de amostragem empregada foi o módulo ATR. A caracterização mineralógica das amostras foi realizada por DRX. A faixa de varredura empregada foi 2θ de 10° a

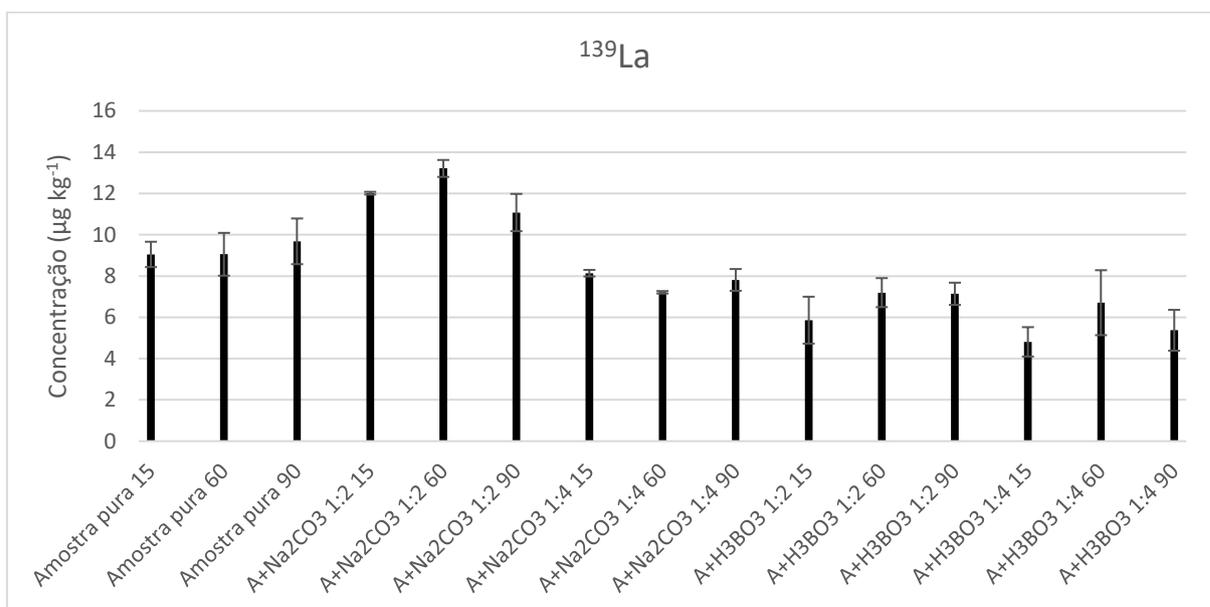
100°, com passo de varredura de 0,02°.

## 8.4 Resultados e discussão

### 8.4.1 Determinação dos ETR nas amostras após mecanoquímica

Para a avaliação da eficiência da mecanoquímica no preparo de amostras, foi realizada a decomposição das amostras após a moagem de alta eficiência. Das amostras obtidas na primeira rodada de decomposição, foram decompostas as amostras com tempo de moagem de 15, 60 e 90 min. Foram determinadas as concentrações dos ETR. Para a decomposição dessas amostras, foi utilizado método de decomposição utilizando a mistura contendo HNO<sub>3</sub> diluído. A Figura 11 apresenta as frações de massa de <sup>139</sup>La nas amostras nos diferentes tempos de moagem e com os diferentes modificadores químicos investigados. O comportamento observado para o lantânio foi semelhante ao observado para os demais analitos.

**Figura 11.** Frações de massa determinadas (mg kg<sup>-1</sup>) para o <sup>139</sup>La nas amostras após a síntese mecanoquímica.



\*Os números 15, 60 e 90 representam os tempos de moagem de 15 min, 60 min e 90 min, respectivamente. A identificação 1:2 e 1:4 indicam a proporção, em massa, amostra:modificador químico.

A partir dos resultados das frações de massa dos analitos nas amostras após a

primeira rodada de decomposição, foi possível estabelecer alguns critérios para a continuidade do estudo de mecanoquímica. A primeira informação retirada foi que o tempo de moagem de 60 min já foi suficiente para a disponibilização dos analitos, uma vez que as concentrações mais elevadas foram observadas nesse tempo. A segunda informação relevante observada é que a presença do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como modificador químico na proporção 1:2 aumentou as concentrações dos analitos. Por fim, a utilização do  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como modificador químico não trouxe resultados conclusivos para o estudo realizado. Dessa forma, na segunda rodada de moagem, esse composto foi substituído por outros possíveis modificadores.

Para comparação dos resultados encontrados com um método disponível na literatura, a amostra foi decomposta de acordo com o método EPA 3052, que preconiza o emprego de HF (US EPA, 1996). As concentrações determinadas utilizando ácido fluorídrico se apresentaram superiores em relação às amostras decompostas utilizando a mistura contendo  $\text{HNO}_3$  diluído após síntese mecanoquímica, na ordem de até cinco vezes para alguns analitos. Isso indicou que, embora o processo mecanoquímico tenha aumentado a concentração determinada dos ETR, essa não foi suficiente para a disponibilização total dos analitos presentes na amostra. Desse modo, novos estudos foram realizados buscando contornar as dificuldades encontradas.

Na segunda rodada de moagem, foram avaliados outros modificadores químicos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaF e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Considerando que o moinho de discos vibratórios, utilizado nessa segunda rodada, apresenta uma energia superior quando comparado ao moinho de bolas, e, a partir dos dados observados na rodada de moagem anterior, o tempo de máximo moagem foi de 60 min, sendo retirada uma alíquota de amostra com 15 min de moagem.

As amostras sintetizadas na segunda rodada de moagem foram decompostas segundo o método EPA 3051A, que preconiza o emprego de  $\text{HNO}_3$  concentrado, podendo este ser combinado com outros ácidos (US EPA, 2007). Também foi realizada a decomposição total das amostras utilizando HF, segundo método EPA 3052 (US EPA, 1996).

As concentrações dos ETR nas amostras apresentaram perfis diferentes para os analitos determinados. Isso pode ter ocorrido pois, embora as propriedades químicas

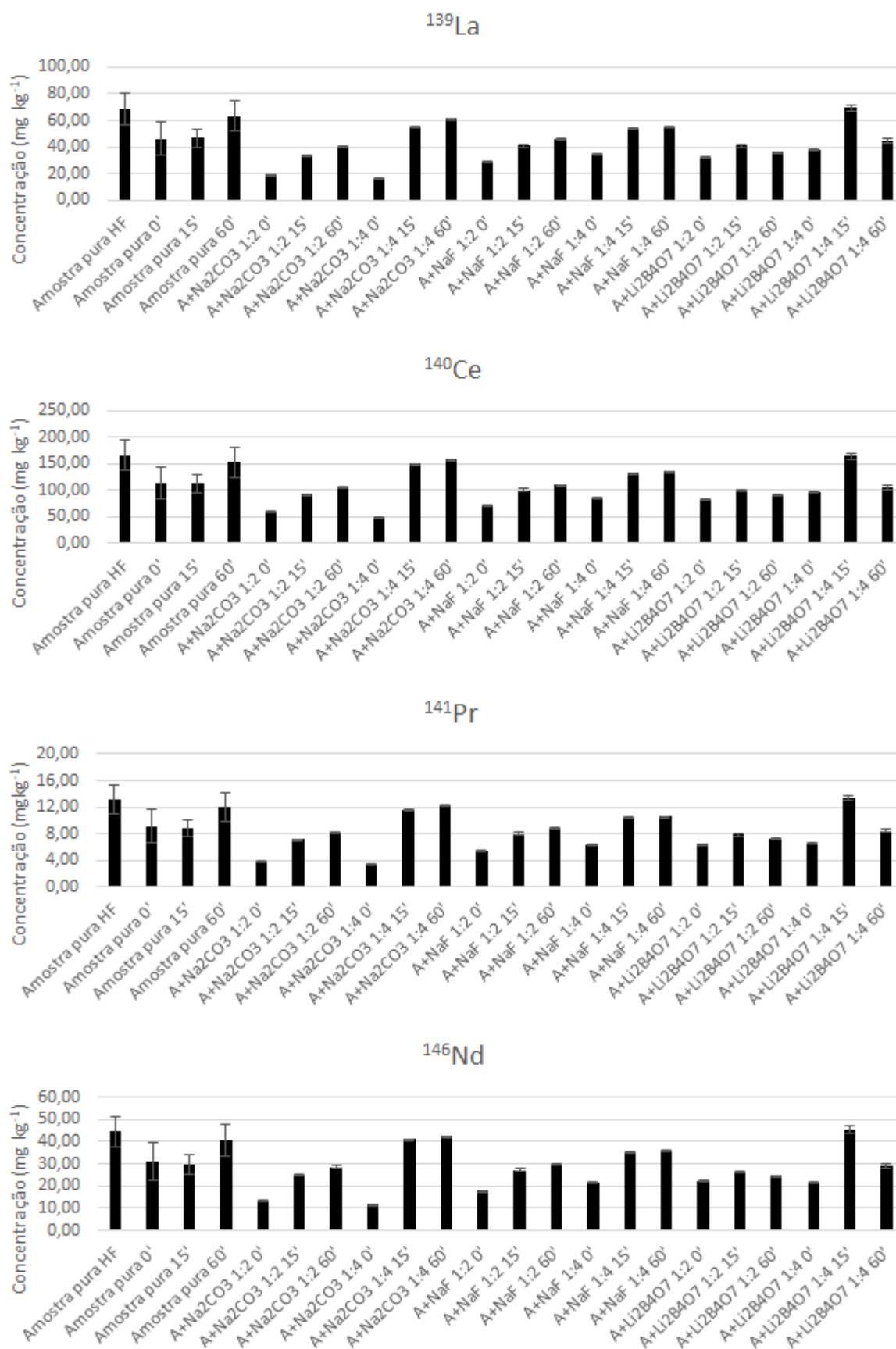
dos ETR sejam muito parecidas, esses elementos podem ser divididos em três grupos: as terras raras leves (La-Nd), terras raras intermediárias (Sm-Tb) e terras raras pesadas (Dy-Lu, Sc e Y) (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; SOUSA, 2020).

Para os ETR leves (Figura 12), é possível verificar um aumento na fração de massa dos analitos com o aumento no tempo de moagem. Para a amostra sem a presença de modificadores químicos, apenas a moagem já foi suficiente para obter frações de massa muito próximas das concentrações encontradas quando foi realizada a decomposição total utilizando HF. Isso pode ser explicado por características estruturais dos minerais constituintes do ETR. Esses elementos encontram-se ligados de forma adjacente ao retículo cristalino dos silicatos. Dessa forma, a moagem de alta eficiência sem a presença de modificadores químicos já foi suficiente para a geração de compostos mais facilmente solubilizados, resultando na disponibilização dos ETR sem a necessidade de utilização de HF.

Comportamento semelhante é observado quando modificadores químicos são utilizados no preparo das amostras. Conforme o tempo de moagem foi aumentado, verificou-se um aumento nas frações de massa dos analitos. Esse aumento nas concentrações na presença dos modificadores químicos pode também estar relacionado à disposição dos ETR no retículo cristalino dos silicatos. Contudo, as concentrações dos ETR leves com a presença de modificadores químicos não alcançaram as concentrações encontradas quando o HF foi utilizado na decomposição das amostras, exceto quando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi utilizado na proporção 1:4 e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  na proporção de 1:4 com tempo de moagem de 15 min. Contudo, esse último reagente apresentou um comportamento diferente das demais amostras. Observando os espectros de FTIR (Figura 16-g), observa-se alterações nos espectros, indicando alterações na estrutura química que justifica esse comportamento anômalo.

---

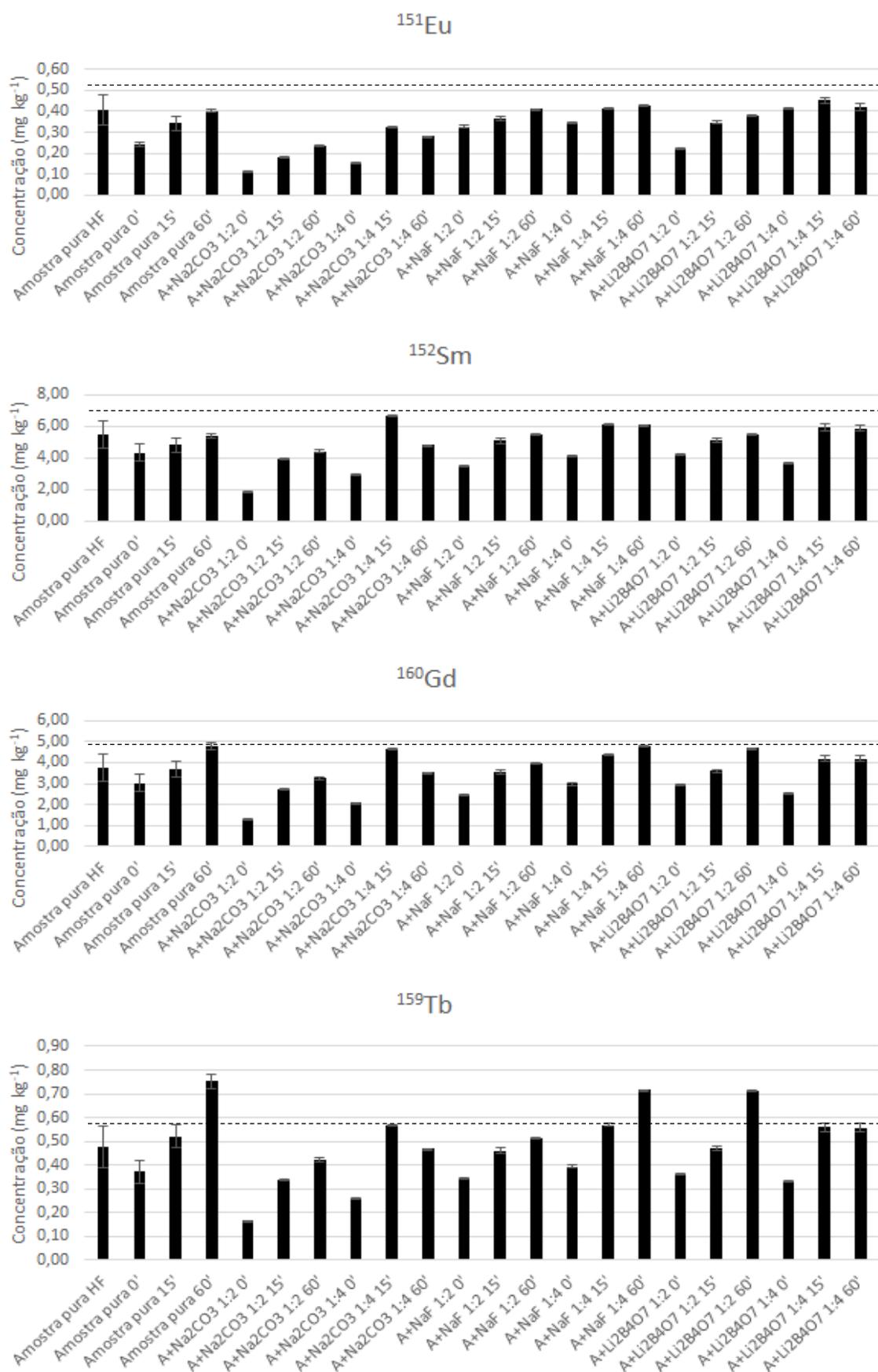
**Figura 12.** Frações de massa dos ETR leves após síntese mecanoquímica.



Para os ETR intermediários, também foram observados aumento nas concentrações de acordo com o aumento no tempo de moagem, como pode ser observado nos gráficos apresentados na Figura 13. Para a amostra pura, após um tempo de 60 min de moagem, são observadas frações de massa próximas às determinadas quando a amostra foi decomposta empregando HF, demonstrando a eficiência do processo de moagem na disponibilização dos ETR. Um aumento anômalo na concentração do  $^{159}\text{Tb}$  é observada na amostra pura após tempo de moagem de 60 min. Esse aumento na concentração pode ser relacionado com interferências poliatômicas do íon  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$  (WYSOCKA, 2021).

Para as amostras moídas por 60 min na presença dos modificadores químicos foram observadas concentrações próximas às determinadas quando a amostra foi decomposta empregando HF. Para o  $^{159}\text{Tb}$ , são observadas concentrações superiores, após moagem, à amostra pura decomposta com HF. Isso pode ter ocorrido devido as interferências espectrais, como discutido anteriormente (TROMMETTER; DUMOULIN; BILLON, 2020; WYSOCKA, 2021). Como as interferências espectrais ocorrem entre os próprios ETR, é justificável que a presença de interferentes aumente com o aumento no tempo de moagem, uma vez que o processo mecanoquímico facilitará a disponibilização desses elementos.

**Figura 13.** Frações de massa dos ETR intermediários após síntese mecanoquímica.



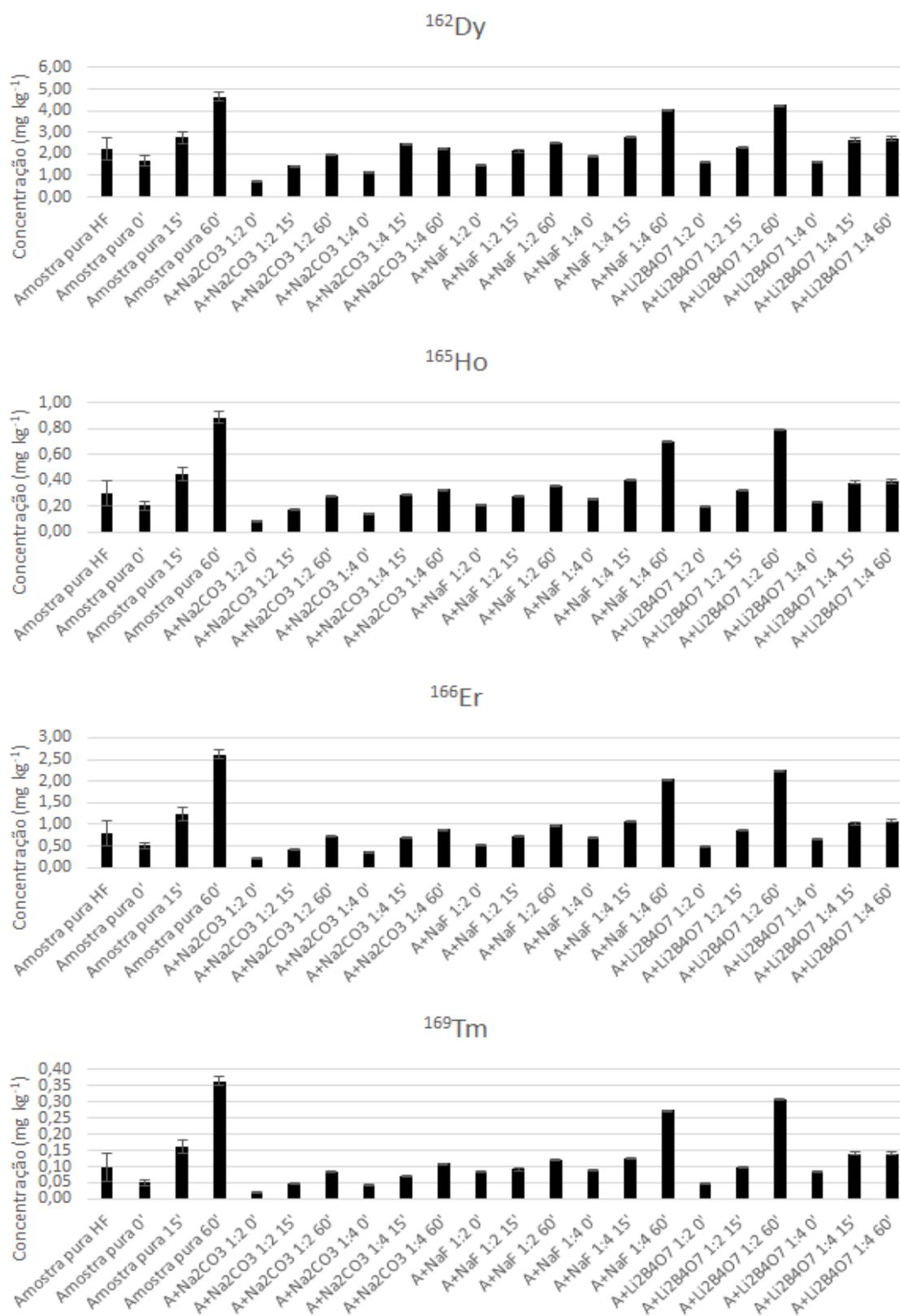
Para os ETR pesados, assim como os demais, são observados aumento nas concentrações com o aumento no tempo de moagem (Figura 14). Contudo, diferente dos ETR leves e intermediários, as frações de massa dos ETR pesados após moagem são superiores à amostra decomposta com HF. Essa classe de terras raras é muito suscetível a interferências espectrais ocasionadas pelas terras raras das demais classes (TROMMETTER; DUMOULIN; BILLON, 2020; WYSOCKA, 2021). Considerando que, como demonstrado anteriormente, o aumento no tempo de moagem ocasionou um aumento na fração de massa dos ETR leves e intermediários, aumentando a presença de íons interferentes. A presença de modificadores químicos reduz o efeito das interferências, sendo observadas frações de massa concordantes entre as amostras decompostas com HF e as amostras preparadas utilizando mecanoquímica com 60 min de moagem. Isso pode indicar que os compostos formados a partir da mecanoquímica reduzem o efeito das interferências espectrais sobre os ETR pesados.

Para  $^{45}\text{Sc}$ , são observados aumento nas concentrações com o aumento no tempo de moagem para a amostra pura. Porém, essas concentrações não alcançaram a encontrada quando HF foi utilizado no preparo da amostra. Para as amostras que foram preparadas utilizando modificadores químicos, as frações de massa seguiram um comportamento aleatório. Esse comportamento pode ter ocorrido pela formação de compostos poliatômicos no plasma, tais como  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  e  $^7\text{Li}^{38}\text{Ar}^+$ , que possuem a mesma razão massa/carga do analito de interesse (TROMMETTER; DUMOULIN; BILLON, 2020; WYSOCKA, 2021).

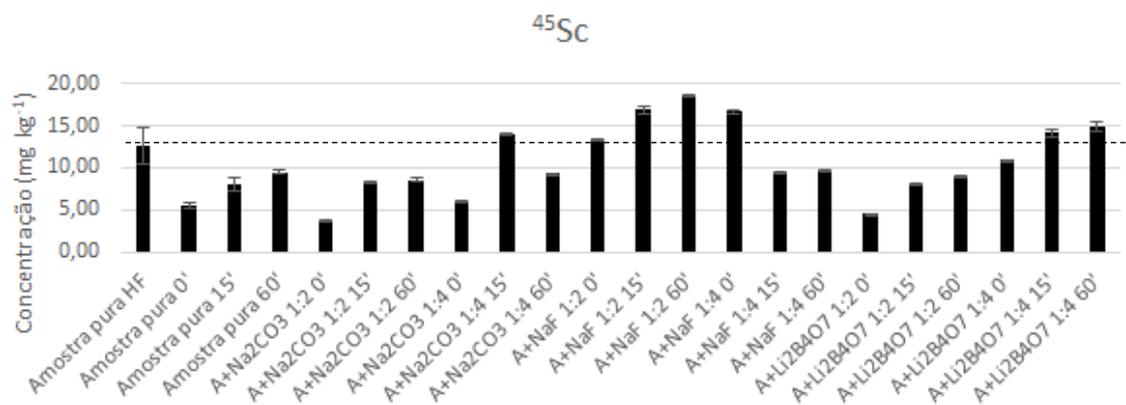
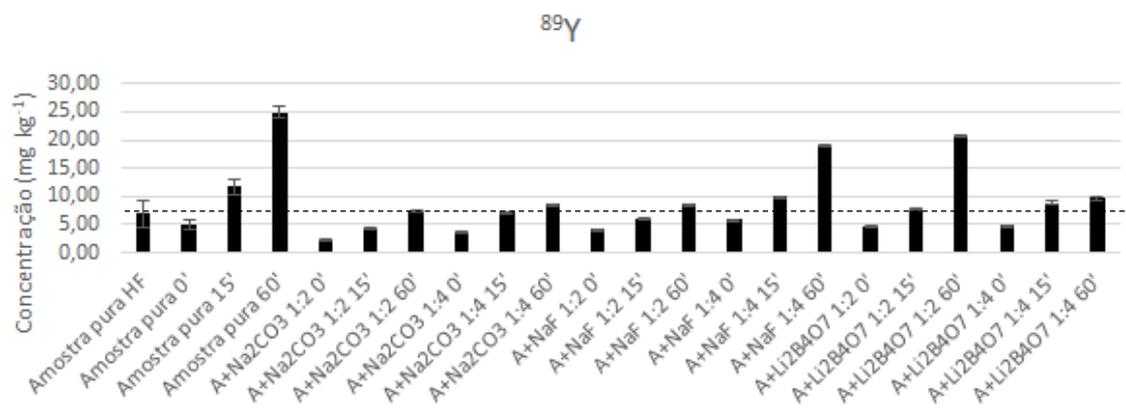
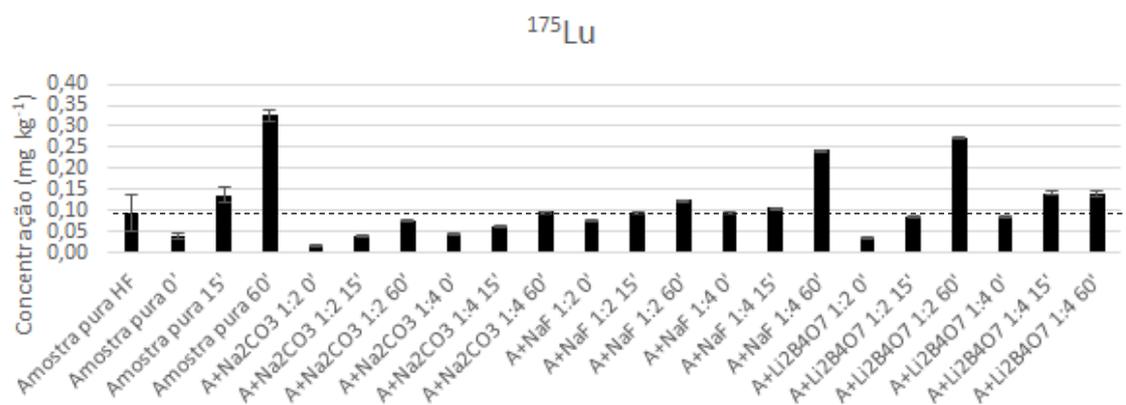
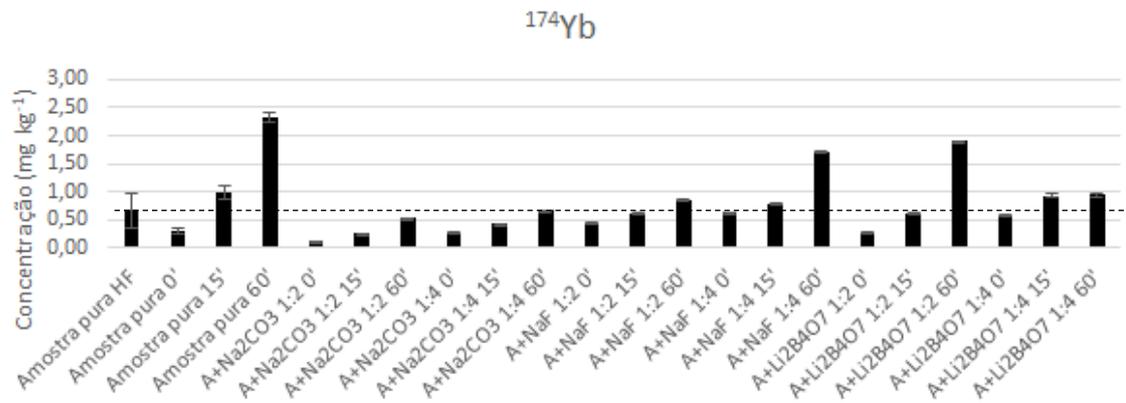
Os resultados encontrados neste estudo indicam que um tempo de moagem de 60 minutos são suficientes para a disponibilização de ETR, com frações em massa próximas as determinadas quando HF é empregado na decomposição das amostras. Esses resultados foram observados tanto para amostra pura quanto para amostras na presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , utilizado como modificador químico na proporção 1:4 (amostra:modificador).

---

**Figura 14.** Frações de massa dos ETR pesados após síntese mecanoquímica.



Continuação



## 8.4.2 Parâmetros de desempenho

### 8.4.2.1 Linearidade/Faixa de trabalho/Sensibilidade

Duas estratégias de calibração do método foram investigadas, uma utilizando padronização externa, com as soluções padrão preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> 2% v/v e a outra utilizando padronização interna, utilizando In, com concentração de 5,0 µg L<sup>-1</sup>, como padrão interno. Os níveis de concentração das soluções analíticas foram: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 µg L<sup>-1</sup>. Verificou-se que os melhores resultados foram alcançados com a utilização de calibração com padronização interna. Isso pode ter ocorrido pelo fato que as soluções amostrais preparadas após o processo mecanoquímico possuem teores elevados de sólidos dissolvidos pela presença dos modificadores químicos empregados na síntese. A presença desses sólidos gera alterações físico-químicas nas soluções amostrais, que irão influenciar de forma diferente o transporte, nebulização e comportamento dessas soluções no plasma, quando comparados às soluções padrão, que foram preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> 2% v v<sup>-1</sup> (TANNER; BARANOV; BANDURA, 2002; THOMAS, 2013). A Tabela 30 apresenta a sensibilidade, a faixa linear de trabalho e o coeficiente de determinação para cada um dos ETR determinados.

**Tabela 30.** Parâmetros das equações de reta das curvas de calibração estabelecidas e faixa linear de trabalho.

<b>Analito</b>	<b>Coefficiente angular</b>	<b>Faixa de Trabalho (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<sup>45</sup> Sc	4156	0,5-20,00	0,9996
<sup>89</sup> Y	13696	0,05-20,00	0,9995
<sup>139</sup> La	18217	0,05-20,00	0,9999
<sup>140</sup> Ce	17544	0,05-20,00	0,9999
<sup>141</sup> Pr	22342	0,05-20,00	0,9999
<sup>146</sup> Nd	4110	0,05-20,00	0,9998
<sup>151</sup> Eu	10349	0,05-20,00	0,9994
<sup>152</sup> Sm	5889	0,05-20,00	0,9989
<sup>159</sup> Tb	23013	0,05-20,00	0,9994
<sup>160</sup> Gd	5538	0,05-20,00	0,9995
<sup>162</sup> Dy	5824	0,05-20,00	0,9993
<sup>165</sup> Ho	22467	0,05-20,00	0,9994
<sup>168</sup> Er	7774	0,05-20,00	0,9993
<sup>169</sup> Tm	24217	0,05-20,00	0,9993
<sup>174</sup> Yb	7849	0,05-20,00	0,9993
<sup>175</sup> Lu	22336	0,05-20,00	0,9993

É possível verificar uma boa sensibilidade do método de determinação dos ETR, viabilizando a determinação de baixas concentrações. Também são observadas amplas faixas lineares de trabalho para todos os analitos, com boas linearidades, conforme os coeficientes de determinação. Esses parâmetros indicam o adequado ajuste do método de determinação.

#### 8.4.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para o método proposto foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC, sendo realizadas 15 leituras do branco de preparo. As concentrações de LD e LQ estão apresentadas na Tabela 31.

**Tabela 31.** Limites de detecção e quantificação estabelecidos para o método.

Analito	LD (ng L <sup>-1</sup> )	LQ (ng L <sup>-1</sup> )	LQ (µg kg <sup>-1</sup> )
<sup>45</sup> Sc	63,72	212,4	53,10
<sup>89</sup> Y	11,44	38,12	9,53
<sup>139</sup> La	10,35	34,51	8,63
<sup>140</sup> Ce	9,24	30,78	7,70
<sup>141</sup> Pr	3,79	12,62	3,16
<sup>146</sup> Nd	6,65	22,17	5,54
<sup>151</sup> Eu	3,84	12,81	3,20
<sup>152</sup> Sm	4,39	14,65	3,66
<sup>159</sup> Tb	3,98	13,26	3,31
<sup>160</sup> Gd	4,88	16,28	4,07
<sup>162</sup> Dy	3,28	10,92	2,73
<sup>165</sup> Ho	2,85	9,49	2,37
<sup>168</sup> Er	3,35	11,16	2,79
<sup>169</sup> Tm	2,68	8,92	2,23
<sup>174</sup> Yb	3,16	10,52	2,63
<sup>175</sup> Lu	2,48	8,26	2,06

Baixos limites de detecção e quantificação foram encontrados para todos os ETR. Esses baixos limites indicam que o método é eficaz para a determinação desses elementos, possibilitando a quantificação mesmo que esses estejam presentes nas amostras de solo em quantidades baixas. Comparando os LD e LQ estabelecidos com as concentrações de ETR determinados em diferentes estudos disponíveis na literatura, verifica-se que os limites estabelecidos são muito inferiores aos teores encontrados nas amostras de solos e sedimentos, indicando que o método desenvolvido é aplicável (JI *et al.*, 2022; TAO *et al.*, 2022; YUKSEKDAG *et al.*, 2022).

#### 8.4.2.3 Veracidade

Para a avaliação da precisão do método de determinação dos ETR, foi realizado um estudo de recuperação com adição de analito. Para esse estudo, foi realizada a fortificação, após a síntese mecanoquímica, de uma amostra de solo argiloso após o processo mecanoquímico, com concentração de 4,0 µg L<sup>-1</sup> (1,0 µg g<sup>-1</sup>). Os valores de recuperação encontrados estão apresentados na Tabela 32.

**Tabela 32.** Percentuais de recuperação de analito utilizados para a verificação da Veracidade do método proposto.

<b>Analito</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<sup>45</sup> Sc	90
<sup>89</sup> Y	113
<sup>139</sup> La	88
<sup>140</sup> Ce	109
<sup>141</sup> Pr	105
<sup>146</sup> Nd	100
<sup>151</sup> Eu	103
<sup>152</sup> Sm	102
<sup>159</sup> Tb	102
<sup>160</sup> Gd	96
<sup>162</sup> Dy	101
<sup>165</sup> Ho	104
<sup>168</sup> Er	105
<sup>169</sup> Tm	106
<sup>174</sup> Yb	109
<sup>175</sup> Lu	121

De acordo com a AOAC (AOAC, 2016), os critérios de aceitação de recuperação para a faixa de concentração (0,1 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>) dos ETR na amostra utilizada neste estudo são de 80-110%. Desse modo, são observadas boas recuperações para a maioria dos ETR determinados. Apenas Y e Lu apresentaram recuperações superiores ao intervalo de aceitação. Essas elevadas recuperações podem ter sido ocasionada por interferências espectrais poliatômicas. Para o Y, uma possível interferência pode ser o íon <sup>54</sup>Fe<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, sendo o ferro proveniente de contaminação da amostra durante o processo de moagem ou presente na amostra de solo argiloso e o cloro proveniente do HCl utilizado na decomposição das amostras. Para o Lu, a interferência pode ter sido gerada pela espécie <sup>159</sup>Tb<sup>16</sup>O<sup>+</sup> (WYSOCKA, 2021).

### **8.4.3 Caracterização química e mineralógica das amostras após mecanoquímica**

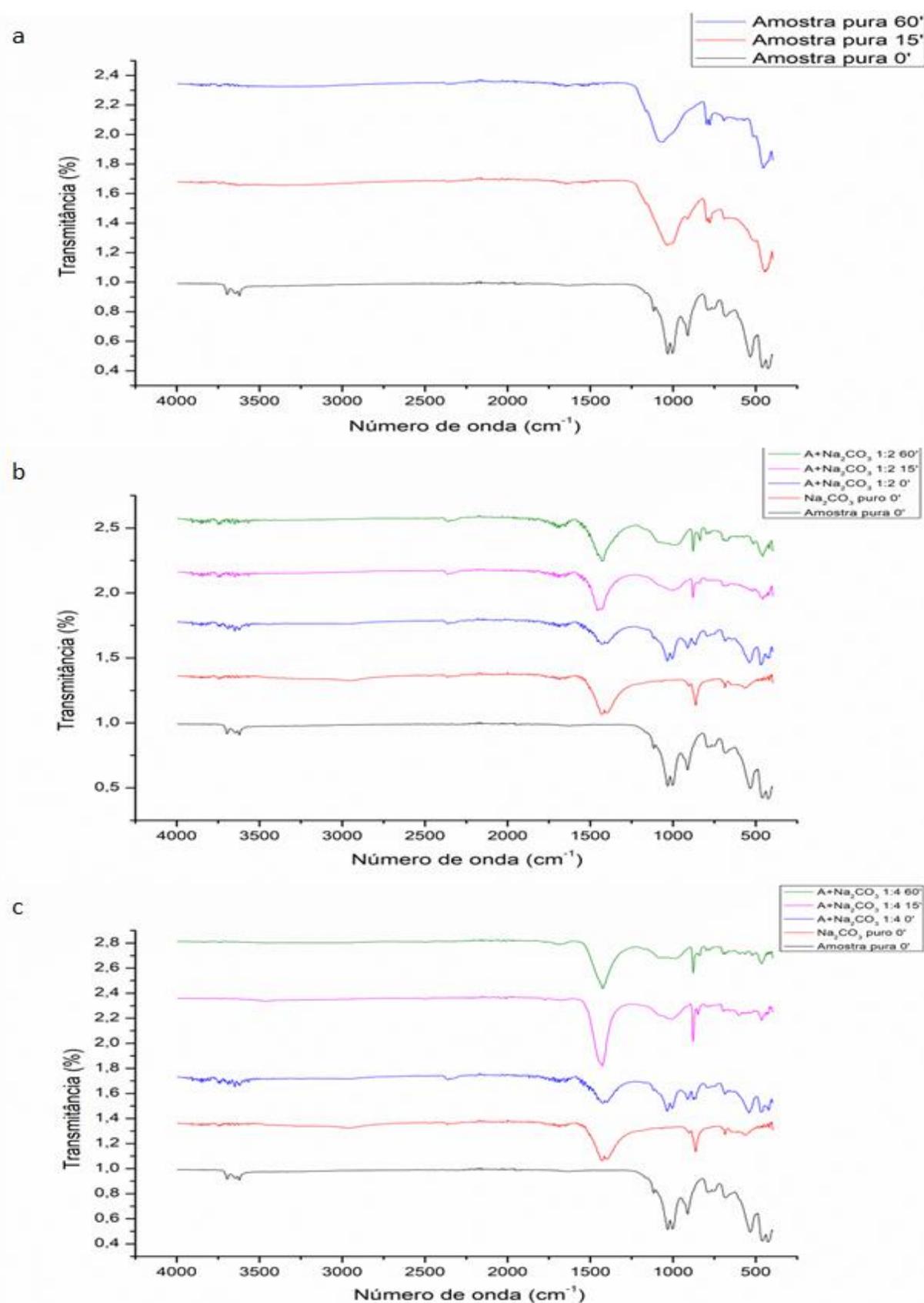
Para averiguar possíveis alterações estruturais, foi realizada a caracterização química das amostras por FTIR. Analisando os espectros que foram obtidos para

essas análises (Figura 15), verificou-se uma predominância de estiramentos característicos de compostos inorgânicos, como silicatos e argilominerais. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a amostra inicial é de solo.

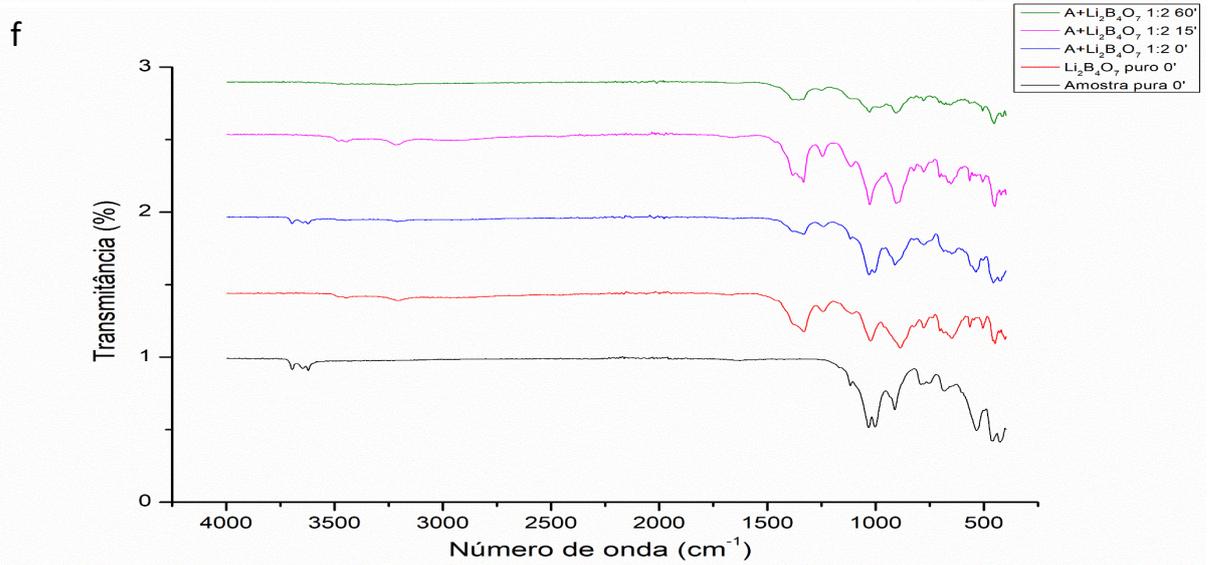
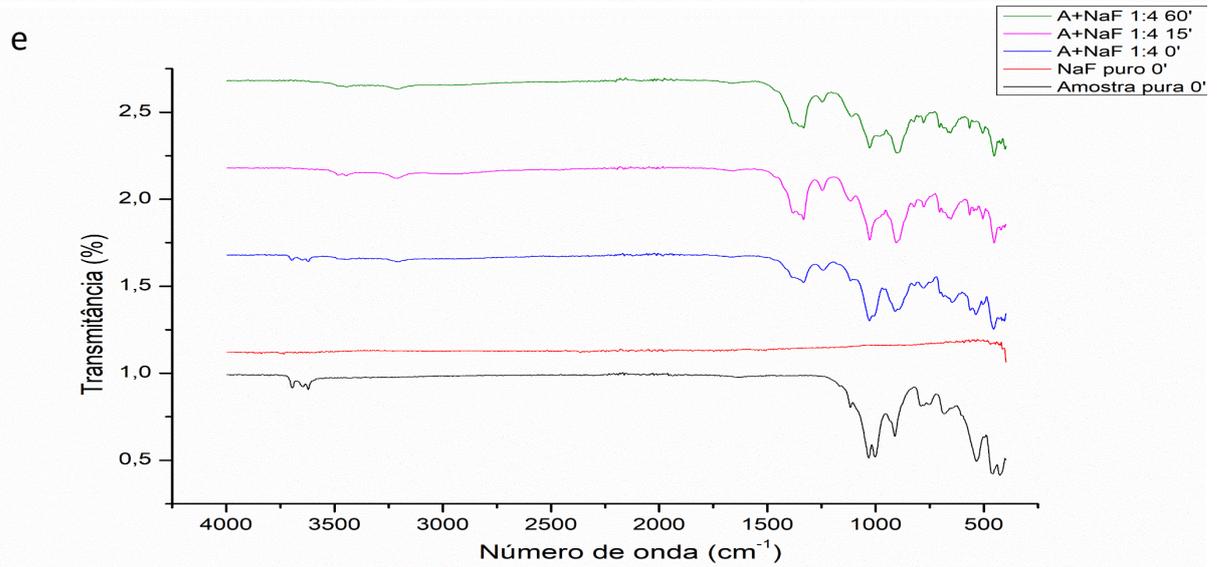
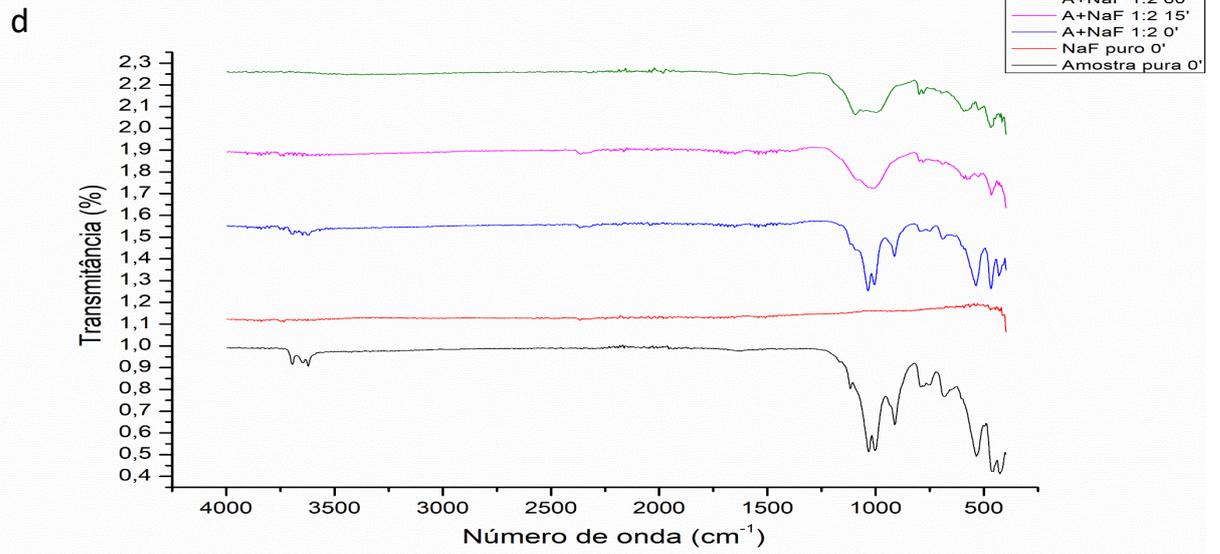
A verificação do efeito do processo mecanoquímico nas amostras foi feita pela comparação dos espectros nas amostras sem moagem e após moagem por 15 e 60 min. Foram observados diminuição ou desaparecimento de estiramentos, com o aumento no tempo de moagem.

Para a amostra pura (Figura 15a), as regiões de maior intensidade observadas foram: 3629-3693, 1011, 906, 787-738, 661, 543 e 452-431  $\text{cm}^{-1}$ . Os estiramentos na região de 3629-3693  $\text{cm}^{-1}$  são característicos das vibrações da ligação Si-O-H. Esses perdem intensidade com o aumento no tempo de moagem. O estiramento na região 1011  $\text{cm}^{-1}$  é característico da ligação Si-O. Na amostra sem moagem, esse estiramento aparece na forma de um dubleto. Após a moagem, verifica-se o desaparecimento do dubleto, formando uma banda mais larga e de menor intensidade. O estiramento na região de 906  $\text{cm}^{-1}$  é característico de ligações Al-OH. Esse estiramento também perde intensidade após 15 min de moagem e desaparece após 60 min. Os demais estiramentos observados são característicos de argilominerais inorgânicos, sendo que a região 787-738  $\text{cm}^{-1}$  e 661  $\text{cm}^{-1}$  são características de ligações de OH ligados a argilominerais e a região de 543  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da ligação Si-O (LIRA, 2008; RAMASAMY; MURUGESAN; MULLAINATHAN, 2004; SANTOS *et al.*, 2015). As alterações observadas nos estiramentos destacados podem indicar um rompimento das ligações nos minerais com o aumento no tempo de moagem e formação de novos compostos, facilitando a disponibilização dos ETR. Essa informação corrobora com o aumento nas concentrações desses elementos com o aumento no tempo de moagem, como discutido anteriormente.

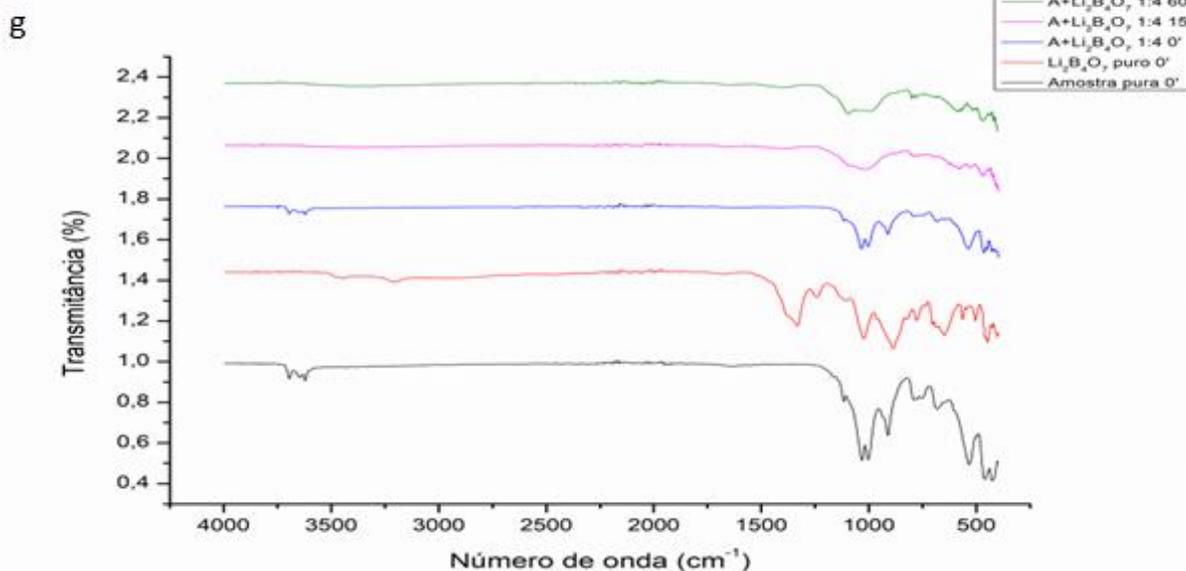
**Figura 15.** Espectros de FTIR das amostras após síntese mecanoquímica: (a) amostra pura; (b) amostra +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1:2; (c) amostra +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1:4; (d) amostra + NaF 1:2; (e) amostra + NaF 1:4; (f) amostra +  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1:2 e (g) amostra +  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1:4.



Continuação

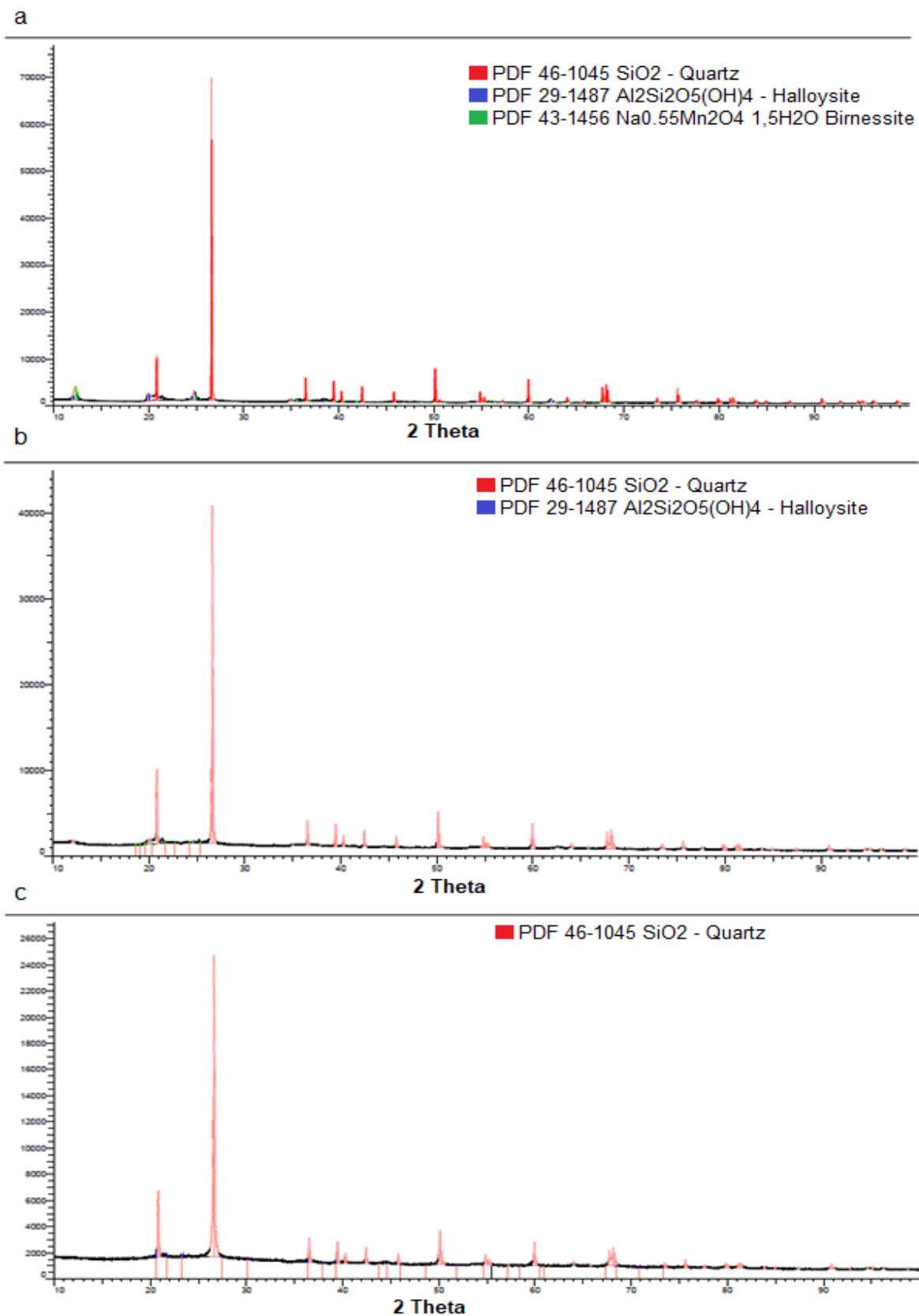


Continuação



As principais alterações com o aumento no tempo de moagem que foram observadas nos espectros das amostras na presença de modificadores químicos (Figura 15b-g) ocorreram nas mesmas regiões observadas na amostra pura. Para o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figura 15b-c), foram observados estiramentos na região de  $1409 \text{ cm}^{-1}$ . Para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Figura 15f-g), são observados estiramentos na região  $1339 \text{ cm}^{-1}$ . Nesses dois casos, os estiramentos podem ser relacionados aos modificadores químicos. Assim como para a amostra pura, foi observada uma diminuição no sinal e alteração do perfil com o aumento no tempo de moagem, indicando uma alteração na estrutura. O  $\text{NaF}$  (Figura 15d-e) não apresentou estiramentos na faixa espectral investigada.

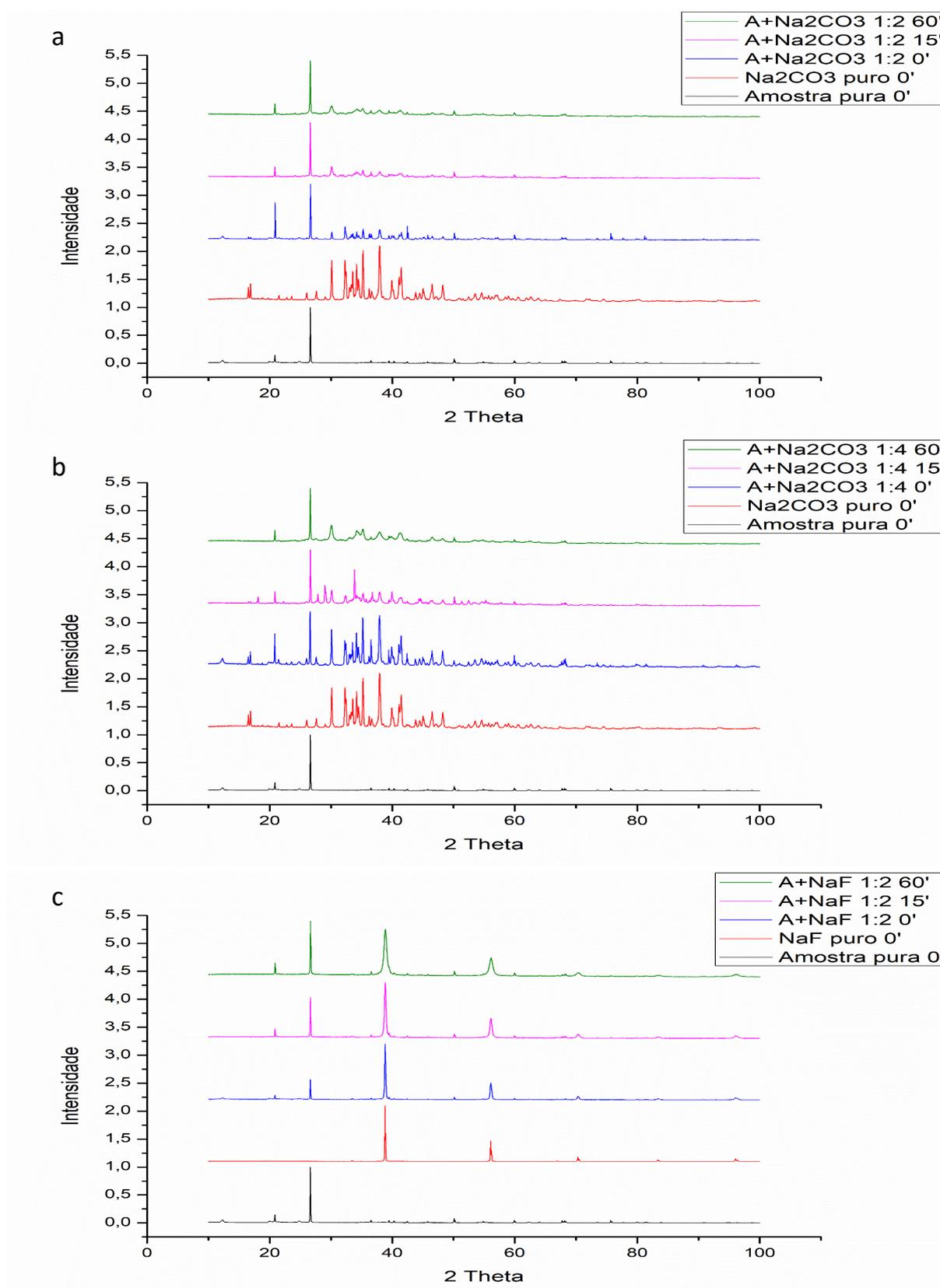
**Figura 16.** Difratogramas, com identificação das fases mineralógicas, da amostra pura (a) sem moagem, (b) com tempo de moagem de 15 minutos e (c) com tempo de moagem de 60 minutos.



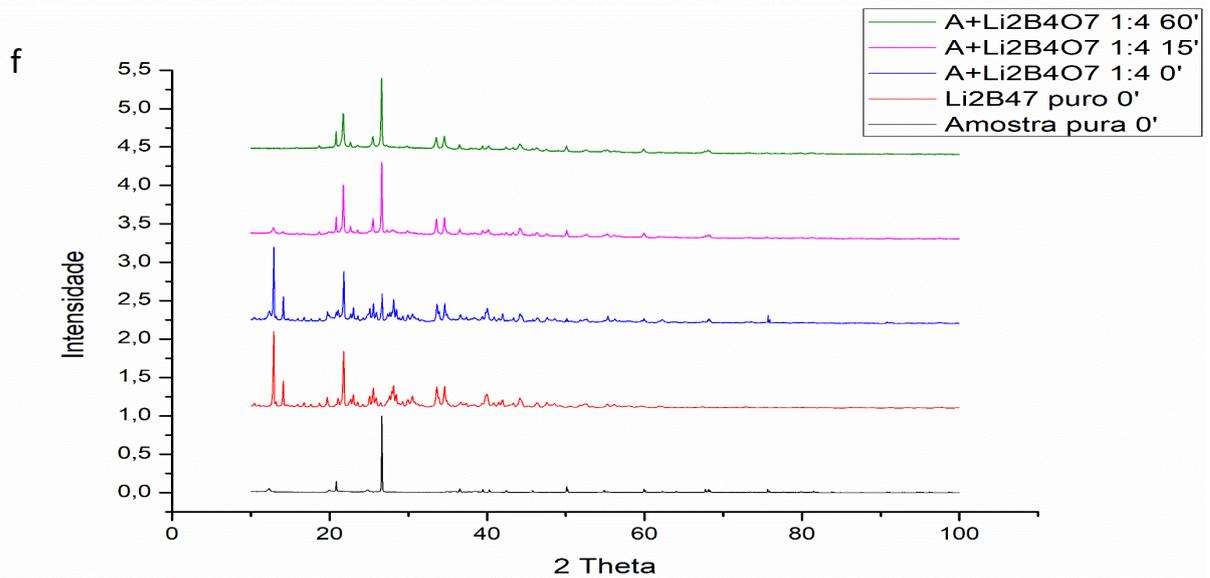
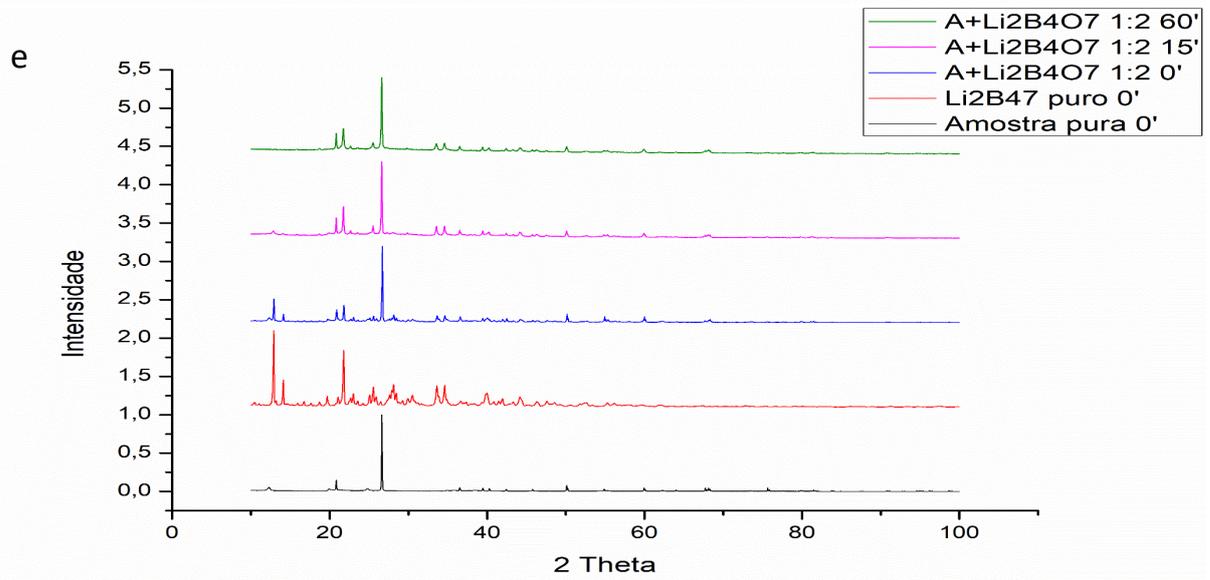
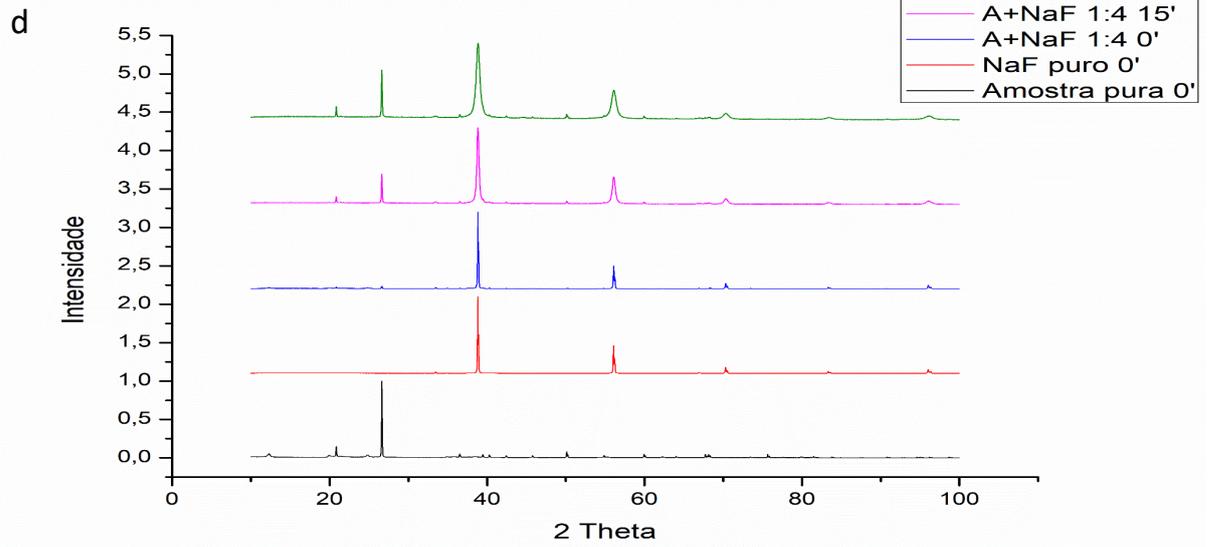
Foi realizada a caracterização mineralógica, pela técnica de DRX, das amostras antes e após o processo mecanoquímico para avaliar possíveis alterações nas fases. Para a identificação dos minerais constituintes, foi realizada busca em banco de dados dessa técnica. O resultado dessa busca, apresentado na Figura 16, indica alterações na composição mineralógica com o aumento no tempo de moagem. Enquanto para amostra não moída foram encontrados três minerais constituintes, na mesma amostra, após 60 min de moagem a busca identificou a presença de apenas um mineral. Além disso, é possível verificar a diminuição nas intensidades dos picos com o aumento no tempo de moagem. Segundo a literatura, a diminuição no tamanho das partículas, ocasionada pela moagem de alta eficiência realizada, pode gerar alterações nas fases, diminuição da intensidade e deslocamento nos picos observados nos difratogramas de DRX (FOUAD *et al.*, 2019; SUNDARAM *et al.*, 2020). O desaparecimento de fases é observado nos ângulos de  $12,3^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $62,3^\circ$  e  $64,9^\circ$ . Esses picos aparecem na amostra pura sem moagem (Figura 16a), perdem intensidade na amostra moída por 15 min (Figura 16b) e desaparecem na amostra moída por 60 min (Figura 16c).

Comportamentos semelhantes são verificados nos difratogramas que comparam os sinais de difração encontrados para amostra na presença de modificadores químicos (Figura 17a-f). Com o aumento no tempo de moagem, ocorre uma diminuição na intensidade dos picos. Isso ocorre tanto para os sinais que estão relacionados à amostra quanto aos relacionados aos modificadores químicos puros. Essa diminuição ou deslocamento das fases pode ocorrer pela diminuição no tamanho das partículas, como discutido anteriormente.

**Figura 17.** Difratoigramas de DRX das amostras após síntese mecanoquímica: (a) amostra +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1:2; (b) amostra +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1:4; (c) amostra +  $\text{NaF}$  1:2; (d) amostra +  $\text{NaF}$  1:4; (e) amostra +  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1:2 e (f) amostra +  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1:4.



Continuação



## 8.5 Conclusão

A partir dos resultados alcançados nos estudos realizados a respeito do emprego da mecanoquímica no preparo de amostras ricas em silicatos, é possível verificar a viabilidade dessa síntese na disponibilização dos ETR. Os resultados possibilitam inferir que um tempo de moagem de 60 min, empregando moagem de alta eficiência, são suficientes para a disponibilização de concentrações de ETR concordantes quando comparadas às concentrações alcançadas quando HF é utilizado no preparo das amostras. Essas concentrações concordantes são observadas para a amostra pura e para a amostra com modificadores químicos. Os parâmetros de desempenho estabelecidos indicaram uma boa sensibilidade e Veracidade do método proposto para a determinação de ETR.

Para a continuidade deste trabalho, devem ser buscadas formas de minimização do efeito das interferências espectrais observadas na determinação dos ETR por ICP-MS. Outra sugestão de continuidade é o uso de outros métodos espectroanalíticos para determinação de elementos traço, como ICP OES, além da ampliação do elenco de analitos determinados.

Também devem ser aprofundados os estudos de investigação dos novos compostos formados a partir da síntese mecanoquímica por análises termogravimétricas (TGA). Para as análises empregando a TGA, seria interessante a retirada da fração da amostra a cada ciclo energético observado para a realização de FTIR e DRX. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificação do perfil dos grãos e tamanho das partículas obtidos após a síntese mecanoquímica também auxiliariam no entendimento das reações ocorridas durante o procedimento de moagem de alta eficiência na presença de modificadores.

## 9. CONCLUSÃO

A presente tese desenvolveu diferentes estratégias para a decomposição de matrizes ricas em silicatos para posterior determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas. Os métodos propostos surgem como alternativas para a decomposição dessas amostras, apresentando resultados rápidos e confiáveis. A vantagem desses métodos quando comparados aos já descritos na literatura está no emprego de reagentes com menor toxicidade e, quando possível, diluídos ou procedimentos que buscam minimizar os riscos de contaminação das amostras durante o preparo, riscos ao analista, além da menor geração de resíduos.

A utilização de  $\text{HNO}_3$  diluído na decomposição parcial de amostras de sedimento mostrou-se eficaz para a disponibilização e posterior determinação de elementos traço (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V e Zn) por ICP OES. O método proposto contribui para os princípios da química verde, uma vez que reduz a quantidade de reagentes empregados na decomposição das amostras. A verificação realizada indicou que o método proposto é eficaz na decomposição da matriz de sedimento marinho, disponibilizando os analitos para posterior determinação.

A síntese *in loco* de  $\text{HBF}_4$  para decomposição de amostras de sedimentos apresentou bons resultados na disponibilização de ETR. Esse procedimento apresenta vantagens quando comparado aos métodos descritos na literatura considerando que não há necessidade de realização de uma etapa adicional de neutralização do excesso de íons fluoreto. Outra vantagem observada foi a não formação de fluoretos estáveis que geralmente ocorre devido à presença de excesso de íons fluoreto em solução. A verificação realizada indicou a adequação do método proposto para o preparo de amostras de sedimento e posterior determinação de ETR por ICP-MS.

A utilização de  $\text{HBF}_4$  na decomposição de amostras de sedimento ricos em silicatos mostrou-se uma alternativa viável para a substituição do HF. Uma vantagem observada no uso de  $\text{HBF}_4$  está ligada a menor toxicidade quando comparado ao HF, reduzindo os riscos para o analista durante o preparo das amostras. Além disso, não há necessidade de neutralização do excesso de íons fluoreto. Comparando o presente método com o proposto anteriormente, merece destaque à eliminação total da

utilização do HF, para a destruição dos silicatos, e do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para neutralização do excesso de íons fluoreto, reduzindo ainda mais os riscos para o analista e aumentando a frequência analítica. Os parâmetros de desempenho estabelecidos indicaram que o método proposto é adequado para o preparo de amostras de sedimentos estuarinos e posterior determinação de ETR por ICP-MS.

Os estudos a respeito do emprego de síntese mecanoquímica no preparo de amostras ricas em silicatos evidenciaram o potencial dessa estratégia para o preparo de amostras ricas em silicatos para posterior determinação de ETR. Parâmetros de desempenho estabelecidos evidenciaram a boa sensibilidade e Veracidade do procedimento avaliado.

Ao fim desta tese, desenvolvemos três métodos rápidos, precisos e exatos de preparo de amostras ricas em silicatos e posterior determinação de elementos traço, além dos estudos relacionados ao preparo de amostras envolvendo a síntese mecanoquímica, que mostraram a potencialidade dessa técnica no preparo de amostras ricas em silicatos.

## 10. REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T. Green Chemistry and the role of analytical methodology development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 167–175, 1999. DOI: 10.1080/10408349891199356
- AOAC. **Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements**. Rockville: Aoac International, 2016. 17 p.
- DE CARVALHO, G. G. A.; MOROS, J.; SANTOS JR, D.; KRUG, F. J.; LASERNA, J. J. Direct determination of the nutrient profile in plant materials by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 876, p. 26–38, 2015. DOI: 10.1016/j.aca.2015.03.018
- ARAÚJO, G. C. L.; GONZALES, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00164-7
- ARDINI, F.; SOGGIA, F.; RUGI, F.; UDISTI, R.; GROTTI, M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 1, p. 18–25, 2010. DOI: 10.1016/j.aca.2010.07.036
- BARBOSA, J. T. P.; SANTOS, C. M. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, v. 175, p. 212–217, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.11.092
- BARELA, P. S.; SILVA, N. A.; PEREIRA, J. S. F.; MARQUES, J. C.; RODRIGUES, L. F.; MORAES, D. P. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. **Fuel**, v. 204, p. 85–90, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.028
- BARROS, J. A. V. A.; SOUZA, P. F.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion using diluted acid and base solutions for plant analysis by ICP OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 1, p. 337–343, 2016. DOI: 10.1039/C5JA00294J

BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C.; NOVAES, C. G.; SANTOS, A. M. P.; VALASQUES, G. S.; CERQUEIRA, U. M. F. M.; ALVES, J. P. S. **Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review**. *Talanta*, v. 194, p. 941–959, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.10.088

BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; JESUS, R. M.; FILHO, H. R. S.; ARAÚJO, S. A.; ALVES, J. P. S. **Application of mixture design in analytical chemistry**. *Microchemical Journal*, v. 152, P. 104336-104349, 2020. DOI:10.1016/j.microc.2019.104336

BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S. GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 2, p. 193–196, 2011. DOI: 10.1016/j.microc.2011.05.002

BIZZI, C. A.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O<sub>2</sub> pressure. **Analytica Chimica Acta**, v. 837, p. 16–22, 2014. DOI: 10.1016/j.aca.2014.05.051

BIZZI, C. A.; PRDROTTI, M. F.; SILVA, J. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A.; FLORES, E. M. M. Microwave-assisted digestion methods: Towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 8, p. 1448–1466, 2017. DOI: 10.1039/C7JA00108H

BIZZI, C. A.; PREDROTTI, M. F.; BETIOLO, D. M.; NASCIMENTO, M. S.; MULLER, E. I.; CRAVOTTO, G.; FLORES, E. M. M. Development of an eco-friendly sample preparation protocol for metal determination in food samples: An oxygen pressurized single reaction chamber using diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v. 13, n. 46, p. 5555–5563, 2021. DOI: 10.1039/D1AY01510A

BURUK SAHIN, Y.; AKTAR DEMIRTAŞ, E.; BURNAK, N. Mixture design: A review of recent applications in the food industry. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, v. 22, n. 4, p. 297–304, 2016. DOI: 10.5505/pajes.2015.98598

CASTRO, J. T. *et al.* A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 1378–1382,

2009.DOI: 10.1016/j.talanta.2009.02.030

CAPITANI, E. M.; HIRANO, E. S.; ZUIM, I. S. C.; BERTANHA, L.; VIEIRA, R. J.; MADUREIRA, P. R.; BUCARETCHI, F. Finger burns caused by concentrated hydrofluoric acid, treated with intra-arterial calcium gluconate infusion: case report. **Sao Paulo Medical Journal**, v. 127, n. 6, p. 379–381, 2010. DOI: 10.1590/S1516-31802009000600011

CORTINA, T. J.; ANDR, H. Intoxicación por ácido fluorhídrico . Presentación de un caso clínico. v. 111, n. 1, p. 17–20, 2013. DOI: 10.5546/aap.2013.e17

COSTA, V. C.; PINHEIRO, F. .; AMORIM, F. A. C.; SILVA, E. G. P.; PEREIRA-FILHO, E. R. Multivariate optimization for the development of a sample preparation procedure and evaluation of calibration strategies for nutrient elements determination in handmade chocolate. **Microchemical Journal**, v. 150, 1 nov. 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104166

CUNHA, S.; FONTES, T.; ARAÚJO, D. M.; RIATTO, V. B. CLORAÇÃO MECANOQUÍMICA DA ACETANILIDA. **Quim. Nova**, v. 41, n. 10, p. 1132–1139, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170138

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Pure & Appl. Chem.**, v. 67, n. 10, p. 1699–1723, 1995. DOI: 10.1351/pac199567101699

DA SILVA, I. J. S.; LAVORANTE, A. F.; PAIM, A. P. S.; SILVA, M. J. Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES. **Food Chemistry**, v. 319, p. 126435-126443, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126435

DALFIOR, B. M.; RORIZ, L. D.; JÚNIOR, R. F.; FREITAS, A. C.; SILVA, H. E.; CARNEIRO, M. T. W. D.; LICINIO, M. V. V. J.; BRANDÃO, G. P. Avaliação dos teores de Pb, Cd, Sn, Co, Hg, Mo e As em solos da Península Fildes - Antártica. **Quim. Nova**, v. 39, n. 8, p. 893–900, 2016. DOI: 10.21577/0100-4042.20160134

DE MARCO, B. A.; RECHELO, S. S.; TÓTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1016/j.jsps.2018.07.011

DE MELLO, M. L.; PINHEIRO, F. C.; CARNAROGLIO, D.; NÓBREGA, J. A. Evaluation

of Partial Digestion as a Strategy for Elemental Analysis of Inorganic Samples by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP OES)—A Proof of Concept Study. **Analytical Letters**, v. 55, n. 3, p. 505–515, 2022. DOI: 10.1080/00032719.2021.1945616

DE OLIVEIRA, T. M.; PERES, J. A.; FELSNER, M. L.; JUSTI, K. C. Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. **Food Chemistry**, v. 229, p. 721–725, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.02.143

DELOGU, F.; TAKACS, L. Information on the mechanism of mechanochemical reaction from detailed studies of the reaction kinetics. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 19, p. 13331–13342, 2018. DOI: 10.1007/s10853-018-2090-1

DIAMANTINO, Fernanda Rosa. **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO ÓXIDO DE ZINCO PRODUZIDO POR MECANOQUÍMICA**. 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

DINALI, G. S.; RAMOS, S. R.; CARVALHO, T. S.; CARVALHO, G. S.; OLIVEIRA, C.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? **Journal of Geochemical Exploration**, v. 197, n. August 2017, p. 114–121, 2019. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.11.016

FRISCIC, T.; HALASZ, I.; BELDON, P. J.; BELENGUER, A. M.; ADANS, F.; KIMBER, S. A. J.; HONKIMAKI, V.; DINNEBIER, R. E. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. **Nature Chemistry**, v. 5, n. December 2012, 2013. DOI: 10.1038/NCHEM.1505

DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J.-M. Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Terms of Signal-to-Background Ratio and Matrix Effects. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 3, p. 281–286, 1997. DOI: 10.1039/A606445K

ELSHEIKH, M. A. A.; HESHAM, M.; MAHMOUD, H.; MOMEN, A. A. Determination of selected toxic trace elements in agricultural soil and wells water samples by ICP-OES.

**Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 2263–2270, 2017. DOI: 10.13005/ojc/330514

EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods**: a laboratory guide to method validation and related topics. 2. ed. London: Eurachem, 2014.

FEDYUNINA, N. N.; SEREGINA, I. F.; BOLSHOV, M. A.; OKINA, O. I.; LYAPUNOV, S. M. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 713, p. 97–102, 2012. DOI:10.1016/j.aca.2011.11.035

DIAMANTINO, Fernanda Rosa. **Caracterização estrutural e térmica do óxido de zinco produzido por mecanoquímica**. 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Manaus, 2016.

FERREIRA, M. DA S.; FONTES, M. P. F.; LIMA, M. T. W. D. C.; CORDEIRO, S. G.; WYATT, N. L. P.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Human health risk assessment and geochemical mobility of rare earth elements in Amazon soils. **Science of the Total Environment**, v. 806, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151191

FILHO, P. C. DE S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações. **Quim. Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170438

FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I.; DUARTE, F. A.; GRINBERG, P.; STUERGEON, R. Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 374–380, 2013. DOI: 10.1021/ac3029213

FLORES, Érico Marlon de Moraes (ed.). **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Oxford: Elsevier, 2014. 401 p. ISBN: 9780444594440

FOUAD, D. E.; ZHANG, C.; EL-DIDAMONY, H.; YINGNAN, L.; MEKURIA, T. D.; SHAH, A. H. Improved size, morphology and crystallinity of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. **Results in Physics**, v. 12, p. 1253–1261, 2019. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.01.005

GAJERA, B. Y.; SHAH, D. A.; DAVE, R. H. Development of an amorphous nanosuspension by sonoprecipitation-formulation and process optimization using design of experiment methodology. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 559, n. January, p. 348–359, 2019. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.01.054

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78–84, 2013. DOI: 10.1016/j.trac.2013.04.010

GALVAN, D.; EFFTING, L.; CREMASCO, H.; CONTE-JUNIOR, C. A. Recent applications of mixture designs in beverages, foods, and pharmaceutical health: A systematic review and meta-analysis. **Foods**, v. 10, p. 1941–1969, 2021. DOI: 10.3390/foods10081941

GARCIA PINTO, F.; ESCALFONI, R.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. **Analytical Letters**, v. 45, n. 12, p. 1537–1556, 2012. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778

GATIBONI, T. L.; IOP, G. D.; DIEHL, L. O.; FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I.; MELLO, P. A. An ultrasound-assisted sample preparation method of carbonatite rock for determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, n. S3, 2020. DOI: 10.1002/rcm.8732

GODDARD, S. L.; BROWN, R. J. C. Investigation into alternative sample preparation techniques for the determination of heavy metals in stationary source emission samples collected on quartz filters. **Sensors (Switzerland)**, v. 14, n. 11, p. 21676–21692, 2014 DOI: 10.3390/s141121676

GONZALEZ, Mário H.; SOUZA, Gilberto B.; OLIVEIRA, Regina V.; FORATO, Lucimara A.; NÓBREGA, Joaquim A.; NOGUEIRA, Ana Rita A.. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: identification of reaction products. **Talanta**, v. 79, n. 2, p. 396–401, jul. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.04.001

GU, W., ZHOU, C. Y.; WONG, M. K.; GAN, L. M. Orthogonal array design (OAD) for

the optimization of mercury extraction from soils by dilute acid with microwave heating. **Talanta**, v. 46, n. 5, p. 1019–1029, 1998. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00373-1

GUIZELLINI, F. C.; MERCHEAFAVE, G. G.; RAKOCEVIC, M.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; SOARES, P. K. PARAFAC HPLC-DAD metabolomic fingerprint investigation of reference and crossed coffees. **Food Research International**, v. 113, n. June, p. 9–17, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.06.070

JACYNA, J.; KORDALEWSKA, M.; MARKUSZEWSKI, M. J. Design of Experiments in metabolomics-related studies: An overview. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 164, p. 598–606, 2019. DOI 10.1016/j.jpba.2018.11.027

JI, B.; LI, Q.; HONAKER, R.; ZHANG, W. Acid leaching recovery and occurrence modes of rare earth elements ( REEs ) from natural kaolinities. v. 175, n. October 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107278

KAVAKLI, A. S.; KAVRUT OZTURK, N. Recurrent ventricular fibrillation associated with acute ingestion of hydrofluoric acid. **Journal of Clinical Anesthesia**, v. 46, p. 8–9, 2018. DOI: 10.1016/j.jclinane.2018.01.009

KHATER, M. A. Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 81, p. 1–10, 2013. DOI: 10.1016/j.sab.2012.12.010

KRACHLER, M.; MOHL, C.; EMONS, H.; SHOTYK, W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 8, p. 844–851, 2002. DOI: 10.1039/B200780K

KRUG, Francisco José; ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani (ed.). Métodos de preparo de amostras para análise elementar. 2. ed. São Paulo: Editsbq, 2019. 586 p.

LARSON, H. J. The Minamata Convention on Mercury: Risk in perspective. *The Lancet*, v. 383, n. 9913, p. 198–199, 2014. DOI: 10.1016/ S0140-6736(13)62000-0

LE BLOND, J. S.; STREKOPYTOV, S.; UNSWORTH, C. WILLIAMSON, B. J. Testing a new method for quantifying Si in silica-rich biomass using HF in a closed vessel microwave digestion system. **Analytical Methods**, v. 3, n. 8, p. 1752–1758, 2011. DOI: 10.1039/C1AY05144J

LINSINGER, T. Comparison of a measurement result with the certified value. Application Note 1, p. 1-2, 2010.

LI, G.; ZHANG, C. The pseudo component transformation design for experiment with mixture. **Statistics and Probability Letters**, v. 131, p. 19–24, 2017. DOI: 10.1016/j.spl.2017.07.017

LIRA, Débora de Carvalho. Desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização de sedimentos: Rio Jundiá/RN. 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LIU, R.; BAO, K.; YAO, S.; YANG, F.; WANG, X. Ecological risk assessment and distribution of potentially harmful trace elements in lake sediments of Songnen Plain, NE China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, n. July, p. 117–124, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.07.037

MADHAVARAJU, J.; LÖSER, H.; LEE, Y. I.; SANTACRUZ, R. L.; PI-PUIG, T. Geochemistry of Lower Cretaceous limestones of the Alisitos Formation, Baja California, México: Implications for REE source and paleo-redox conditions. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 66, p. 149–165, 2016. DOI: 10.1016/j.jsames.2015.11.013

MALKIN, A. I. Regularities and mechanisms of the Reh binder's effect. **Colloid Journal**, v. 74, n. 2, p. 223–238, 2012. DOI: 10.1134/S1061933X12020068

MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKI, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15–36, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.009

MELO, V. F.; BATISTA, A. H.; GILKES, R. J.; RATE, A. W. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, 2016. DOI: 10.1007/s10661-016-5690-8

MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 201–208, 2016. DOI/;

10.1016/j.microc.2015.08.010Get

NETO, Benício de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170070

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Optimization of analytical methods using response surface methodology - Part II: Mixture Variables. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 393–420, 2018. DOI: 10.21577/1984-6835.20180030

O'HARA, M. J.; KELLOGG, C. M.; PARKER, C. M.; MORRISON, S. S.; CORBEY, J. F.; GRATE, J. W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. **Chemical Geology**, v. 466, n. February, p. 341–351, 2017. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023

OKINA, O. I.; LYAPUNOV, S. M.; DUBENSKY, A. S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 140, n. January, p. 123–128, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.04.020 Received

PARDINHO, R. B.; VECCHIA, P. D.; MENDES, A. L. G.; BIZZI, C. A.; MELLO, P. A.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O<sub>2</sub> pressure. **Food Chemistry**, v. 263, n. April, p. 37–41, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.112

PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of free computational program in experimental design: A tutorial. **Química Nova**, v. 41, n. 9, p. 1061–1071, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170254

PEREIRA, L. S. F.; PEDROTTI, M. F.; VECCHIA, P. D.; PEREIRA, J. S. F.; E. M. M. A simple and automated sample preparation system for subsequent halogens

determination: Combustion followed by pyrohydrolysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 1010, p. 29–36, 2018. DOI: 10.1016/j.aca.2018.01.034

PEREIRA, R. M.; COSTA, A. V.; HARTWING, C. A.; PICOLOTO, RO, S.; FLORES, E. M. M.; DUARTE, F. A.; MESKI, M. F. Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 147, p. 76–81, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.031 0039-9140/&

PICÓ, Y.; RAMOS, L. Editorial. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1, 2013. DOI: 10.1016/j.trac.2012.11.005 1

PINHEIRO, F. C.; BABOS, D. V.; BARROS, A. I.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion using dilute nitric acid solution and investigation of calibration strategies for determination of As, Cd, Hg and Pb in dietary supplements using ICP-MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 174, p. 471–478, 2019. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.06.018

PINHEIRO, F. C.; BARROS, A. I.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted sample preparation of medicines for determination of elemental impurities in compliance with United States Pharmacopeia: How simple can it be? **Analytica Chimica Acta**, v. 1065, p. 1–11, 2019. DOI: 10.1016/j.aca.2019.03.016

POTTS, P. J.; WEBB, P. C.; THOMPSON, M. Bias in the Determination of Zr , Y and Rare Earth Element Concentrations in Selected Silicate Rocks by ICP-MS when Using Some Routine Acid Dissolution Procedures : Evidence from the Geo PT **Proficiency Testing Programme**. v. 39, p. 315–327, 2014. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x

RAMASAMY, V.; MURUGESAN, S.; MULLAINATHAN, S. Characterisation of Minerals and Relative Distribution of Quartz in Cauvery River Sediments From Tamilnadu , India – a Ftir Study Quartz in Cauvery River Sediments From Tamilnadu , India – a Ftir Study. **Bulletin of Pure and Applied Sciences**, v. 23, n. 1–2, p. 1–7, 2004.

RIBEIRO, F.; RIBEIRO, A.; MARIOT, H.; FARACO, M. N. S.; MELO, A. R. Análise da variação cromática em revestimentos cerâmicos usando planejamento fatorial. **Cerâmica industrial**, v. 25, n. esp, p. 1–11, 2020. DOI: 10.4322/cerind.2020.008

RICHTER, R. C.; NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C. Think Blank: clean chemistry tools for

atomic spectroscopy. 2. ed. Sorisole: Milestone Press, 2017. 139 p.

ROMÃO, L. P. C.; BEZERRA, D. S.; PASSOS, E. A. Química Analítica II. São Cristóvão: Cesad, 2009. 16 p.

SANTOS, Jeferson dos. Caracterização de resíduos de rochas ornamentais: aplicação de conceitos mecanoquímicos. 2016. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

SANTOS, J.; DOS SANTOS, L.; COSTA, J.; MENEZES, L.; HOLANDA, F.; BELLIN, I. Organic and inorganic geochemical characterization of mangrove sediments of the São Francisco Estuary, Sergipe. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2139–2153, 2015. DOI: 10.5935/1984-6835.20150126

SANTOS, M. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Clay and refractory materials slurries in inductively coupled plasma optical emission spectrometry: Effects of mechanochemical synthesis on emission intensities of analytes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3 A, p. 372–380, 2005. DOI: 10.1590/S0103-50532005000300010

SCHAUB, T. Efficient Industrial Organic Synthesis and the Principles of Green Chemistry. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 6, p. 1865–1869, 2021. DOI: 10.1002/chem.202003544

SECO-GESTO, E. M.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARREIRA, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Multi-element determination in raft mussels by fast microwave-assisted acid leaching and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 1178–1185, 2007. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.01.009

SUNDARAM, P. S.; SANGEETHA, T.; RAJAKARTHIHAN, S.; VIJAYALAKSMI, R.; ELANGO VAN, A.; ARIVAZHAGAN, G. XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain plot approaches. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 595, p. 412342–412351, 2020. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412342

SILVA, D. C.; BELLATO, C. R.; NETO, J. O. M.; FONTES, M. P. F. Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (Bento Rodrigues,

Brazil). **Quimica Nova**, v. 41, n. 8, p. 857–866, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170252

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R.. *Fundamentos de química analítica*. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007.

SOUSA, Valeska Meireles de. *Correção de Interferências isobáricas em análises de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS*. 2020. 245 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

SMĘDRA-KAŻMIRSKA, A.; KĘDZIERSKI, M.; BARZDO, M.; JURCZYK, A. P.; SZRAM, S.; BERENT, J. Accidental intoxication with hydrochloric acid and hydrofluoric acid mixture. **Archives of Forensic Medicine and Criminology**, v. 1, n. 1, p. 50–58, 2014. DOI: 10.5114/amsik.2014.44590

SONG, Y.; CHOI, M. S.; LEE, J. Y.; JANG, D. J. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 80–91, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.068

SONG, Y.; CHOI, M. S. Assessment of heavy metal contamination in sediments along the coast of South Korea using Cs-normalized background concentrations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, n. 1–2, p. 532–537, 2017. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.019

SURESH, G.; RAMASAMY, V.; SUNDARRAJAN, M.; PARAMASIVAM, K. Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 1, p. 389–400, 2015. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.11.007

TAKACS, L. The historical development of mechanochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7649–7659, 2013. DOI: 10.1039/C2CS35442J

TAKACS, L. Two important periods in the history of mechanochemistry. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 19, p. 13324–13330, 2018. DOI: 10.1007/s10853-018-2198-3

TANNER, S. D.; BARANOV, V. I.; BANDURA, D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. v. 57, p. 1361–1452, 2002. DOI: 10.1016/S0584-

8547(02)00069-1

TAO, Y.; SHEN, L.; FENG, C.; YANG, R.; QU, J.; JU, H.; ZHANG, Y. Distribution of rare earth elements ( REEs ) and their roles in plant growth : **Environmental Pollution**, v. 298, n. October 2021, p. 118540, 2022. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118540

THOMAS, R. Practical Guide to ICP-MS. 3rd Editio ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. DOI: 10.1201/b14923

TOBISZEWSKI, M.; MECHLINSKA, A.; ZYGMINT, B.; NAMIESNIK, J. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 943–951, 2009. DOI :10.1016/j.trac.2009.06.001

TOBISZEWSKI, M.; MARÉ, M.; GALUSKA, A.; NAMIESNIK, J. Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry. **Molecules**, v. 20, n. 6, p. 10928–10946, 2015. DOI:10.3390/molecules200610928

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

TROMMETTER, G.; DUMOULIN, D.; BILLON, G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 171, n. April, p. 105922, 2020. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105922

TURNER, A.; POON, H.; TAYLOR, A.; BROWN, M. T. In situ determination of trace elements in *Fucus* spp. by field-portable-XRF. **Science of the Total Environment**, v. 593–594, p. 227–235, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.091

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA 3052: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES. 1 ed. Washington: Us Epa, 1996. 20 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA 3051A: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS. 1 ed.

Washington: Us Epa, 2007. 30 p.

VACCARO, L. Green chemistry. **Beilstein J. Org. Chem**, v. 12, p. 2763–2765, 2016. DOI: 10.3762/bjoc.12.273

VAROL, M.; USTAOĞLU, F.; TOKATLI, C. Ecological risks and controlling factors of trace elements in sediments of dam lakes in the Black Sea Region (Turkey). **Environmental Research**, v. 205, n. September 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112478

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: Estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 29, n. 4, p. 547–553, 2005.

VIEIRA, L. V.; MARCHEZI, T. T. B.; CASTRO, E. V. R.; BRANDÃO, G. P.; CARNEIRO, M. T. W. D. Metals determination in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nanoemulsification as sample preparation. **Fuel**, v. 244, n. February, p. 352–358, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.176

WANG, X.; GU, Y.; WANG, Z. Rare earth elements in different trophic level marine wild fish species. **Environmental Pollution**, v. 292, n. PA, p. 118346–118353, 2022.

WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, N. C.; ANDRADE, P. H. M.; MENDES, L. A.; VALLE, C. M. Use of a direct mercury analyzer® for mercury speciation in different matrices without sample preparation. **Analytical Methods**, v. 9, n. 14, p. 2159–2167, 2017. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118346

WYSOCKA, I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. **Talanta**, v. 221, n. September 2020, p. 121636, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121636

YU, Y.; SIEBERT, C.; FIETZEKE, J.; GOEPFERT, T.; HATTHORNE, E.; CAO, Z.; FRANK, M. The impact of MC-ICP-MS plasma conditions on the accuracy and precision of stable isotope measurements evaluated for barium isotopes. **Chemical Geology**, v. 549, n. March, p. 119697, 2020. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119697

YUKSEKDAG, A., KOSE-MUTLU, B.; SIDDIQUI, A. F.; WIESNER, M. R.; KOYUNCU, I. Chemosphere A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework – A review.

**Chemosphere**, v. 293, n. December 2021, p. 133620, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133620

ZHANG, A.; JIN, A.; WANG, H.; WANG, X.; ZHA, P.; WANG, M.; SONG, X.; GAO, S. Total reflection X-ray fluorescence as a convenient tool for determination of trace elements in microscale gasoline and diesel. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 141, p. 7–14, 2018. DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.009

ZHANG, S.; ZHOU, M. Comparison of DMA-80 and ICP-MS Combined with Closed-Vessel Microwave Digestion for the Determination of Mercury in Coal. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2020, 2020. DOI: 10.1155/2020/8867653

ZHOU, C. Y.; WONG, M. K.; HOH, L. L.; WEE, Y. C. Microwave-assisted Dilute Acid Extraction of Traces Metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, n. August, p. 585–590, 1996.

ZHUANG, W.; GAO, X. Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among typical marine sediment quality indices. **PLoS ONE**, v. 9, n. 4, 2014. DOI: 10.1371/journal.pone.0094145

ZIMMERMANN, T., AU, M. V. D.; REESE, A.; KLEIN, O.; HILDEBRANDT, L.; PROFROCK, D. Substituting HF by HBF<sub>4</sub>-an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis: Via ICP-MS/MS. **Analytical Methods**, v. 12, n. 30, p. 3778–3787, 2020. DOI: 10.1039/d0ay01049a

## ANEXOS

**Tabela A1.** Respostas individuais para os analitos utilizados na construção do modelo do planejamento de misturas para a otimização da proporção ótima entre os reagentes para extração de amostras de sedimentos marinho e estuarino empregando ácidos diluídos.

Experimento	Co	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	V	Zn	RM
	Concentrações normalizadas								
1	0,73	0,81	0,43	0,76	0,86	0,66	0,84	0,90	5,97
2	0,82	0,83	0,66	0,92	0,86	0,82	0,89	0,83	6,62
3	0,60	0,72	0,62	0,76	0,87	0,85	0,77	0,85	6,03
4	0,95	0,82	0,80	0,97	0,85	1,00	0,85	0,98	7,23
5	0,72	0,74	0,61	0,82	0,84	0,84	0,84	0,82	6,23
6	0,93	0,98	0,96	0,89	1,00	0,87	1,00	0,95	7,57
7	0,69	0,76	0,72	0,75	0,80	0,83	0,79	0,87	6,21
8	0,97	1,00	1,00	1,00	0,97	0,90	0,98	1,00	7,83
9	0,75	0,81	0,81	0,94	0,87	0,76	0,86	0,92	6,72
10	0,83	0,72	0,67	0,92	0,76	0,77	0,75	0,84	6,25
11	1,00	0,99	0,89	0,98	0,86	0,84	0,83	0,90	7,29

\* As concentrações de Fe e P não foram utilizadas no planejamento de misturas para o estabelecimento da proporção ótima entre os reagentes empregados na extração em amostras de sedimentos marinho e estuarino.

**Tabela A2.** Respostas individuais para os analitos utilizados na construção do modelo do planejamento de misturas para a otimização da proporção ótima entre os reagentes para decomposição de amostras de sedimentos marinho e estuarino empregando  $\text{HBF}_4$  em substituição ao HF.

Experimento	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	RM
	Concentrações normalizadas																
1	0,33	0,96	0,61	0,59	0,97	0,61	0,98	0,99	0,94	0,96	0,98	0,97	0,98	0,95	0,97	0,96	14,66
2	0,70	0,40	0,45	0,49	0,92	0,44	0,66	0,69	0,60	0,67	0,65	0,67	0,64	0,72	0,63	0,73	10,36
3	0,85	0,76	1,00	1,00	0,85	0,49	0,90	0,91	0,86	0,88	0,89	0,88	0,90	0,90	0,88	0,91	14,56
4	0,71	1,00	0,78	0,75	0,95	0,42	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	15,61
5	0,96	0,34	0,36	0,38	0,89	0,35	0,50	0,55	0,47	0,56	0,51	0,55	0,51	0,62	0,51	0,65	8,98
6	1,00	0,99	0,83	0,80	0,95	0,58	0,97	0,98	0,95	0,97	0,98	0,96	0,99	0,98	0,98	0,99	15,85
7	0,51	0,57	0,46	0,49	0,93	0,52	0,88	0,88	0,84	0,87	0,86	0,86	0,85	0,87	0,82	0,87	12,56
8	0,85	0,44	0,48	0,52	0,94	0,44	0,75	0,77	0,70	0,74	0,72	0,73	0,71	0,76	0,69	0,78	11,36
9	0,92	0,22	0,26	0,31	0,87	1,00	0,42	0,46	0,38	0,46	0,40	0,45	0,41	0,54	0,40	0,56	8,21
10	0,80	0,35	0,38	0,43	1,00	0,44	0,68	0,70	0,62	0,68	0,65	0,67	0,64	0,71	0,63	0,71	10,34
11	0,95	0,34	0,51	0,56	0,83	0,38	0,60	0,63	0,55	0,62	0,58	0,61	0,59	0,68	0,57	0,69	9,95
12	0,91	0,42	0,53	0,58	0,83	0,42	0,67	0,69	0,62	0,67	0,65	0,67	0,64	0,71	0,64	0,73	10,71