

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e avaliação da biogeodisponibilidade de elementos tecnologicamente críticos utilizando a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) associada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT).

Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro/SP - 2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente

PPG/GMA

LUIZ FELIPE POMPEU PRADO MOREIRA

Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e avaliação da biogeodisponibilidade de elementos tecnologicamente críticos utilizando a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) associada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT).

Dissertação apresentada ao “Instituto de Geociências e Ciências Exatas” do campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito (mestrado acadêmico) do Programa de Pós- Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

RIO CLARO - SP

2023

M838d	Moreira, Luiz Felipe Pompeu Prado Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e avaliação da biogeodisponibilidade de elementos tecnologicamente críticos utilizando a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) associada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT). / Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira. -- Rio Claro, 2023 55 p. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Amauri Antonio Menegário 1. Química ambiental. 2. elementos tecnologicamente críticos. 3. DGT. 4. ICP-MS. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

LUIZ FELIPE POMPEU PRADO MOREIRA

Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e avaliação da biogeodisponibilidade de elementos tecnologicamente críticos utilizando a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) associada a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e meio Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGARIO

Dr. EDUARDO DE ALMEIDA

Dr. HENDRYK GEMEINER

Conceito: Aprovado.

Rio Claro/SP, 23 de dezembro de 2022

Agradecimentos

A minha toda minha família, especialmente meu pai Luiz e minha mãe Cássia e minha irmã por todo incentivo para fazer o mestrado e também a toda paciência durante esses 2 anos de trabalho durante a pandemia que mesmo com todas dificuldades acreditando em mim mesmo nos momentos em que não acreditava.

Ao Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário pela amizade, oportunidades e orientações e toda ajuda nesse trabalho.

A Comissão Examinadora pela avaliação deste trabalho, composta pela Comissão examinadora: Dr. Eduardo de Almeida, Dr. Hendryk Gemeiner

Aos funcionários do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da Unesp Rio Claro por todo o apoio técnico e de infraestrutura; aos colegas do Grupo de Estudo e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB) por toda ajuda durante esse período.

A toda a equipe da Biblioteca Unesp câmpus de Rio Claro; A todos os docentes, funcionários e estudantes que lutam por um ensino público, gratuito e de qualidade; Agradeço a todos os meus amigos e amigas que estiveram comigo nessa vivência acadêmica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Um tópico muito importante dentro das ciências ambientais são os contaminantes emergentes, compostos que surgem da atividade humana dentro de diversas áreas como agricultura, indústria, medicina, dentro outras e que acabam escoando para o ambiente seja para o solo ou meios aquáticos. Dentre essa classe de contaminantes os elementos tecnologicamente críticos têm ganhado grande interesse, devido a sua importância em diversas áreas, dentro da indústria de alta tecnologia à medicina. Esse estudo foi focado nos elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) visando o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica utilizando a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de difusão em Filmes Finos por Gradiente (DGT) (para a aplicação em ambientes aquáticos). No trabalho foram testados novos géis ligantes para o dispositivo DGT utilizando o ácido carmínico como agente ligante. O reagente foi testado em duas configurações distintas, disperso diretamente em gel de agarose e utilizando a resina XAD-16 com base para imobilização do ácido. A partir de um dos testes realizados (fator de troca e retenção) para os analitos concluiu-se que a dispersão de ácido diretamente em agarose apresentava o melhor desempenho, além de oferecer um método mais simples, rápido e verde para a fase ligante da técnica DGT. Foi observado pelo teste de imersão que todos os elementos analisados apresentaram linearidade em sua retenção pelo agente ligante desenvolvido, confirmando a principal premissa da técnica DGT: obedecer a lei de difusão de Fick. Pela primeira vez foram obtidos os coeficientes de difusão (cm^2s^{-1}) em géis de agarose (meio difusivo): para La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, de $3,94 \times 10^{-6}$, $3,87 \times 10^{-6}$, $3,90 \times 10^{-6}$, $3,79 \times 10^{-6}$, $3,71 \times 10^{-6}$, $4,13 \times 10^{-6}$, $3,75 \times 10^{-6}$, $3,94 \times 10^{-6}$, $3,45 \times 10^{-6}$, $3,97 \times 10^{-6}$, $3,25 \times 10^{-6}$, $4,06 \times 10^{-6}$, $3,50 \times 10^{-6}$, respectivamente. Foi realizado também estudos da influência do pH e da força iônica na retenção das terras raras no disco de ácido carmínico desenvolvido, com os quais foi possível observar que, dentro da faixa estudada desses parâmetros, todos os elementos, com exceção do tório, apresentaram baixa variação na retenção. Estes resultados indicam uma possibilidade de uma ampla faixa de trabalho para o método desenvolvido.

Palavras chave: elementos tecnologicamente críticos, DGT, ICP-MS

Abstract

A very important topic within the environmental sciences are emerging contaminants, compounds that arise from human activity within several areas such as agriculture, industry, medicine, among others and that end up flowing into the environment either into the soil or aquatic environments. Among this class of contaminants, technologically critical elements have gained great interest, due to their importance in several areas, from the high technology industry to medicine. This study was focused on rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) aiming at the development of a new analytical methodology using the inductively coupled plasma mass spectrometry technique (ICP-MS) and the Thin Film Gradient Diffusion (DGT) technique (for application in aquatic environments). In the work, new binding gels were tested for the DGT device using carminic acid as binding agent. The reagent was tested in two different configurations, dispersed directly in agarose gel and using XAD-16 resin based for acid immobilization. From one of the tests performed (exchange and retention factor) for the analytes, it was concluded that the acid dispersion directly in agarose presented the best performance, in addition to offering a simpler, faster and greener method for the binding phase of the technique. DGT. It was observed by the immersion test that all analyzed elements, showed linearity in their retention by the developed binding agent, confirming the main premise of the DGT technique: obeying Fick's diffusion law. For the first time, the diffusion coefficients (cm^2s^{-1}) were obtained in agarose gels (diffusion medium): for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, of 3.94×10^{-6} , 3.87×10^{-6} , 3.90×10^{-6} , 3.79×10^{-6} , 3.71×10^{-6} , 4.13×10^{-6} , 3.75×10^{-6} , 3.94×10^{-6} , 3.45×10^{-6} , 3.97×10^{-6} , 3.25×10^{-6} , 4.06×10^{-6} , 3.50×10^{-6} , respectively. Studies on the influence of pH and ionic strength on the retention of rare earths in the developed carminic acid disk were also carried out, with which it was possible to observe that, within the studied range of these parameters, all elements, with the exception of thorium, showed low variation in retention. These results indicate the possibility of a wide range of work for the developed method.

Key Words: Technologically critical elements, DGT, ICP-MS

Lista de Figuras

Figura 1:Figura 4: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS; fonte Thermo Fisher Scientific Inc, 2017 (Modificado)	16
Figura 2: Estrutura química do ácido camínico; fonte própria	17
Figura 3: Esquema do dispositivo DGT; Fonte:BENNETT, 2011 (Modificado)....	19
Figura 4: Esquematização do gradiente de concentração	20
Figura 5: Etapas de montagem do dispositivo DGT: (A) gel ligante, (B) gel difusivo, (C) filtro, (D) luva de polipropileno.....	28
Figura 6:Imersão para teste de FI e pH	33
Figura 7: Fator de retenção para Ce, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U nos géis de ácido carmínico e XAD-16+ácido carmínico.....	34
Figura 8: curva de imersão para Gd.....	37
Figura 9: curva de imersão Eu	37
Figura 10: curva de imersão para Er	37
Figura 11: Curva de imersão para Ce.	37
Figura 12: curva de imersão para Ho	38
Figura 13: curva de imersão para Dy	38
Figura 14: curva de imersão para Nd.....	38
Figura 15: curva de imersão para Tm.....	38
Figura 16: curva de imersão para La	38
Figura 17: curva de imersão para Lu	38
Figura 18: curva de imersão para Pr.....	39
Figura 19: curva de imersão para Sm	39
Figura 20: curva de imersão para Yb.....	39
Figura 21: Efeito da FI na capacidade de retenção de Ce	41
Figura 22: Efeito da FI na capacidade de retenção de Eu	41
Figura 23: Efeito da FI na capacidade de retenção de Dy. N=X, Média $\pm$ SD.....	41
Figura 24: Efeito da FI na capacidade de retenção de Er	41
Figura 25: Efeito da FI na capacidade de retenção de Gd	42
Figura 26: Efeito da FI na capacidade de retenção de Ho.....	42
Figura 27: Efeito da FI na capacidade de retenção de La	42
Figura 28: Efeito da FI na capacidade de retenção de Lu	42
Figura 29: Efeito da FI na capacidade de retenção de Nd.....	42
Figura 30: Efeito da FI na capacidade de retenção de Ce	42
Figura 31: Efeito da FI na capacidade de retenção de Sm	43
Figura 32: Efeito da FI na capacidade de retenção de Tm.....	43
Figura 33: Efeito da FI na capacidade de retenção de Yb.....	43
Figura 34: Efeito da pH na capacidade de retenção de Dy.....	44
Figura 35: Efeito da pH na capacidade de retenção de Ce.....	44
Figura 36: Efeito da pH na capacidade de retenção de Eu.....	44
Figura 37: Efeito da pH na capacidade de retenção de Er	44
Figura 38: Efeito da pH na capacidade de retenção de Ho	44
Figura 39: Efeito da pH na capacidade de retenção de Gd	44

Figura 40: Efeito da pH na capacidade de retenção de Nd	45
Figura 41: Efeito da pH na capacidade de retenção de Pr	45
Figura 42: Efeito da pH na capacidade de retenção de La	45
Figura 43: Efeito da pH na capacidade de retenção de Lu.....	45
Figura 44: Efeito da pH na capacidade de retenção de Sm	45
Figura 45: Efeito da pH na capacidade de retenção de Tm.....	45
Figura 46: Efeito da pH na capacidade de retenção de Yb	46
Figura 48:(A) Ponto BNF de drenagem ácida;(B) Lago, ponto147	48
Figura 49:Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra 147	49
Figura 50: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras,na amostra 147s.....	50
Figura 51: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra BNF	50
Figura 52: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra BNFs.....	50

Lista de tabelas

Tabela 1:Abundancia das terras rara na crosta terrestre	11
Tabela 2: Usos para terras raras.....	13
Tabela 3:Condições de operação do ICP-MS	25
Tabela 4:. Análise de amostra de água de rio de referência (SLRS-6, NRC - CNRC) usando o sistema de dessolvatação Apex DS-ICP-QMS (DS).....	25
Tabela 5: Capacidade de Troca, Fator de eluição e Coeficientes de Difusão Calculados para 25°C.....	36
Tabela 6: Limite de Determinação Instrumental e Limite de determinação do DGT	46

Sumário

1. Introdução.....	9
Figura 4: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS; fonte Thermo Fisher Scientific Inc, 2017 (Modificado)	16
2.4. Ácido Carmínico	16
2.5. DGT.....	18
3. OBJETIVOS.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.3. Parâmetros do Equipamento	24
Os parâmetros utilizados nas medidas no ICP-MS se encontram na tabela 1....	24
4.4. Preparo dos dispositivos DGT de ácido carmínico	26
4.4.1. Preparo dos discos de ácido carmínico em amberlite XAD-16	26
4.4.2. Preparo dos discos de Ácido Carmínico imobilizado diretamente em agarose	27
4.4.3. Montagem dos dispositivos DGT	28
4.5. Procedimentos para otimização do método e performance da resina	31
4.5.1. Capacidade de Troca e do Fator de Eluição dos TCEs.....	31
4.5.2. Curva de imersão e cálculo do coeficiente de imersão.	32
4.5.3. Efeito da Força Iônica e pH.....	32
5. Resultados e Discussão.....	34
5.1 Comparação entre a imobilização direta e imobilização em resina.....	34
6. Conclusões.....	52
7. Bibliografia	52

1. Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias e o crescimento da atividade humana especialmente ligada a atividade de produção de eletrônicos, alta tecnologia como displays eletrônicos, semicondutores, tecnologias relacionadas à energia ou tecnologia de telecomunicações e também a indústria farmacêutica, levaram a geração de um nova classe de resíduos que ainda é pouco estudada e, recentemente, chamada de elementos tecnologicamente críticos (TCE's para a sigla em inglês), dentre eles estão incluídos o telúrio (Te), germânio (Ge), gálio (Ga), índio (In), nióbio (Nb), tântalo (Ta), os elementos do grupo da platina e também terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) (ROMERO-FREIRE et al., 2019).

O impacto dos TCE's no meio ambiente ainda é pouco conhecido e isso se deve a dificuldade da determinação desses elementos, principalmente, suas baixas concentrações que esses elementos são encontrados na natureza. Técnicas analíticas, como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma ótima ferramenta para determinação de elementos-traço (LEE et al., 2014; RODUSHKIN et al., 2018) devido aos seus baixos limites de detecção e capacidade mutielementar (aplicação para determinação de uma grande variedade de elementos). No entanto, a ICP-MS nem sempre é capaz de fornecer limites de detecção suficientes para determinar estes

elementos, exigindo sua associação a técnicas de pré-concentração. Além disso, sendo a ICP-MS uma técnica convencionalmente aplicada para determinação do teor total, seus resultados não podem ser utilizados para inferir sobre a biogeo-disponibilidade dos analitos.

Nesse contexto a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) é uma alternativa viável para ser associada a ICP-MS, devido a sua capacidade de amostrar seletivamente os as espécies químicas de interesse *in situ* em suas formas lábeis (ou livres) associados ou não a substâncias orgânicas e inorgânicas. A técnica funciona através da imersão de um dispositivo no local a ser analisado (*e. g.* água superficial) por um período pré-determinado. As espécies químicas irão se difundir em um gel e depois se acumularão em outro gel (contendo um agente ligante), ambos colocado em um dispositivo plástico.

Outro fator crítico para o desenvolvimento de métodos de análise é etapa de coleta e preparo de amostra, em especial para a análise em meios aquáticos. Os procedimentos visando à determinação de metais ou semimetais, geralmente necessitam de diversas etapas (coleta, filtração e armazenamento) que estão sujeitos a contaminação e/ou degradação. No uso da DGT, são desnecessárias as etapas de coleta, filtração e armazenamento, melhorando assim a exatidão da análise.

A área de mineração de urânio em descomissionamento das indústrias nucleares brasileiras (INB) se apresenta como uma área de estudo importante devido a sua grande importância ambiental e por proporcionar um local ideal para a análise de terras raras. Vários estudo mostram a presença de minérios que contem terras raras associados a minérios de urânio.(PARAK, 1973; RAJU; RAJU, 2000; TODD, 1977; ZHU; PRANOLO; CHENG, 2015)

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Terras raras

Elementos de terras raras (REEs) são um grupo de 15 elementos químicos na tabela periódica, especificamente os lantanídeos compostos pelo La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, dois outros elementos, escândio e ítrio, têm uma fisioquímica semelhante aos lantanídeos, são comumente encontrados nas mesmas formações minerais e são frequentemente referidos como REEs.. O aumento do uso de REEs em eletrônicos modernos e em uma variedade de produtos comerciais levou a uma escassez de REEs para fins de produção. Atualmente, os REEs estão sendo descartados em grandes quantidades, em vez de serem recuperados e reutilizados.

Na tabela 1 podemos ver a abundância dos REEs na crosta terrestre.

Tabela 1: Abundância das terras raras na crosta terrestre

elemento	Abundância (ppm)
Ce	60,0
La	30,0
Nd	27,0
Y	24,0
Sc	16,0
Pr	6,7
Sm	5,3
Gd	4,0
Dy	3,8
Er	2,1
Yb	2,0
Eu	1,3
Ho	0,8
Tb	0,7
Lu	0,4

Tm	0,3
Pm	10^{-18}

Fonte: (HANS WEDEPOHL, 1995) adaptado

REEs não ocorrem como metais elementares nativos na natureza, apenas como parte da composição química de minérios, dessa. São conhecido mais de 200 minérios que contém REE, dentre os quais apenas três são considerados os principais minérios para extração: bastnasita, xenotima e monazita (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992).

Bastnasita, o mais abundante entre os três minérios REE, é um mineral de carbonato e é principalmente encontrada em depósitos de veios, zonas metamórficas de contato e pegmatitos. Forma-se em rochas de carbonato-silicato ocorrendo com e relacionadas a intrusões alcalinas. Os outros dois minerais são fosfatados, xenotime e monazita, podem ocorrer juntos, mas cristalizam em diferentes regimes de temperatura e pressão de um ambiente ígneo semelhante ambos são podem conter os elementos terras raras contudo dependendo do processo de formação os REE podem ocorrer em proporções diferentes.. A monazita geralmente ocorre em depósitos de placer; xenotime pode ocorrer junto com monazita, mas geralmente ocorre como um constituinte menor desses tipos de depósitos. Depósitos de minérios de fosfato de terras raras oferecem a oportunidade de produzir coprodutos de fosfatos e REEs. Tório e urânio também podem ser aproveitados e produzidos como um co-produto, ou podem representar um desafio significativo de gerenciamento.

Os elementos terras raras podem apresentar diversos usos como exemplificado na tabela 2.

Tabela 2: Usos para terras raras

Uso	Porcentagem
Aplicações metalúrgicas e liga metálicas	29%
Eletrônicos	18%
Catalisadores químicos	14%
Fósforos de terras raras para monitores de computador, iluminação, radar, televisores e filme de intensificação de raios-X	12%
Conversores catalíticos automotivos	9%
Polimento de vidro e cerâmica	6%
Imãs Permanentes	5%
Catalisadores para refino de petróleo	4%
Outros	3%

Fonte : (EPA, 2012) adaptado

Com o crescente interesse pela exploração desses elementos também se faz interesse na conhecer a toxicidade desses elementos na saúde sendo que a exposição em níveis tóxicos desse elementos podem levar a como inibição do crescimento, efeitos citogenéticos e toxicidade específico do órgão (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; MALHOTRA et al., 2020; PAGANO et al., 2015). De forma que os estudos desses elementos e suas concentrações em no ambiente se fazem de grande importância.

2.2. Determinação de terras raras com DGT

Vários estudos demonstram a eficácia da técnica DGT na determinação de elementos traços, como as terras raras em ambientes aquáticos tanto em meio marinho quanto em água doce (CÁNOVAS; BASALLOTE; MACÍAS, 2020; DAHLQVIST; ANDERSSON; INGRI, 2005; SCHMIDT; PAUL; ACHTERBERG, 2022).

Achterberg e colaboradores usaram a técnica de DGT in situ para a determinação de elementos traço, utilizando chelex-100 como fase ligante, terras raras e ítrio (REY) e os elementos Mn, Cd, Cu, Ni, V, As, para avaliar a disponibilidade e labilidade desses

elementos em águas profundas da região Clarion Clipperton Zone nordeste do oceano pacífico. Nos estudos realizados os pesquisadores determinaram a concentração lábil das terras raras as quais variaram entre 1,8 e 308 pmol.Kg⁻¹, dependendo do elemento com o lantânio apresentando as concentrações mais elevadas e o túlio a mais baixas, nesse estudo também puderam concluir que de 70 à 100% dos REY analisados se encontram na fase dissolvida sendo assim disponíveis para esse tipo de análise.

Macías e colaboradores estudaram a distribuição e disponibilidade dos REE e ítrio e outros elementos traços (Ag, Tl, U e Cs) em regiões de estuário do rio Huelva na Espanha, próxima a uma área de mineração. Nesse estudo foram feitas amostragens em 4 pontos na região, onde foram analisadas as frações dissolvidas e do particulado, assim como a influência das marés, alta e baixa, foram encontradas concentrações de REE entre 26 à 308 ng.L⁻¹, onde a maior das terras raras se encontraram no particulado por volta de 80%, sendo possível observar uma variação da porcentagem com a mudança das marés onde a porcentagem na fase dissolvida apresentou um leve aumento quando alta. Nesse estudo também foi observado que a espécie em que o elemento se encontra apresentou forte influência na labilidade das terras raras.

2.3. ICP-MS

O ICP-MS é uma técnica instrumental de espectrometria de massas que combina o plasma acoplado indutivamente (ICP) com a análise de massa (MS). É usado para detectar e quantificar elementos em amostras sólidas, líquidas e gasosas. O ICP-MS usa o plasma ICP para ionizar a amostra e produzir espécies ionizadas, estas por sua vez são então direcionadas para o analisador de massa, onde são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z)(OLESIK, 2000; THOMAS, 2008; VASCONCELOS, 2019). O

analisador de massa pode ser um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo simples, triplo quadrupolo ou um espectrômetro de tempo de voo dentre outros.

O ICP-MS é usado para determinar quantitativamente a concentração de elementos em uma amostra, bem como para medir a razão de isótopo dos elementos. O ICP-MS é amplamente utilizado em aplicações tais como análise de amostras ambientais, análise de alimentos, análise de metais preciosos, análise de materiais e análise de produtos farmacêuticos.

A principal vantagem da espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente em relação às demais técnicas é o uso de um sistema de aquisição de dados extremamente sensível, que permite analisar amostras de baixa concentração na faixa de partes por bilhão e até trilhão. O uso desta técnica também permite a determinação de isótopos de elementos químicos, o que é de grande importância para diversas aplicações, como a análise de isótopos de carbono e nitrogênio. Além disso, a ICP-MS permite a análise simultânea de múltiplos elementos, o que torna este método extremamente útil para a análise de amostras complexas (AMAIS et al., 2010; RODRÍGUEZ et al., 2021; SINCLAIR; KINSLEY; MCCULLOCH, 1998). Portanto, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente é uma técnica extremamente versátil, que pode ser aplicada em diversos campos da ciência, devido à sua alta sensibilidade, capacidade de detecção de isótopos e capacidade de análise simultânea de múltiplos elementos

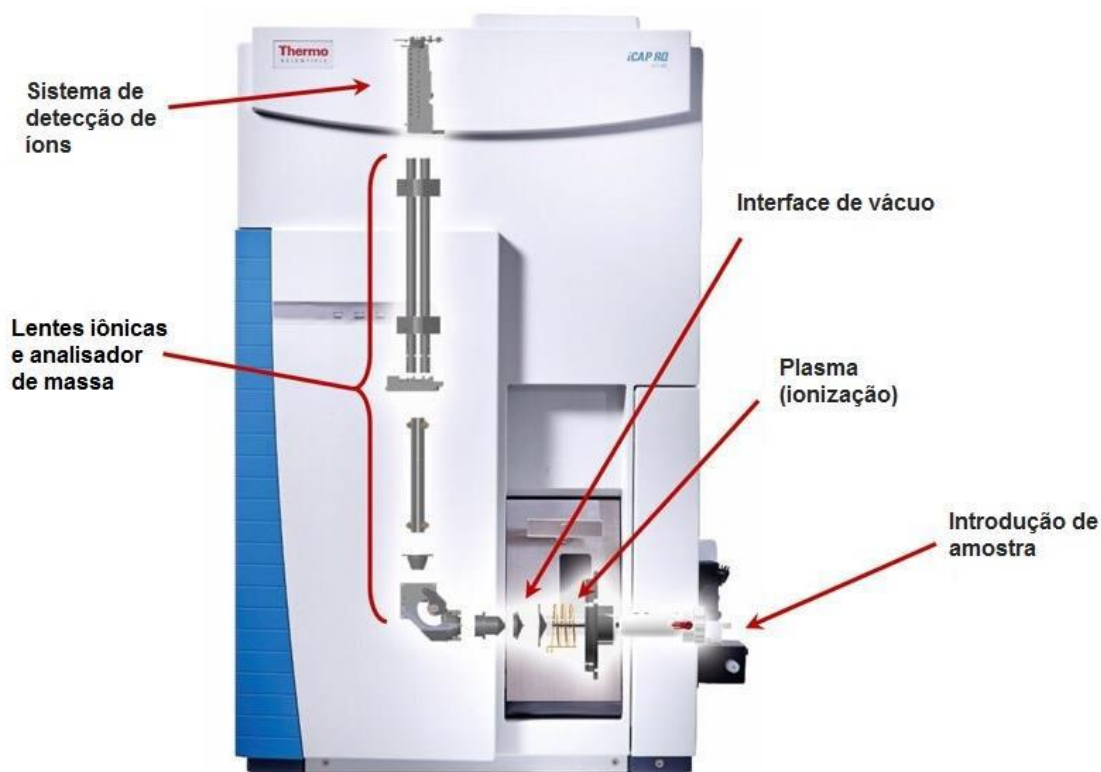


Figura 1:Figura 4: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS; fonte Thermo Fisher Scientific Inc, 2017 (Modificado)

2.4.Ácido Carmínico

Ácido Carmínico é descrito por (HOSSEINI-BANDEGHARAEI et al., 2013) como pigmento natural de cor vermelha utilizado principalmente como corante alimentício, produtos cosméticos, tinta, pinturas e na microbiologia como agente colorante. O ácido carmínico é um composto presente na Cochonilha fêmea (*Dactylopius coccus*), um parasita de caules de cactos(ALLEVI et al., 1998; EISNER et al., 1980). Ela é uma substância segura com o fórmula química compostos por uma unidade de antraquinona nuclear ligada a uma unidade de glicose de formula 7- α -D-glucopiranosil-9,10-diidro-3,5,6,8-tetraidroxi-1-metil-9,10-ácido dioxoantracenocarboxílico e sua estrutura pode se observada na figura 1 é também conhecido comercialmente como vermelho 4.

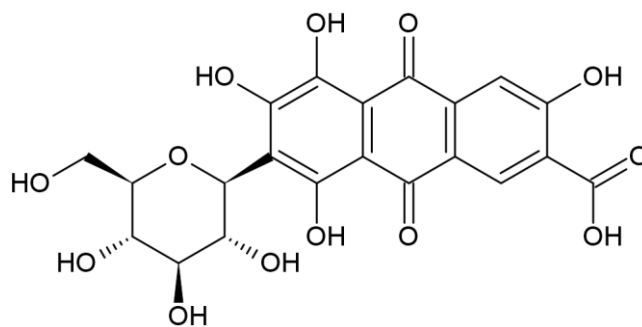


Figura 2: Estrutura química do ácido camínico; fonte própria

López-de-Alba et al. (1992) utilizaram o ácido carmínico para determinação fotométrica simultânea de Th(IV) e U(VI). Os autores visaram o emprego do ácido como reagente com intuito de obter uma redução de tempo nos processos de separação. Foi utilizado um Espectrofotômetro DU-50 conectado ao microcomputador Olivetti PC-286. Através dos procedimentos realizados e resultados obtidos, os autores concluíram que o método baseado na espectrofotometria para determinação de U e Th com ácido carmínico possui sensibilidade e seletividade semelhante com outros métodos. Os autores realizam a aplicação do método para a determinação de U e Th em minérios de tyuyamunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

El-Moselhy et al. (2011) utilizaram uma mistura de ácido carmínico com a resina IRA743 para pré-concentração e remoção de molibdato (Mo(VI)) de águas residuais (extração em fase sólida em coluna). Os autores ressaltaram que a escolha do ácido carmínico se dá pela sua capacidade de interagir com oxiânions (íons carregados negativamente). Ele define que esse comportamento ocorre pelo número de grupos de hidroxilas que possuem cargas positivas em pHs ácidos, consequentemente, atraindo oxiânions. A determinação do analito (Mo) foi realizada por espectrometria UV/VIS. Foram avaliados o efeito do pH e o efeito de competição de outros oxiânions (CrO_4^-

², SeO_4^{-2} e AsO_4^{-2}). Os autores afirmam a obtenção de um método para retenção seletiva de Mo(VI) na presença de outros oxânions (competição). A recuperação/lavagem da coluna foi realizada através de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl, estando apta para novos ciclos de pré-concentração, sendo avaliada uma capacidade de retenção constante em até 4 ciclos.

(HOSSEINI-BANDEGHARAEI et al., 2013) desenvolveram um novo sorvente para remoção e pré-concentração de U(VI) e Th(IV) (extração em fase sólida em coluna). Os autores realizam a impregnação de ácido carmínico na resina Amberlite XAD-16 para o desenvolvimento de um novo sorvente. Através dos procedimentos pertinentes de imobilização e experimentos para avaliação da metodologia (efeito do pH, efeito força iônica, dessorção, baixo fluxo de sorção e dessorção, fator de pré-concentração, efeito de matrix e performance), os autores concluíram que a metodologia baseada no uso do novo sorvente possui baixo custo, é prática e possui boa seletividade para U e Th em matrizes complexas (amostras geológicas). O reagente também foi indicado para pré-concentração de molibdênio em águas residuais(EL-MOSELHY; SENGUPTA; SMITH, 2011).

2.5. DGT

A técnica DGT é considerada uma das técnicas de amostragem passiva que concentram o analito em uma fase ligante após difundir por um hidrogel(ZHANG; DAVISON, 1995) pode ser observado na figura 2 um esquema do dispositivo DGT e suas camadas.

A técnica DGT se mostra como uma boa ferramenta para amostragem e pré-concentração sendo já utilizada rotineiramente para análises ambientais (DAVISON; ZHANG, 2012). A possibilidade de sua utilização para amostragens *in situ* possibilita a redução de erros associados a contaminação e possíveis transformações nas espécies durante o processo de coleta, manuseio e transporte.

As espécies químicas amostradas podem ser diferenciadas pelas suas propriedades de difusão, sendo amostrados preferencialmente íons livres, complexos inorgânicos de fácil dissociação e uma pequena fração dos complexos orgânicos (ZHANG; DAVISON, 2000).

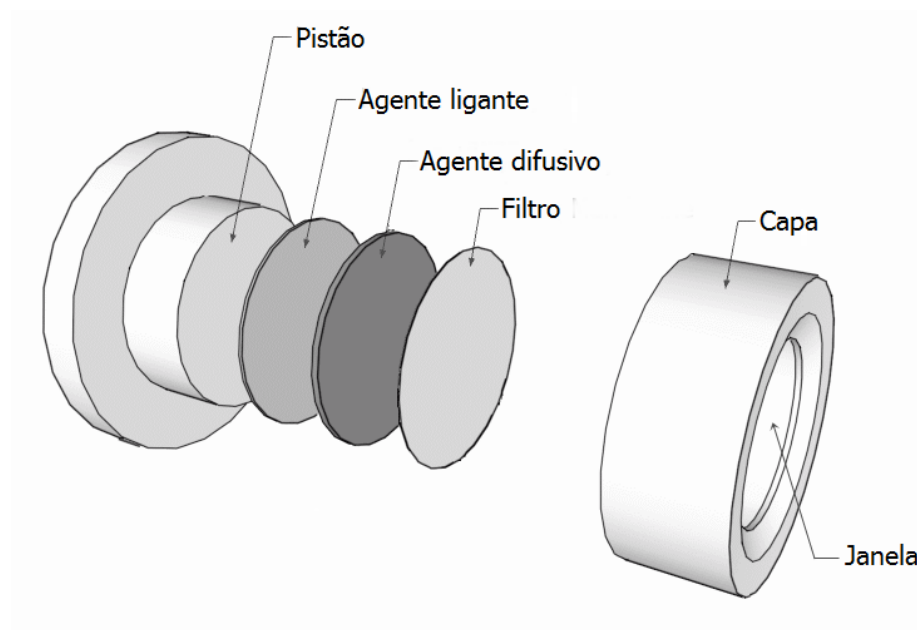


Figura 3: Esquema do dispositivo DGT; Fonte: BENNETT, 2011 (Modificado)

Os princípios da técnica DGT são sustentados pela 1ª lei de difusão de Fick, na qual o fluxo (F) da difusão dos analitos da camada difusiva para a camada ligante é dado pela Eq. 1:

$$F = \frac{D(C_b - C')}{\Delta g} \quad (1)$$

Onde **D** é o coeficiente de difusão do analito no gel difusivo, **C_b** é a concentração do analito no meio, **C'** é a concentração do analito na camada ligante e **Δg** é a espessura da camada difusiva. Pode ser observada na figura 3 uma representação de como se comporta o gradiente de concentração ao longo das camadas no dispositivo DGT.

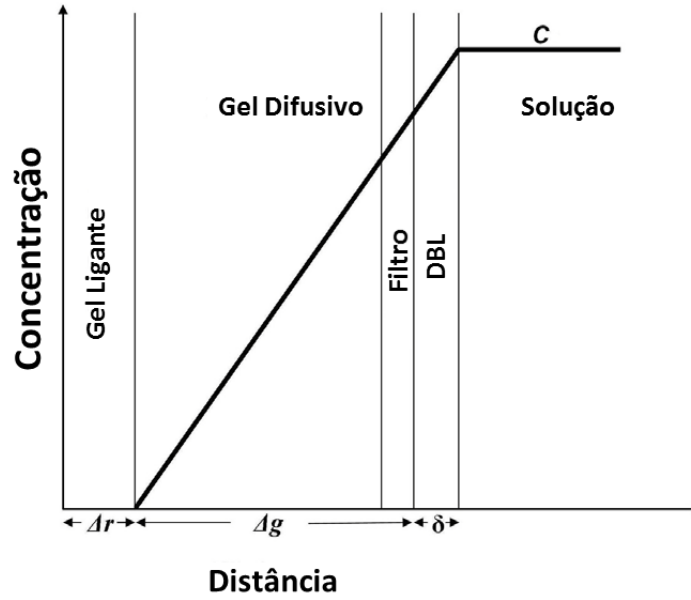


Figura 4: Esquematização do gradiente de concentração

Se a camada ligante for capaz de manter o gradiente de concentração constante, impedindo a saturação do ligante, a concentração **C'** será zero, assim, chega-se à Eq. 2: 6

$$F = \frac{DC_b}{\Delta g} \quad (2)$$

Sendo $F = M/At$, onde M é a massa do analito, A é área da janela do dispositivo e t o tempo fazendo a substituição na equação 2 para obter a equação 3:

$$M = \frac{DC_b t A}{\Delta g} \quad (3)$$

A massa M do analito acumulada no ligante é encontrada após o processo de eluição através da Eq. 4.

$$M = \frac{C_e(V_{eluyente} + V_{gel})}{f_e} \quad (4)$$

Em que C_e é a concentração analito na solução de eluição, $V_{eluyente}$ é o volume da solução eluente, V_{gel} é o volume do ligante e f_e é o fator de eluição do analito pela solução.

Sendo M determinada e D , t , A e Δg conhecidos, a concentração C_b do analito na solução de imersão dos dispositivos é obtida a partir da Eq. 5:

$$C_b = \frac{M \Delta g}{D t A} \quad (5)$$

Outro fator importante para o DGT e a porcentagem de retenção (%R) da fase ligante que é definida pela equação (1):

$$\%R = (C_i - C_f / C_i) * 100 \quad (6)$$

Onde, C_i é a concentração inicial dos analitos antes da imersão do gel e C_f é a concentração final, após retirada do gel da solução.

O fator de eluição (F_e) dos elementos pode ser calculado segundo a eq. (7):

$$F_e = M_e/M_r \quad (7)$$

Onde, **M_e** é a massa eluída e **M_r** é a massa retida no gel ligante. A **M_r** é calculada pela diferença da concentração inicial e final.

3. OBJETIVOS

Desenvolver e implementar metodologia analítica para determinação de elementos tecnologicamente críticos (ETC), particularmente, terras raras em água utilizando técnicas de DGT, testando novos tipos de ligantes e comparando a técnicas já descritas na literatura associadas a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Aplicar o método desenvolvido em amostras ambientais de forma a validar aplicação da metodologia desenvolvida

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamentos e acessórios

Para o desenvolvimento dos testes e experimentos realizados nesse projeto foram utilizados os equipamentos:

- Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (Thermo Scientific™, modelo iCAP RQ ICP-MS, Alemanha);
- Amostrador automático (Teledyne Cetac Technologies, modelo ASX-560, EUA);
- Dispositivos DGT (capa e pistão) de polipropileno (DGT® Research, Reino Unido);

- Câmara de Difusão em acrílico (Proposta por ZHANG; DAVISON, 1999)
- Mesa agitadora “Open Air Shaker” (Jeio Tech, modelo OS-3000, Coréia do Sul);
- Capela de fluxo laminar (Telstar Technologies, modelo BV-100, Espanha);
- Capela de exaustão;
- Balança analítica eletrônica (Gehaka, Brasil);
- Sistema de purificação de água (Merck Millipore, modelo Direct-Q® 5 UV, Alemanha);
- Medidor de pH e temperatura (Jenway, Reino Unido); • Medidor de condutividade elétrica (Jenway, Reino Unido);
- Agitador magnético (Fisatom, Brasil);
- Barras magnéticas (Fisatom, Brasil);
- Pinças de Polimetilpenteno (Vitlab™, Alemanha);
- Hastes de Polimetilpenteno (Kartell Labware, Itália);
- Tubos tipo Falcon de 15 mL e 50 mL (J Prolab, Brasil);
- Seringas plásticas de 20 mL (BD Plastipak, EUA);
- Filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm (Nova Analítica, Brasil);
- Vidrarias de alta qualidade utilizadas em laboratórios (pipetas graduadas, balão aferido, proveta e béquer).

Todos os materiais que foram utilizados nos preparos de amostra e soluções (vidrarias, pinças, espátulas, etc...) foram descontaminados seguindo o procedimento no qual os materiais foram imersos em um banho ácido contendo HNO₃ 20% (v/v) por 24h.

Após esse período os materiais foram lavados com água deionizada 3 vezes e em água milli-Q por 5 vezes e depois secados em uma capela de fluxo laminar.

4.2. Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização de todos os experimentos foram de grau analítico, com alta porcentagem de pureza e estão listados abaixo:

- Ácido nítrico 65% (m/v) (Merck, Alemanha);
- Ácido clorídrico (Merck, Alemanha);
- Hidróxido de sódio (Merck, Alemanha);
- Ácido Carminico
- Membranas de Nitrato de Celulose (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha);
- Resinas difusivas de Poliacrilamida (DGT® Research, Reino Unido);
- Resinas ligantes de sílica gel funcionalizada em 3-Mercaptopropyl (DGT® Research, Reino Unido).
- padrão multielementar CCS-1 (Inorganic Ventures) contendo os elementos Ce, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U.

4.3. Parâmetros do Equipamento

Os parâmetros utilizados nas medidas no ICP-MS se encontram na tabela 1

Tabela 3: Condições de operação do ICP-MS

	ICP-MS
Nebulizer	Miramist
Plasma	
RF Power (W)	1550
Flow rate nebulizer gas (L min ⁻¹)	0,50
Flow rate coolant gas (L min ⁻¹)	14,0
Flow rate auxiliary gas (L min ⁻¹)	0,80
Peristaltic pump speed (RPM)	100
Torch	
Sample depth (mm)	5,00
Vertical (mm)	0,53
Horizontal (mm)	-0,63
Acquisition	
Replicates	3
Dwell time (s)	0,01
Sweeps	10
Acquisition time (s)	14,4
Uptake time (s)	60
Analytes, m/z	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu
Internal Standard, m/z	^{208,98} Bi, ^{114,10} In
Sensitivity (¹¹⁵In)	432831,0 CPS
Background (^{220,7}Bkg)	0,0 CPS

Tabela 4: Análise de amostra de água de rio de referência (SLRS-6, NRC - CNRC) usando o sistema de dessolvatação Apex DS-ICP-QMS (DS)

	Sem Spike		
	Esperado	Obtido	Recuperação. %
¹³⁹ La	248.3 ± 12.1	239.6 ± 5.5	96
¹⁴⁰ Ce	292.7 ± 15.1	279.9 ± 7.8	96
¹⁴¹ Pr	59.1 ± 1.9	59.9 ± 1.8	101
¹⁴⁶ Nd	227.8 ± 9.4	222.2 ± 7.0	98
¹⁴⁷ Sm	39.5 ± 1.7	38.2 ± 3.6	97
¹⁵³ Eu	7.26 ± 0.35	7.78 ± 0.30	107
¹⁵⁷ Gd	31.6 ± 2.5	31.2 ± 2.6	99
¹⁶³ Dy	21.9 ± 1.1	21.5 ± 1.2	98
¹⁶⁵ Ho	4.3 ± 0.3	4.2 ± 0.3	97
¹⁶⁶ Er	12.4 ± 0.7	11.4 ± 0.7	92
¹⁶⁹ Tm	1.79 ± 0.18	1.67 ± 0.20	93
¹⁷² Yb	11.2 ± 0.7	11.2 ± 1.2	100

¹⁷⁵ Lu	1.91 ± 0.23	1.63 ± 0.20	86
-------------------	-------------	-------------	----

As tabelas 3 e 4 mostram os parâmetros utilizados no ICP-MS durante todas as análises realizadas com o equipamento. Na tabela 4 mostra os resultados obtidos da análise de uma amostra de referência de água de rio, analisando utilizando o sistema de dessolvatação Apex, onde é possível observar que para todos os elementos analisados foi possível obter bons valores de recuperação entre 86% e 101% de modo que demonstra a capacidade dos métodos de analisar esse tipo de amostra.

4.4.Preparo dos dispositivos DGT de ácido carmínico

No presente estudo foi utilizada como resina para absorção dos analitos de interesse um polímero amberlite XAD-16 impregnado com ácido carmínico, como agente ligante utilizando agarose como suporte de fixação da resina no dispositivo DGT. Foi testado também a dispersão do ácido carmínico diretamente em agarose sem presença da XAD-16 como suporte de forma simplificar e diminuir o número de etapas para síntese dos discos. Em um estudo realizado Hosseini e colaboradores e Rahmani e colaboradores foi demonstrado bons resultados dessa resina no processo de pré-concentração e de separação de elementos grupo de terras raras, como, lantânio (III), cério (III), tório (IV) além de urânio (VI) (HOSSEINI-BANDEGHARAEI et al., 2013; RAHMANI-SANI et al., 2015).

4.4.1. Preparo dos discos de ácido carmínico em amberlite XAD-16

O preparo da resina se deu de acordo com o método descrito por (HOSSEINI-BANDEGHARAEI et al., 2013). A resina XAD-16 foi imersa em uma solução de HCl 6

Mol.L⁻¹, em seguida enxaguada com água ultrapura e posteriormente lavada com uma solução de metanol 50%, novamente enxaguada com água ultrapura e seca em estufa por 30 min. Para impregnação com ácido carmínico foram utilizadas 1,0 g da resina XAD-16, previamente lavada, imersa em 200 mL de solução pH = 3 contendo 1,5 g de ácido carmínico, que foi deixada em agitação leve e constante durante 6 h e posteriormente seca em estufa a 60 °C. A resina já seca foi então lavada e uma solução de HCl 6 Mol.L⁻¹, até que todo ácido carmínico em excesso fosse retirado.

O gel ligante de XAD-16 com ácido carmínico impregnado foi preparado dissolvendo 0,15 g de agarose (1,5% m/v) em 10 ml de água ultrapura. Nesta solução foram adicionados 3 g de resina impregnada, a qual foi aquecida em chapa e agitada manualmente, formando uma suspensão. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma placa de vidro com delimitador da espessura para o gel, a suspensão foi deixada para resfriar até a formação do gel. A lâmina de gel foi cortada em discos de 25 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura. Os discos foram armazenados a 4°C em um tubo com água purificada.

4.4.2. Preparo dos discos de Ácido Carmínico imobilizado diretamente em agarose

O gel ligante de ácido carmínico impregnado foi preparado dissolvendo 0,15 g de agarose (1,5% m/v) em 10 ml de água ultrapura. Nesta solução foram adicionados 3 g de ácido carmínico, a qual foi aquecida em chapa e agitada manualmente, formando uma suspensão, a qual foi transferida para uma placa de vidro com delimitador da espessura para o

gel. A suspensão foi deixada para resfriar até a formação do gel. A lâmina de gel foi cortada em discos de 25 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura.

Os discos foram armazenados a 4°C em um tubo com água purificada. Foi realizada a troca da água no mínimo 3 vezes com um período de repouso para retirar o excesso de ácido carmínico, para então, utilizar a fase ligante. Foi testado posteriormente o preparo do gel ligante utilizando 1 g de ácido carmínico o qual obteve uma performance semelhante ao gel preparado com 3g. Assim, os testes subsequentes foram realizados utilizando discos de géis contendo 1 g do ácido.

4.4.3. Montagem dos dispositivos DGT

O processo de montagem foi realizado colocando-se sobre o pistão de polipropileno o gel ligante (figura 1 A), seguido do gel difusivo de agarose (figura 1 B) e por último uma membrana filtro de nitrato de celulose (figura 1 C). Uma luva de



Figura 5: Etapas de montagem do dispositivo DGT: (A) gel ligante, (B) gel difusivo, (C) filtro, (D) luva de polipropileno.

polipropileno então foi colocada por cima deixando uma janela de 2 cm de diâmetro e fixando os discos no dispositivo (figura 1 D).

4.5.Calculos

4.5.1. Procedimento do cálculo do Limite de Determinação e Limite de Quantificação Instrumentais

Para determinar o Limite de Determinação Instrumental foi calculado a partir da equação (4):

$$LD_{INS} = \sigma_{ams} . 3 \quad (4)$$

Onde o **LD_{INS}** corresponde ao limite de determinação instrumental e o σ_{ams} corresponde ao desvio padrão da massa calculada das amostras sem o analito (brancos).

O desvio padrão foi calculado com a equação a seguir (5):

$$\sigma_{ams} = ((\sum (a_i - a_m)^2) / n)^{1/2} \quad a_i = a_1, a_2, a_3 \dots a_n \quad (5)$$

Onde, **a_i** corresponde a massa de uma das amostras (branco); **a_m** é a média de todas as amostras utilizadas para este cálculo; e **n** é o número total de amostras (branco) utilizadas para o cálculo. Foram utilizadas no mínimo 9 amostras para o presente estudo.

O Limite de Quantificação Instrumental foi calculado a partir da equação (6):

$$LQ_{INS} = \sigma_{ams} . 10 \quad (6)$$

Onde o **LQ_{INS}** corresponde ao limite de quantificação instrumental e σ_{ams} corresponde ao desvio padrão da massa das amostras sem o analito (brancos) calculadas, como mencionado anteriormente.

4.5.2. Procedimento do cálculo do Limite de Determinação dos dispositivos DGT

O Limite de Determinação foi calculado a partir da equação (7):

$$LD=3. \sigma_{br}/FP \quad (7)$$

Sendo o **LD** o limite de determinação dos dispositivos DGT; o **FP** é o fator de pré-concentração dos dispositivos DGT; e o σ_{br} corresponde ao desvio padrão das massas calculadas dos discos ligantes eluídos que não passaram pelo processos de imersão, portanto sem analito.

O Fator de pré-concentração foi calculado a partir da equação (8):

$$FP = (\sum((b_i / C_{bc}))/n) \quad b_i = b_1, b_2, b_3 \dots b_n \quad (8)$$

Onde **b_i** corresponde a massa calculada de uma das amostras com maior tempo de imersão, sendo utilizadas para este presente estudo, as amostras com tempo de imersão de 24 horas; **C_{bc}** é a concentração calculada do respectivo analito da solução de imersão; e **n** é o número total de amostras utilizadas para o cálculo. Foram utilizadas no mínimo 9 amostras para o presente estudo.

O desvio padrão das massas calculadas dos discos ligantes eluídos que não passaram pelo processos de imersão foram calculadas com a equação (9):

$$\sigma_{br}=(\sum(c_i-c_m)^2/n)^{1/2} \quad c_i = c_1, c_2, c_3 \dots c_n \quad (9)$$

Onde, **c_i** corresponde a massa calculada de uma das amostras dos discos ligantes que passaram pelo processo de eluição sem serem imersos anteriormente, portanto sem analito; **c_m** é a média de todas as amostras utilizadas para este cálculo; e **n** é o número total de amostras utilizadas para este cálculo. Sendo também, utilizadas no mínimo 9 amostras para o presente estudo.

5. Resultados e Discussão

5.1 Comparação entre a imobilização direta e imobilização em resina

Os géis ligantes de ácido carmínico e XAD-16+ácido carmínico foram avaliados de acordo com suas capacidades de retenção, para decidir qual combinação seria mais apropriada para seguir no desenvolvimento do método. Após processo de imersão e

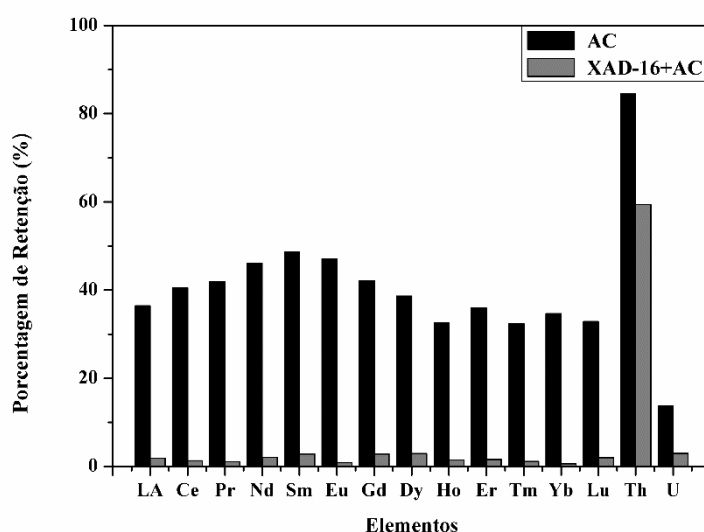


Figura 7: Fator de retenção para Ce, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U nos géis de ácido carmínico e XAD-16+ácido carmínico

leitura no ICP-MS foram obtidas as porcentagens de retenção para os 15 elementos.

Para o gel ligante composto por ácido carmínico imobilizado diretamente em agarose foram obtidas porcentagens de retenção dos analitos entre 30% e 50% com o tório e uranio apresentando 84% e 14%, respectivamente, se diferenciando do comportamento do demais elementos. No entanto, o gel composto de XAD-16 impregnada com ácido carmínico e imobilizado em agarose, apresentou porcentagens entre 1% e 3% para quase todos os elementos analisados com exceção do tório (59%). A utilização do gel ligante com ácido carmínico diretamente imobilizado em agarose, quando comparada ao gel

4.5.3. Procedimento do cálculo da Capacidade de Troca

A Capacidade de Troca foi calculada a partir da equação (10):

$$CT = MR/MA.C. \quad (10)$$

Onde **CT** corresponde a capacidade de troca de íons do disco com ácido carmínico imobilizado; **MR** é a média da massa do analito retida no disco (mg); E **MA.C.** é a massa de ácido carmínico imobilizada em cada disco (g), sendo calculado 0,01178 gramas de ácido carmínico por disco.

4.6.Procedimentos para otimização do método e performance da resina

4.6.1. Capacidade de Troca e do Fator de Eluição dos TCEs.

Para verificar a capacidade de troca (CT) e o fator de eluição (FT) foi utilizada uma solução padrão de concentração $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ em pH 3, contendo os elementos Ce, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U. Os testes foram feitos em triplicata para cada tipo de ligante (A.C. - procedimento 4.2.2 e XAD-16 com A.C. – procedimento 4.2.1), totalizando 6 tubos de centrífuga (de 50 mL) com 30mL de solução. Foi amostrado uma alíquota das soluções no início do experimento (alíquota inicial) e em seguida inserido o gel ligante. As soluções com os discos imersos foram mantidas em agitação constante durante 24 horas. Após o período de agitação foi retirada mais alíquota do tubo (alíquota final) e os discos foram retirados das soluções e transferidos para tubos de centrifugas (de 15 mL) contendo 2 mL de HCl 2 mol.L^{-1} para processo de eluição. Em seguida, os tubos foram mantidos em agitação constante durante 24 horas. Após esse

período, os discos foram retirados e descartados. Foi retirada uma alíquota de 1 mL dessa solução, diluída 15 vezes e acidificada com HNO_3 a 2% (v/v) para determinações por ICP-MS.

4.6.2. Curva de imersão e cálculo do coeficiente de imersão.

Para a o teste da curva de imersão (massa acumulada x tempo) foi preparada 4,5 L de solução contendo Ce, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U uma concentração de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$; pH 5,5, ajustado com NaOH; força iônica $0,03 \text{ Mol.L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 , com. Foram imersos 12 dispositivos na solução contendo os analitos. Os dispositivos permaneceram imersos e a solução mantida em agitação constante a uma temperatura de 25°C .

Foram retirados 3 dispositivos e uma alíquota de cada solução de imersão nos períodos de 4, 8, 12 e 24 horas. Os dispositivos foram desmontados, o filtro e o disco difusivo descartados. Seguindo o procedimento de eluição, já descrito acima para os testes de CT e FT item 4.3.1.. Em seguida foram retiradas alíquotas de 1 mL da solução de eluição que foi posteriormente diluída 15 vezes e acidificada com HNO_3 e analisadas utilizando ICP-MS.

4.6.3. Efeito da Força Iônica e pH

Devido a possível variação de parâmetros como pH e força Iônica (FI) no ambiente, foi realizado experimentos foram realizados experimentos em diferentes condições de pH e FI.

Para o estudo da influência da FI e pH na retenção dos analitos pelo gel ligante foram preparadas 4 soluções de 2 L, e concentração de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Ce, Th, La, Pr, Nd,

Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U para ambos os testes. Para o teste de FI, as soluções dos analitos foram preparadas variando a FI através da concentração NaNO_3 nas quatro soluções e mantendo o pH fixo em 5,5: $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 . Para o teste de pH, de forma similar ao teste de FI, variou-se o pH das quatro soluções, mantendo a FI constante em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$: 3,5, 5,0, 6,5 e 8,0.

Foram imersos 3 dispositivos, preparados de acordo com o processo descrito anteriormente, por um período de 6 horas sob agitação constante com mostrado na figura



Figura 6: Imersão para teste de FI e pH

2.

Foram retiradas alíquotas das soluções ao iniciar e ao terminar do período de imersão. Após esse tempo os dispositivos foram retirados e desmontados e realizado o processo de eluição, como descrito anteriormente. Foi retirado 1 mL da solução de eluição que foi diluído 15 vezes e acidificado com HNO_3 e a solução foi analisada com ICP-MS.

ligante com XAD-16 + ácido carmínico, mostrou uma melhor performance além de proporcionar uma maior praticidade, rapidez e economia. Essas vantagens podem ser observadas durante o preparo da resina e confecção dos géis, onde há menor consumo de materiais e reagentes (ácidos, metanol e água ultrapura para retirada de impurezas) e uma redução no tempo do preparo da resina, visto que deixam de ser realizadas as lavagens e as secagens do procedimento de síntese, configurando assim um método mais verde e assim mais adequado para aplicação em análises ambientais.

5.2 Curvas de imersão e coeficientes de difusão

Após a seleção do gel ligante foi determinado a sua capacidade de troca, fator de eluição e coeficiente de difusão. Os dados foram obtidos a partir de uma curva de imersão de 24h a 25°C e pH 5,5, e estão apresentados na Tabela 1, onde também se apresenta coeficiente de difusão dos elementos terras raras para poliacrilamida e chelex-100 (HUANG et al., 2021). Os coeficientes difusão da literatura foi calculado pelo autor com temperatura ajustada em 25°C e pH 6,5.

Tabela 5: Equações da reta, valores de para x (intercept) e y (Slope) e R²

	Intercept	Slope	R²
Ce	12,8032	27,2265	0,9976
LA	7,0376	28,2484	0,9983
Nd	9,3980	26,1870	0,9972
Pr	7,8446	27,5421	0,9969
Sm	9,8114	25,4006	0,9978
Gd	3,2395	26,3927	0,9991
Dy	-9,8382	28,0305	0,9991
Er	-17,6626	28,2319	0,9981
Yb	-29,4167	28,8790	0,9978

Eu	-12,0194	29,4336	0,9988
Ho	-1,4735	24,7234	0,9993
Lu	-7,5655	25,4547	0,9989
Tm	-2,7557	23,4615	0,9992
Pm	6,9729	8,4337	0,9862

Tabela 6: Capacidade de Troca, Fator de eluição e Coeficientes de Difusão Calculados para 25°C.

Elemento	Capacidade de Troca Mínima mg/g (MR/MA.C.) ^b	Fator de Eluição	Coeficiente de Difusão em cm^2s^{-1} (encontrado) Valores em $\times 10^{-06}$ pH 5,5 – 25°C	Coeficiente de Difusão em cm^2s^{-1} (Literatura) ^a Valores em $\times 10^{-06}$ pH 6,5 – 25°C
La	0,1077	0,771952	3,94	4,36
Ce	0,1175	0,764818	3,87	4,30
Pr	0,1248	0,756188	3,90	4,28
Nd	0,1247	0,778701	3,79	4,94
Sm	0,1319	0,779268	3,71	4,44
Eu	0,1304	0,752923	4,13	4,44
Gd	0,1086	0,801403	3,75	4,38
Dy	0,1075	0,799175	3,94	4,34
Ho	0,0915	0,873347	3,45	4,11
Er	0,0955	0,814304	3,97	4,31
Tm	0,0861	0,893403	3,25	4,13
Yb	0,0968	0,792174	4,06	4,33
Lu	0,0935	0,808141	3,50	4,13
TOTAL	1,7724	--/--	--/--	--/--

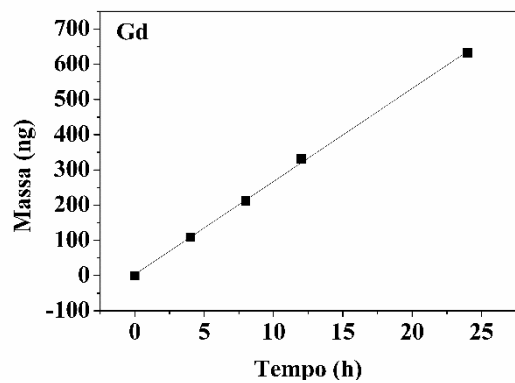


Figura 8: curva de imersão para Gd

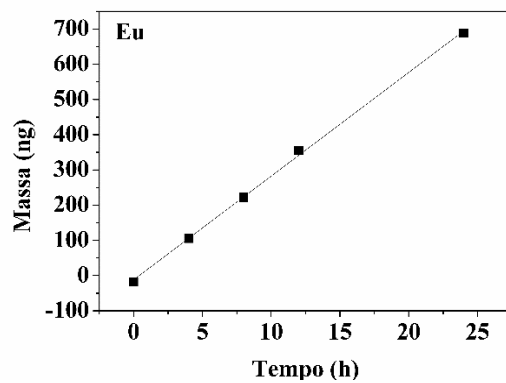


Figura 9: curva de imersão Eu

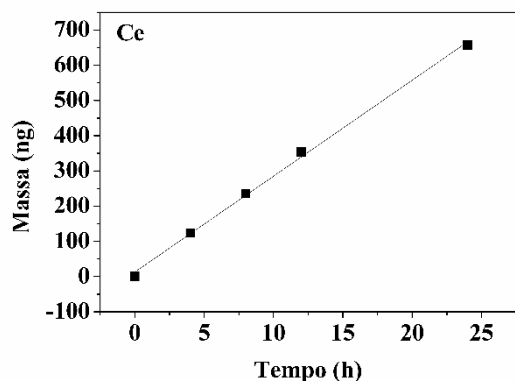


Figura 11: Curva de imersão para Ce.

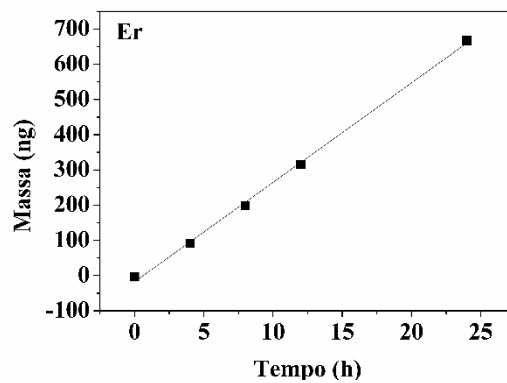


Figura 10: curva de imersão para Er

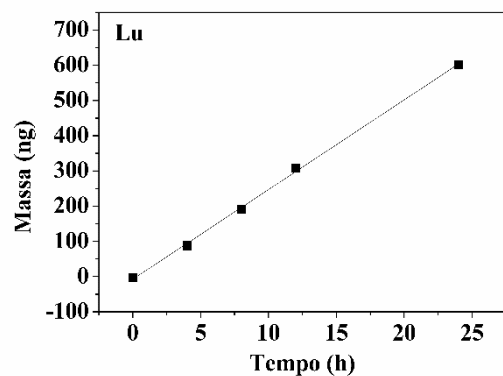


Figura 17: curva de imersão para Lu

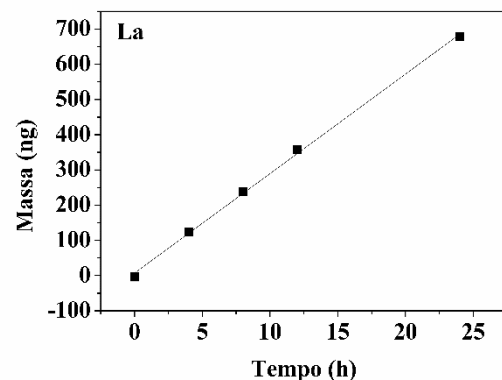


Figura 16: curva de imersão para La

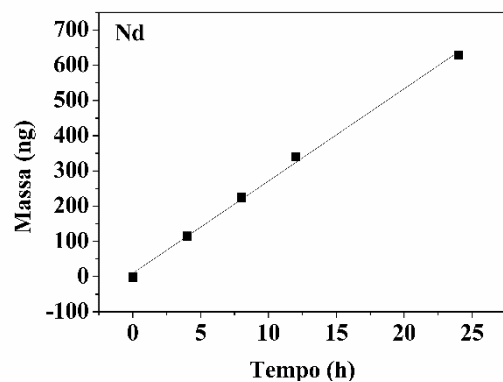


Figura 14: curva de imersão para Nd

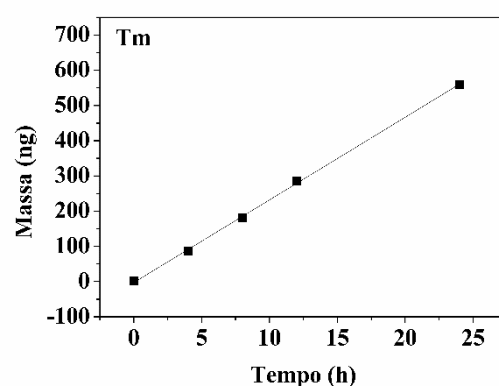


Figura 15: curva de imersão para Tm

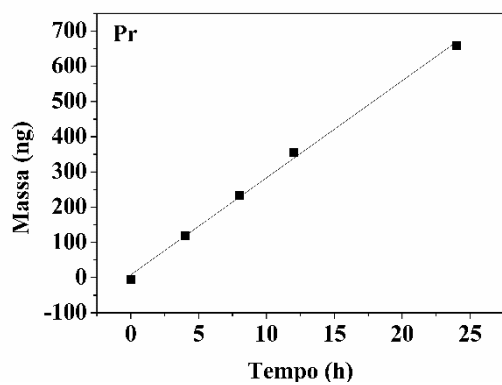


Figura 18: curva de imersão para Pr

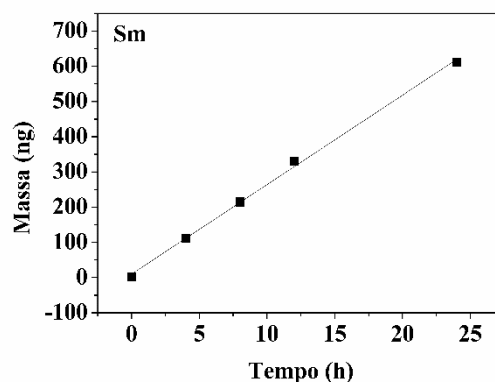


Figura 19: curva de imersão para Sm

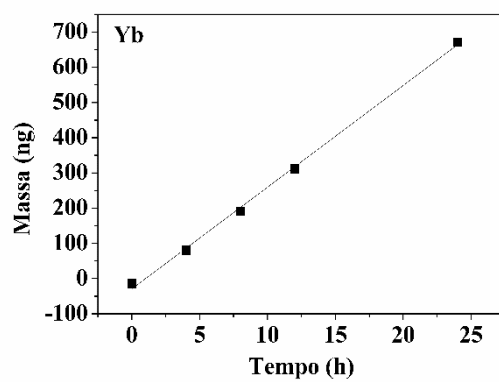


Figura 20: curva de imersão para Yb

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão se aproximam dos valores da literatura com uma pequena variação que pode ser explicada pela variação do pH ou a variação da força iônica. A variação desses parâmetros pode influenciar o coeficiente de difusão (FATIN-ROUGE et al., 2003; GUTENWIK; NILSSON; AXELSSON, 2004). Todos elementos analisados apresentaram uma resposta linear como visto nas figuras 9 à 21 o que permitiu a determinação dos coeficiente de difusão para esses elementos utilizando a equação 5 apresentada no item 2.2.

Efeito da força iônica e pH

Após a determinação dos coeficientes de difusão foi investigado a influência da força iônica na solução na performance do dispositivo DGT proposto. O parâmetro foi avaliado variando a força iônica de uma solução de imersão e avaliando a razão entre a concentração no DGT (C_{DGT}) e a concentração na solução (C_{SOL}) calculando C_{DGT}/C_{SOL} . Os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras 23 à 34. É possível analisar que um comportamento similar para quase todos os elementos onde a variação com a força iônica em valores mais altos se encontram perto do valor ideal de 1, contudo em força iônica mais baixas com em $0,005 \text{ Mol.L}^{-1}$ apresentam uma variação maior consistente para todos os elementos de 30% a 40% o que pode indicar a ação de forças de atração (DAVISON; ZHANG, 2012)(WARNKEN; ZHANG; DAVISON, 2005). Dessa forma é possível que para a utilização desse do dispositivo nessa configuração, em caso de análises em ambientes que apresentem baixa força iônica seja necessário calcular a o coeficiente de difusão aparente (onde se considera de força iônica específica) para o cálculo do coeficiente de difusão.

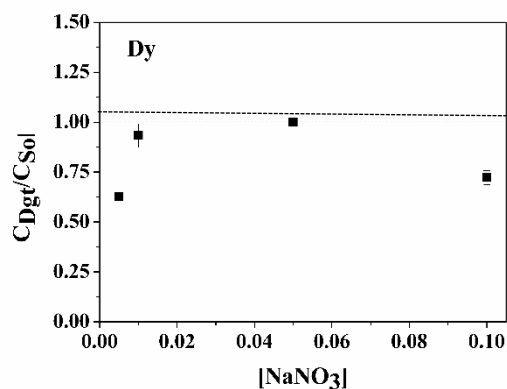


Figura 23: Efeito da FI na capacidade de retenção de Dy. $N=X$, Média $\pm$ SD.

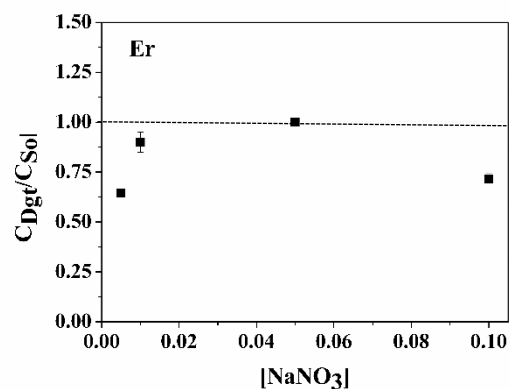


Figura 24: Efeito da FI na capacidade de retenção de Er

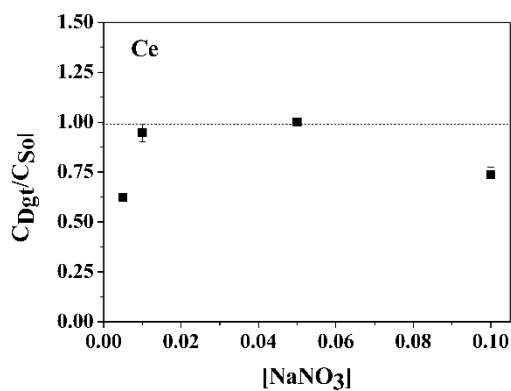


Figura 21: Efeito da FI na capacidade de retenção de Ce

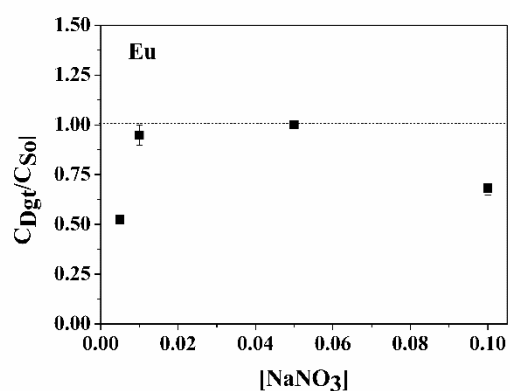


Figura 22: Efeito da FI na capacidade de retenção de Eu

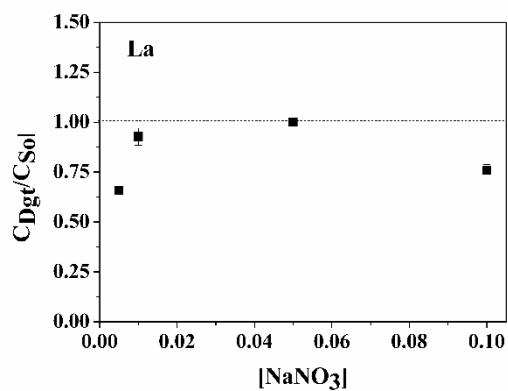


Figura 27: Efeito da FI na capacidade de retenção de La

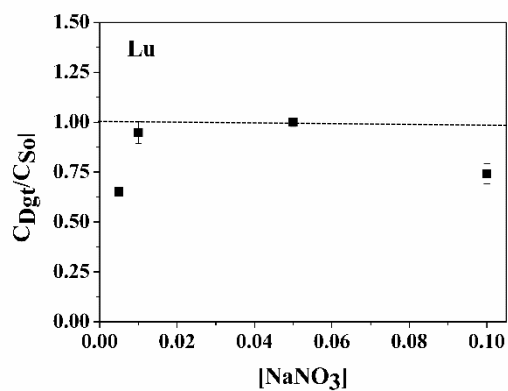


Figura 28: Efeito da FI na capacidade de retenção de Lu

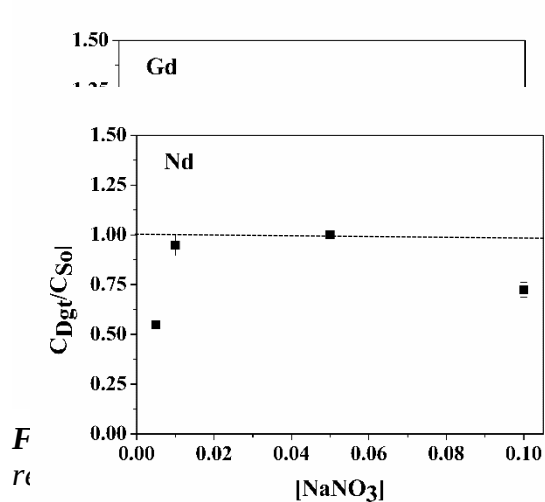


Figura 29: Efeito da FI na capacidade de retenção de Nd

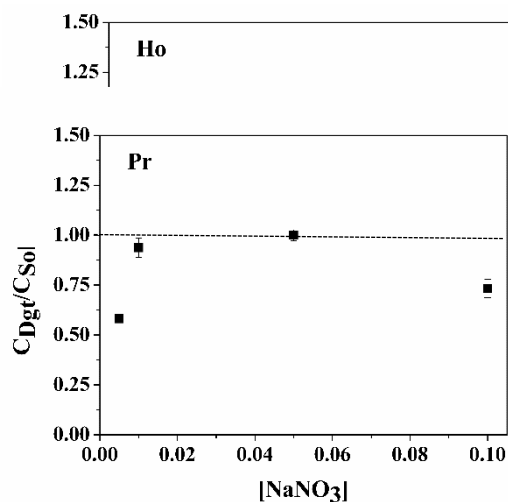


Figura 30: Efeito da FI na capacidade de retenção de Ce

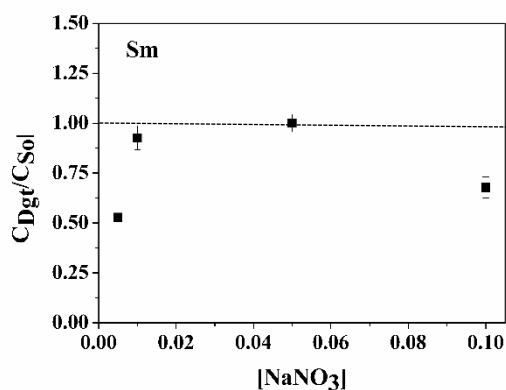


Figura 31: Efeito da FI na capacidade de retenção de Sm

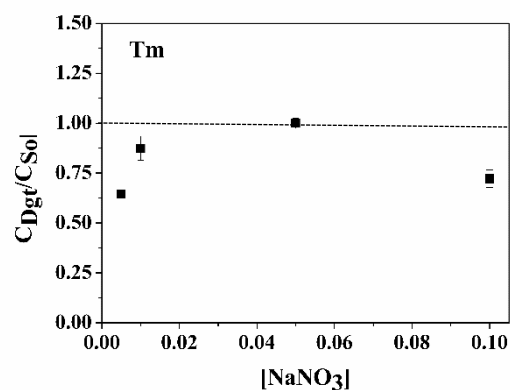


Figura 32: Efeito da FI na capacidade de retenção de Tm

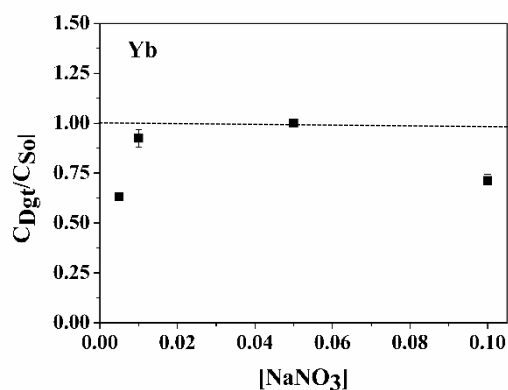


Figura 33: Efeito da FI na capacidade de retenção de Yb

Foi avaliado também a influência do pH na performance do dispositivo DGT. De forma análoga, a análise feita para a força iônica, a análise foi feita variando o pH de uma dada solução de imersão e avaliando a razão C_{DGT}/C_{SOL} . Os resultados podem ser vistos figuras 34 a 46. Foi observado uma variação menor que 20% para a maior parte dos elementos analisados estando dessa forma próximo do valor ideal de 1.

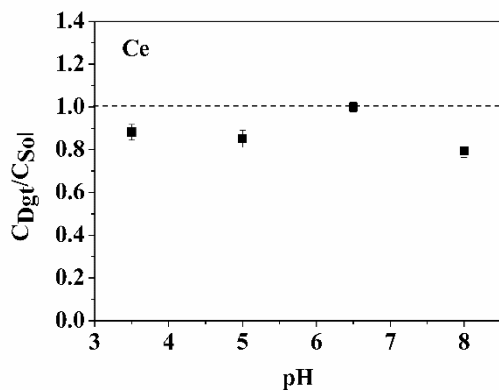


Figura 35: Efeito da pH na capacidade de retenção de Ce.

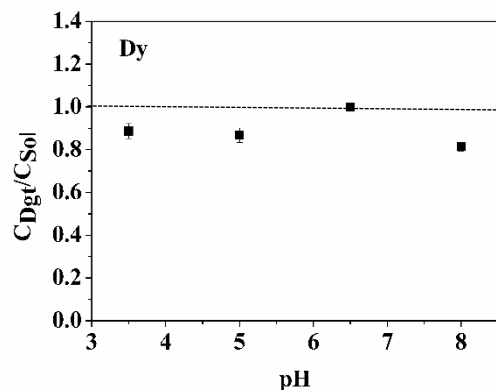


Figura 34: Efeito da pH na capacidade de retenção de Dy

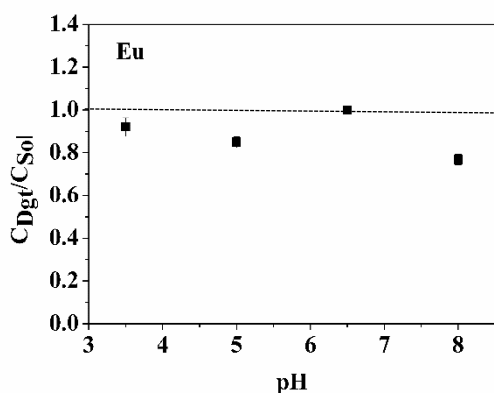


Figura 36: Efeito da pH na capacidade de retenção de Eu

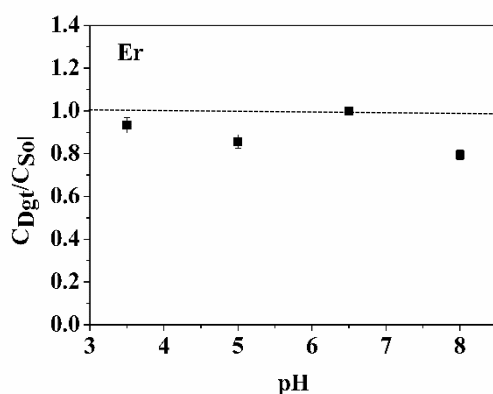


Figura 37: Efeito da pH na capacidade de retenção de Er

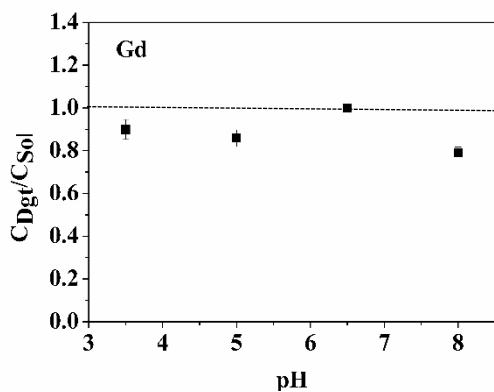


Figura 39: Efeito da pH na capacidade de retenção de Gd

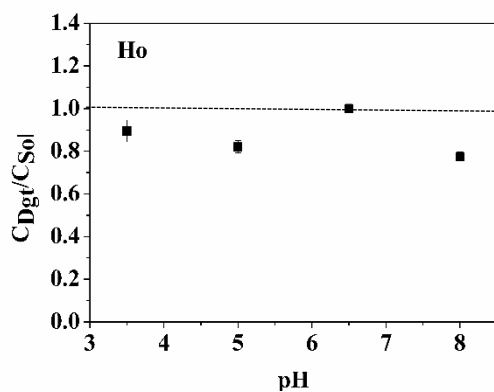


Figura 38: Efeito da pH na capacidade de retenção de Ho

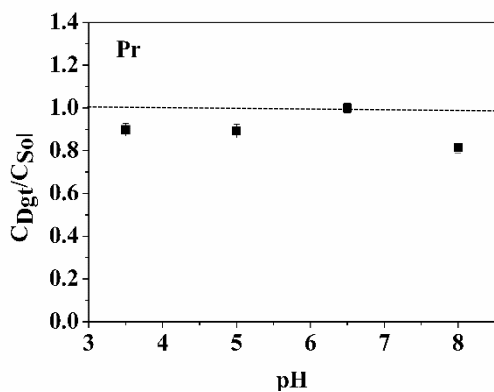


Figura 41: Efeito da pH na capacidade de retenção de Pr

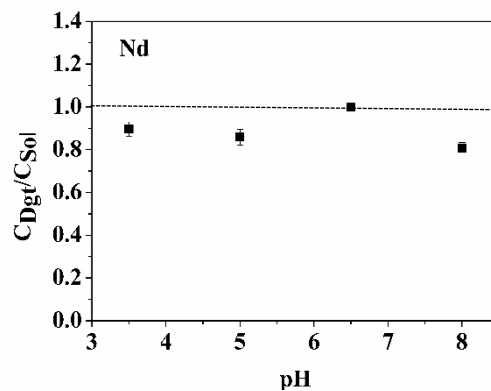


Figura 40: Efeito da pH na capacidade de retenção de Nd

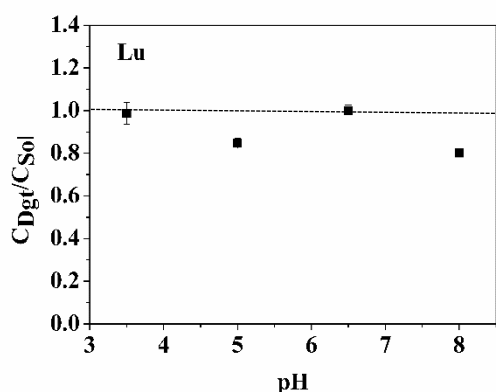


Figura 43: Efeito da pH na capacidade de retenção de Lu

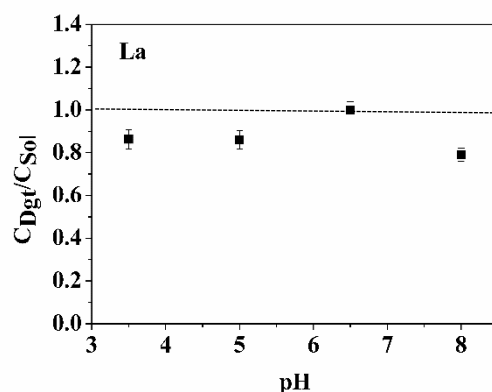


Figura 42: Efeito da pH na capacidade de retenção de La

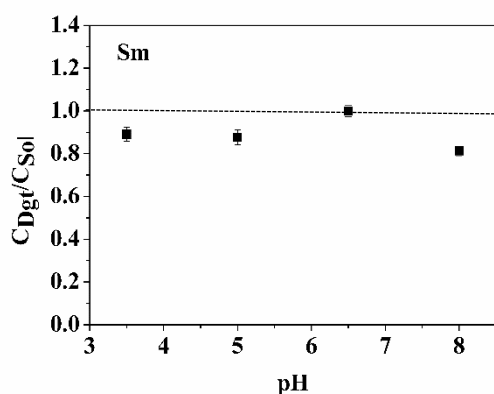


Figura 44: Efeito da pH na capacidade de retenção de Sm

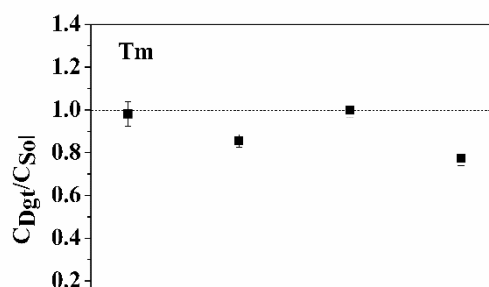


Figura 45: Efeito da pH na capacidade de retenção de Tm

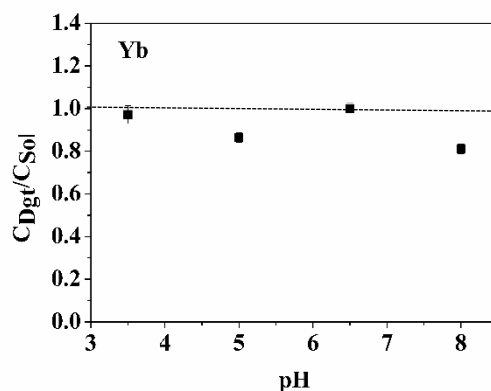


Figura 46: Efeito da pH na capacidade de retenção de Yb

Tabela 7: Limite de Determinação Instrumental e Limite de determinação do DGT

Elemento	LD _{INS} (ng.L ⁻¹)	LD _{DGT} (ng.L ⁻¹)
La	1,405	0,103
Ce	1,499	0,111
Pr	1,732	0,167
Nd	2,838	0,231
Sm	2,159	0,171
Eu	2,008	0,137
Gd	1,920	0,157
Dy	1,796	0,143
Ho	1,406	0,178
Er	1,052	0,084
Tm	1,501	0,213
Yb	1,279	0,104
Lu	19,169	2,405

A IUPAC defini o limite de detecção (LD) como a menor resposta que pode ser detectada de forma razoável com uma técnica analítica, e é definida como 3 vezes o desvio padrão das medidas de branco. Foram calculados os limites de detecção instrumental assim como o LD para dispositivo DGT dispostos na tabela 2, o qual foi calculado utilizando a equação do DGT, equação 5 do item 2.2., e utilizando o fator de pré-concentração, através das medidas realizadas no ICP-MS.

Pode se observar que os LD_{INS} e LD_{DGT} apresentam uma variação média de 10 vezes para os elementos analisados, com exceção do urânio que apresentou uma variação de aproximadamente 3 vezes. Não foi possível determinar o LD_{DGT} para o tório, pois não foi possível calcular o seu coeficiente de difusão o que não permite usar a equação do DGT. A variação observada entre o LD_{INS} e o LD_{DGT} se dá pelo efeito da pré-concentração que o dispositivo DGT proporciona.

Para a validação do método desenvolvido a técnica foi aplicada em amostras ambientais coletadas em uma área de mineração de urânio em descomissionamento, em Caldas em Minas Gerais na INB, em dois pontos, BNF1 e 147, A e B como mostrados na figura 53, respectivamente. O ponto BNF1 se caracteriza por ser um ponto de drenagem ácida em qual se apresenta um pH de 3,7, enquanto que o ponto 147 é um lago fora da área de mineração de pH 7,2. Os pontos foram selecionados de forma a testar a resina em condições diversas.

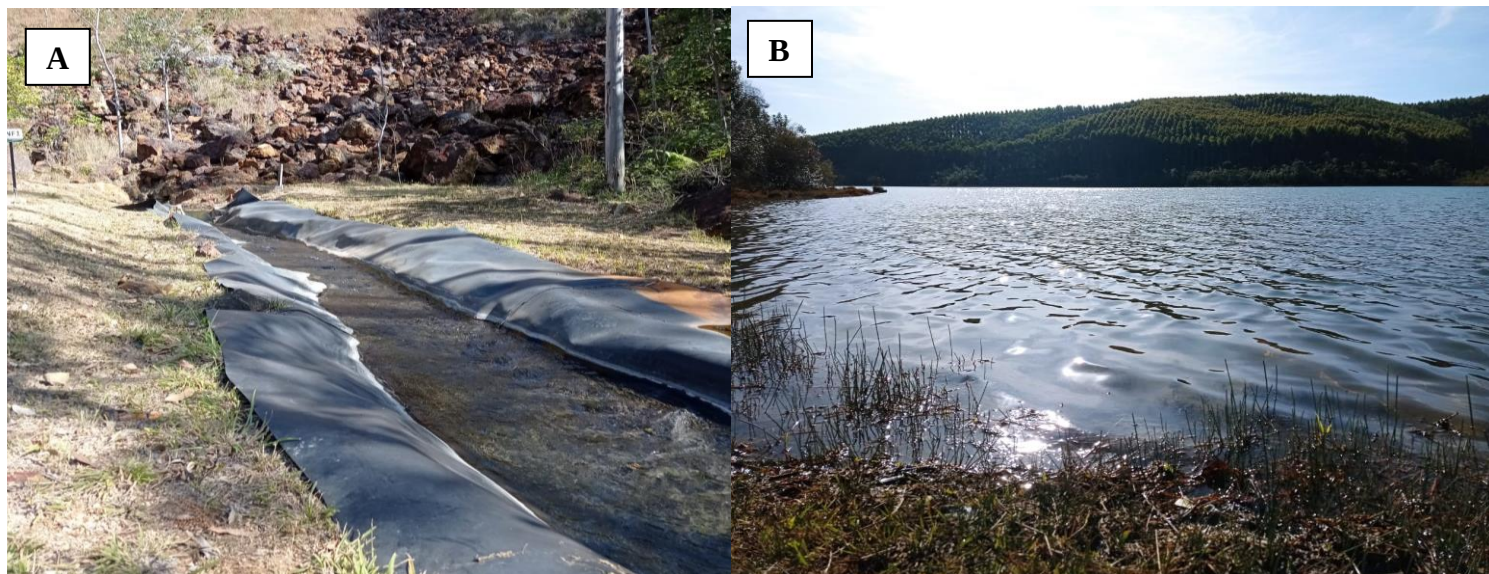


Figura 47:(A) Ponto BNF de drenagem ácida;(B) Lago, ponto147

Foram coletados 2 litros de amostra em cada ponto e foram feitas as imersões em laboratório, seguindo o procedimento dos testes anteriores, foram imersos 3 DGT convencionas utilizando a resina chelex-100 e 3 contendo a gel contendo o ácido carmínico durante 24 horas, após esse período foram retirado e eluidos as amostras, diluídas e foram lidas no ICP-MS com o sistema de dessolvatação Apex acoplado.

Foi feito também uma segunda imersão nas mesmas amostras contudo foram feitas um spike de uma solução padrão de terras raras de 100 ppb seguindo o mesmo procedimento anterior. Os resultados das concentrações para chelex-100 e AC foram plotados junto para a comparação dos dois métodos, os dados podem ser observados nas figuras 54 a 57.

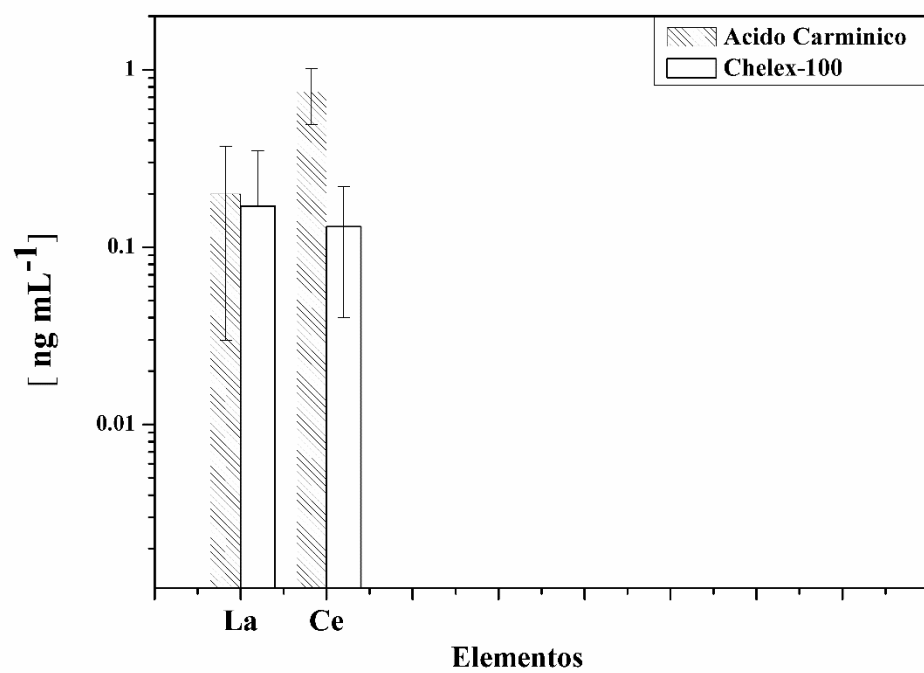


Figura 48: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra 147

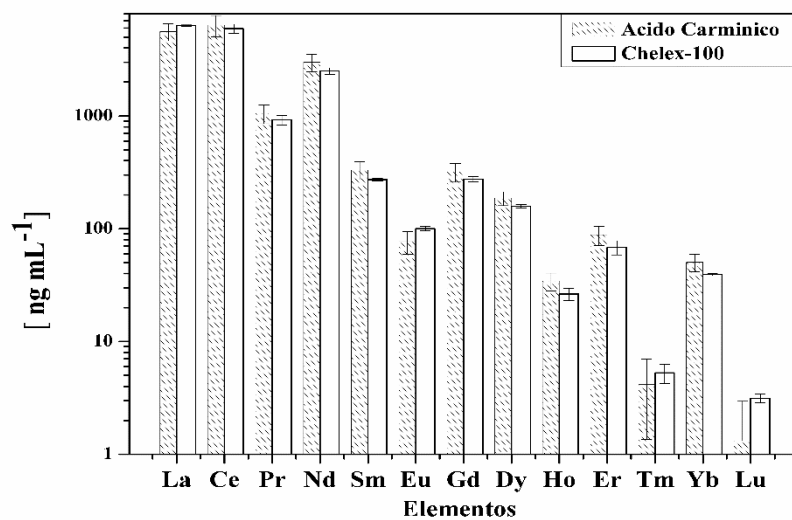


Figura 50: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra BNF

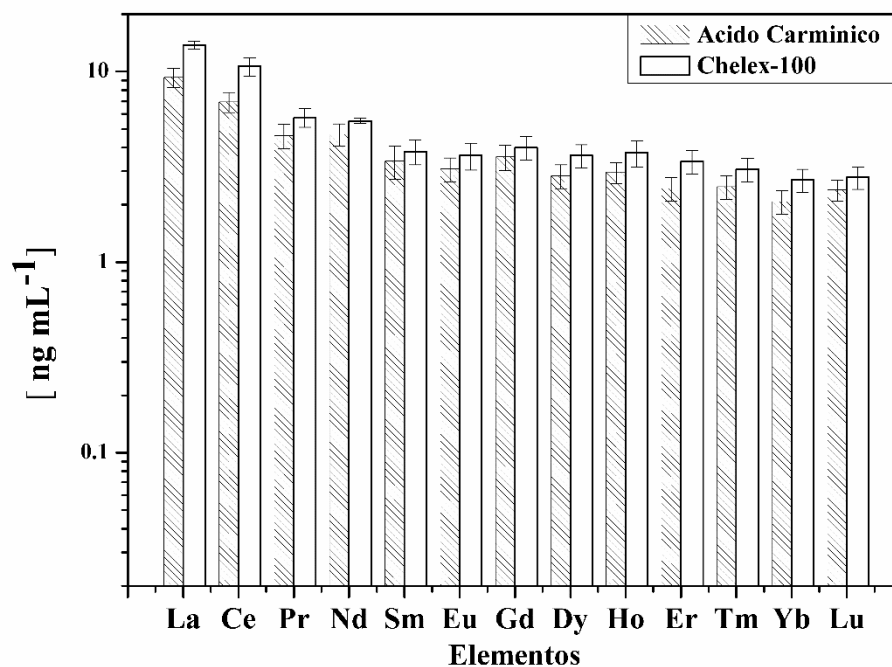


Figura 49: Relação entre reposta do dispositivo DGT com ácido carmínico e chelex-100 para os elementos terras raras, na amostra 147s

Analisando as figuras é possível observar que ao comparar as duas técnicas, chelex-100 e AC, que ambas as técnicas apresentam um comportamento similar com uma pequena variação nos valores encontrados para os elementos terras raras. Para os pontos BNF e BNFs, figuras 56 e 57, os resultados obtidos não mostram variação entre eles isso se deve provavelmente a alta concentração do REE nessas amostra, proveniente da drenagem ácida da mina que devido a suas características de pH ácido, entorno de 3,7, permite que esses elementos sejam lixiviados das rochas e também se encontrem mais disponível e assim em maior concentração fazendo com que o spike não representasse uma diferença significativa nos resultados obtidos.

Contudo nos pontos 147 e 147s, figuras 54 e 55, vemos um comportamento diferente entre as amostras analisadas. No ponto 147 só foi possível determinar os elementos La e Ce, enquanto que na amostra do foi adicionado o spike foi possível identificar todos os elementos terras raras analisados, isso se deve provável as características do ponto, que se caracteriza por um pH neutro, entorno de 6,7, o que faz com que os elementos diferentemente da drenagem assim não seja lixiviados e se encontrem em menor concentração, outro fator que influencia nas concentrações é o fato de esse ponto não sofrer influência direta da área de mineração e se encontra após todas as etapas de tratamento e remediação que são feitas no local de forma que a amostra 147s na qual foi feita a adição das terras é possível observar todos os elementos .

6. Conclusões

O método, parcialmente desenvolvido, para determinação de TCE's terras raras se mostrou eficiente para determinação de 14 elementos, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U, dos 15 testados, sendo que apenas o tório (Th) não apresentou linearidade para curva de imersão o que indica que para esses elementos a lei de fick não se aplica e portando não pode ser analisado pela técnica de DGT.

A metodologia desenvolvida ao ser comparada com o método já estabelecido utilizando a chelex-100 ´foi possível observa que ambos

7. Bibliografia

- ALLEVI, P. et al. Synthesis of carminic acid, the colourant principle of cochineal. **Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions 1**, n. 3, p. 575–582, 1998.
- AMAI, R. S. et al. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 146–150, 2010.
- CÁNOVAS, C. R.; BASALLOTE, M. D.; MACÍAS, F. Distribution and availability of rare earth elements and trace elements in the estuarine waters of the Ría of Huelva (SW Spain). **Environmental Pollution**, v. 267, 2020.
- DAHLQVIST, R.; ANDERSSON, P. S.; INGRI, J. The concentration and isotopic composition of diffusible Nd in fresh and marine waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 233, n. 1–2, p. 9–16, 2005.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) back to basics. **Environmental Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2012.

EISNER, T. et al. Red cochineal dye (carminic acid): Its role in nature. **Science**, v. 208, n. 4447, p. 1039–1042, 1980.

EL-MOSELHY, M. M.; SENGUPTA, A. K.; SMITH, R. Carminic acid modified anion exchanger for the removal and preconcentration of Mo(VI) from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 442–446, 2011.

EPA. **Rare Earth Elements : A Review of Production , Processing , Recycling, and Associated Environmental Issues** United States Environmental Protection Agency. [s.l: s.n.].

FATIN-ROUGE, N. et al. Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: The relative influence of electrostatic and specific interactions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 44, p. 12126–12137, 2003.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. ~ DD. v. 37, n. 5, 1992.

GUTENWIK, J.; NILSSON, B.; AXELSSON, A. Determination of protein diffusion coefficients in agarose gel with a diffusion cell. **Biochemical Engineering Journal**, v. 19, n. 1, p. 1–7, 2004.

HANS WEDEPOHL, K. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.

HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. et al. A novel extractant-impregnated resin containing carminic acid for selective separation and pre-concentration of uranium(VI) and thorium(IV). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 108–124, 2013.

HUANG, J. et al. Evaluation of the Chelex-DGT technique for the measurement of rare earth elements in the porewater of estuarine and marine sediments. **Talanta**, v. 230, n. October 2020, p. 122315, 2021.

LEE, S. et al. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 17, p. 10291–10300, 2014.

MALHOTRA, N. et al. An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms. **Animals**, v. 10, n. 9, p. 1–27, 2020.

OLESIK, J. W. ICP-OES Itt / MS. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 1, 2000.

PAGANO, G. et al. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements- Knowledge gaps and research prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 115, p. 40–48, 2015.

PARAK, T. Rare earths in the apatite iron ores of lapland together with some data about the Sr, Th and U content of these ores. **Economic Geology**, v. 68, n. 2, p. 210–221, 1973.

RAHMANI-SANI, A. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on

sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 152–163, 2015.

RAJU, K. K.; RAJU, A. N. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: The distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils. **Environmental Geology**, v. 39, n. 10, p. 1102–1106, 2000.

RODRÍGUEZ, J. G. et al. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. **Science of the Total Environment**, v. 783, n. April, p. 147001, 2021.

RODUSHKIN, I. et al. Application of double-focusing sector field ICP-MS for determination of ultratrace constituents in samples characterized by complex composition of the matrix. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 203–213, 1 maio 2018.

ROMERO-FREIRE, A. et al. **Less-studied technology-critical elements (Nb, ta, ga, in, ge, te) in the marine environment: Review on their concentrations in water and organisms** *Frontiers in Marine Science* Frontiers Media S.A., , 2019.

SCHMIDT, K.; PAUL, S. A. L.; ACHTERBERG, E. P. Assessing the availability of trace metals and rare earth elements in deep ocean waters of the Clarion-Clipperton Zone, NE Pacific: Application of an in situ DGT passive sampling method. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 155, p. 116657, 2022.

SINCLAIR, D. J.; KINSLEY, L. P. J.; MCCULLOCH, M. T. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 11, p. 1889–1901, 1998.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS**. [s.l: s.n.].

TODD, W. J. Urban and Regional Land Use Change Detected By Using Landsat Data. **J Res US Geol Surv**, v. 5, n. 5, p. 529–534, 1977.

VASCONCELOS, N. M. S. **Fundamentos de Química Analítica Quantitativa**. [s.l: s.n.].

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 17, p. 5440–5446, 2005.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 19, p. 3391–3400, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 18, p. 4447–4457, 2000.

ZHU, Z.; PRANOLO, Y.; CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production - A review. **Minerals Engineering**, v. 77, p. 185–196, 2015.

