

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM  
AMOSTRAS DE CATALISADORES GASTOS E ESTUDOS DE  
INTERFERÊNCIAS POR ÍONS POLIATÔMICOS EM  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E CÉLULA DE REAÇÃO**

**Jessee Severo Azevedo Silva**

Florianópolis - SC  
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM  
AMOSTRAS DE CATALISADORES GASTOS E ESTUDOS DE  
INTERFERÊNCIAS POR ÍONS POLIATÔMICOS EM  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E CÉLULA DE REAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, do Centro de Ciências Físicas e matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Química

Jessee Severo Azevedo Silva

Orientadora: Vera L. A. Frescura

## RESUMO

A determinação de elementos terras raras (REE) em amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria de petróleo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é proposta neste trabalho. Procedimentos para o tratamento das amostras, cuja matriz possui alto teor sílica, foram testados e o uso de ácido fluorídrico (HF) foi requerido. Como os REE formam complexos insolúveis com HF, ácido bórico foi usado e uma etapa de evaporação assistida por radiação de micro-ondas para promover a redissolução dos fluoretos de REE foi executada. O meio contendo 1,0 mL de HF e 8,0 mL de ácido bórico foi o mais adequado para promover a completa digestão da amostra e a etapa de evaporação com ácido bórico promoveu a solubilização dos complexos de REE e permitiu a introdução das soluções no instrumento de ICP-MS sem danos aos componentes do sistema de introdução de amostras, manufaturados em vidro ou quartzo. Estudos foram realizados usando uma célula de reação para redução de interferências por íons poliatômicos para quatro REE, Gd, Lu, Nd e Yb, em ICP-MS. O gás utilizado nos estudos foi amônia. A avaliação da precisão e exatidão do método foi realizada pela utilização de um material de referência certificado, amostra de rocha TDB-1, que possui um alto teor de sílica e valores para o dezesseis REE determinados neste trabalho. Foram ainda realizados testes de adição e recuperação para avaliar todas as etapas do método e os resultados apresentaram recuperações entre 87% e 101%. O método foi aplicado a dez amostras de catalisadores e os resultados apresentaram valores de RSD de até 15 % que é considerado adequado a determinações por ICP-MS com analisador de massa quadrupolo. Os valores dos REE encontrados mostraram que catalisadores gastos provenientes de refino de petróleo possuem quantidades significativas de REE, especialmente lantânio, cujos conteúdos são da ordem de percentagem e que estes resíduos poderiam ser aproveitados como matéria prima na obtenção de REE. O procedimento proposto é rápido, eficiente e apresentou exatidão e precisão adequadas para quatorze dos dezesseis elementos determinados neste trabalho, com LOD's variando de 1,0 ng g<sup>-1</sup> a 1,1 µg g<sup>-1</sup>.

Para avaliar a viabilidade do uso dos catalisadores gastos provenientes de processos de craqueamento catalítico fluído (FCC) como fontes de REE foram realizados estudos de diferentes meios de extração, diferentes concentrações destes meios, diversos temperaturas e

tempo de extração. Três dos seis meios estudados, ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido nítrico, apresentaram boa eficiência nas extrações em concentrações relativamente baixas e a temperaturas moderadas. A influência do tempo no processo de extração só é significativa em baixas temperaturas. Utilizando condições moderadas de concentração dos meios extratores e temperatura o rendimento das extrações pode ser melhorado repetindo um segundo ciclo de extração. O estudo leva a conclusão de que catalisadores gastos de FCC podem ter uma interessante aplicação como matéria prima para obtenção de REE, através de um processo simples, rápido e a baixo custo.

Objetivando entender melhor a formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma bem como o comportamento destes numa célula de reação com amônia como gás reativo e a eficiência deste gás em diminuir interferências por poliíons, investigações foram realizadas para quatro REE, Gd, Lu, Nd e Yb. Foram monitorados íons formados no ambiente do plasma com os interferentes dos quatro REE, o efeito destes íons nas intensidades dos isótopos destes elementos e a formação de íons poliatômicos com os próprios isótopos dos elementos. Foi também avaliado o efeito do gás amônia em reduzir os íons poliatômicos e como as intensidades dos isótopos seriam afetadas. Para três dos quatro elementos a formação de poliíons com os elementos interferentes no ambiente do plasma foi bastante significativa, a exceção foi o Nd cujos íons interferentes não apresentaram intensidades expressivas. A formação de íons poliatômicos com os isótopos dos elementos foi observada para todos os quatro REE, mas foi significativamente alta para o Gd. Amônia afeta todas as espécies na célula de reação, íons monoelementares e poliatômicos, mas o efeito sobre os íons poliatômicos é mais significativo do que sobre os íons monoelementares, indicando que amônia é efetiva em reduzir interferências por íons poliatômicos. Em relação ao elemento Nd, não se observou formação significativa de íons poliatômicos para a solução contendo elementos interferentes, mas foi observado um aumento nas intensidades dos isótopos quando elementos interferentes estavam presentes na solução contendo o analito. Também se observou a formação de íons poliatômicos com os isótopos do elemento e esta poderia contribuir para uma redução nas intensidades dos mesmos. A amônia afeta de maneira muito similar tanto os isótopos como os íons poliatômicos com uma leve preferência para os poliíons, mas devido às baixas intensidades para a solução de branco não foi possível estimar a concentração equivalente de fundo (BEC) para os isótopos de Nd.

## ABSTRACT

The determination of rare earth elements (REE) in spent catalyst samples from oil refinery by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is proposed in this work. Procedures for the treatment of the samples, whose matrix has a high silica content, were evaluated and the use of hydrofluoric acid (HF) was required. Since REE tend to form insoluble complexes with HF, the use of boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) was requisite and an evaporation step assisted by microwave was carried out to promote the solubilization of the REE fluorides. The media containing 1.0 mL of HF and 8.0 mL of boric acid was the most adequate to promote the complete digestion of the samples and the evaporation step, besides to accomplish the solubilization of the REE complexes, allowed the introduction of the solution into the instrument without causing damage to the components of the sample introduction system, manufactured in glass or quartz. Studies were carried out using a collision and reaction cell to overcome interferences by polyatomic ions for four REE, Gd, Lu, Nd and Yb. The reaction gas used was ammonia. The accuracy of the method was evaluated by the use of a certified reference material, a rock sample TDB-1, which presents high content of silica and concentration values for the sixteen REE determined in this work. Recovery tests were also carried out to evaluate all steps of the method and the results presented recoveries between 87 % and 101 %. The method was applied to ten spent catalyst samples and the results presented RSD values up to 15 %, which is considered adequate for REE determinations by ICP-MS with quadrupole mass analyzer. The REE concentration values found in the samples show that spent catalysts from oil refinery has great amount of these elements, especially La, which content is in the range of percentage and these residues could be availed as raw material to obtain REE. The procedures are fast, efficient and presented good accuracy for fourteen of the sixteen elements determined in this work.

To evaluate the feasibility of using spent catalyst from fluid catalytic cracking (FCC) studies were carried out using different extraction media, different medium concentrations, several temperatures and extraction time. From the six media studied, three of them, citric acid, hydrochloride acid and nitric acid, presented good extraction efficiency at relatively low concentrations and mild temperatures. The influence of the time on the extraction process was significant only at low temperature. Under moderate conditions, such as low medium

concentration and temperature, the income of the extraction can be improved performing a second extraction cycle. These study leads to the conclusion that FCC spent catalyst can have a very interesting application as raw material to obtain REE through a simple, fast and at low cost processes.

To better understand the formation of polyatomic ions in the plasma environment as well their behavior in a dynamic cell with ammonia as reaction gas and also the efficiency of the gas in overcoming polyatomic interferences, investigations were carried out for four REE, Gd, Lu, Nd and Lu. The polyatomic ions generated in the plasma environment with the interfering elements of the four REE were monitored, as well as the influence of these ions on the REE isotopes intensities and the generation of the polyatomic ions with the REE isotopes. Additionally, it was evaluated the effect of ammonia in reducing the polyatomic ions and how the isotopes intensities would be affected. Three of the four REE presented significant generation of polyatomic ions, for Nd the intensities of interfering ions were not meaningful. It was observed the generation of polyatomic ions with the isotopes of the four REE and it was particularly significant for Gd. Ammonia affects all species inside the reaction cell, monoatomic and polyatomic ions, but the effect on the polyatomic ions is more pronounced, showing that ammonia is effective in reducing this kind of interferences. As regard the element Nd, it was not observed significant generation of polyatomic ions with the interfering elements, but when these elements were present in the solution containing Nd, it caused an increasing in the intensities of the isotopes. It was also noted the generation of polyatomic ions with the Nd isotopes which could cause a reduction on the intensities of these isotopes. Ammonia has a similar effect on the intensities of both, monoatomic and polyatomic ions, but a slight preference for the polyatomic ions. Because the very low intensities of the Nd interfering ions it was not possible to estimate the background equivalent concentration (BEC) for the Nd isotopes.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Reservas globais de REE de acordo com dados do “United States Geological Survey” ..... 18
- Figura 2. Esquema dos componentes básicos de um instrumento de ICP-MS ..... 29
- Figura 3. Esquema dos componentes básicos de um instrumento de ICP-MS com uma célula de reação e colisão..... 31
- Figura 4. Otimização da vazão do gás nebulizador (RFP 1500 W) e potência de rádio frequência (vazão do gás nebulizador  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ ) para os REE por ICP-MS. .... 42
- Figura 5. Efeito da vazão do gás amônia na concentração equivalente de fundo (linha vermelha) dos REE, Gd, Lu, Nd e Yb, para a material de referência certificado, amostra de rocha TDB-1, após o procedimento de digestão desenvolvido, enriquecida com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. .... 47
- Figura 6. Concentrações de REE,  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em uma amostra de catalisador gasto após digestão com HF e evaporação com ácido bórico, ambas etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS e célula de reação. .... 56
- Figura 7. Avaliação do percentual de extração de REE de quatro meios extratores para uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por três horas. .... 57
- Figura 8. Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na extração dos REE para uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. .... 58
- Figura 9. Efeito do tempo de extração dos REE, em meio de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , usando uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 59
- Figura 10. Estudo do tempo de extração dos REE em meio de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , usando uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 60
- Figura 11. Estudo do potencial de extração de La e Ce em diferentes meios na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos para uma amostra de catalisador gasto de FCC. .... 62
- Figura 12. Estudo do potencial de extração de REE em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para uma amostra de catalisador gasto. .... 63
- Figura 13. Estudo do potencial de extração de REE em meio de  $\text{HCL}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para

uma amostra de catalisador gasto para uma amostra de catalisador gasto de FCC.....	64
Figura 14. Estudo do potencial de extração de REE em meio de ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para uma amostra de catalisador gasto.....	65
Figura 15. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos interferentes de Gd para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar. ....	72
Figura 16. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Gd para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd; (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (C) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar. ....	74
Figura 17. Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Gd calculada como a razão entre as intensidades das soluções $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; / $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm. ....	79
Figura 18. Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Gd calculado para soluções $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce,La, Nd, Pr, Sm / $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd, Ba, Ce,La, Nd, Pr Sm mais padrão multielementar .....	81
Figura 19. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes às razões m/z para $\text{Gd}(\text{O})_n$ , $\text{Gd}(\text{OH})_n$ e/ou $\text{Gd}(\text{NH}_3)_n$ ( $n = 1, 2, 3,$ ou $4$ ) para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm mais padrão multielementar.....	83
Figura 20. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para $\text{Gd}(\text{O})_n$ e/ou $\text{Gd}(\text{NH}_3)_n$ ( $n = 1, 2, 3,$ ou $4$ ) para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Gd, (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (C) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar. ....	86
Figura 21. Efeito da vazão do gás amônia no sinal íons poliatômicos interferentes de Lu para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Dy, Gd e Tb; (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar. ....	91
Figura 22. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Lu para soluções contendo: (A) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Lu; (B) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Lu, Dy, Gd, e Tb; (C) $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar. ....	93

- Figura 23. Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Lu calculado como a razão entre as intensidades das soluções (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, e Tb, (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e e padrão multielementar e (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.....96
- Figura 24. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para  $\text{Lu}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar. ....98
- Figura 25. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para  $\text{Lu}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, e Tb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar. .... 100
- Figura 26. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos interferentes de Yb para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar. ....104
- Figura 27. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Yb para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar..... 106
- Figura 28. Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Yb calculada como a razão entre as intensidades das soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb. .... 109
- Figura 29. Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo para os isótopos de Yb calculado para soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar. .... 111
- Figura 30. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $\text{Yb}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb. .... 113
- Figura 31. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Nd para soluções de branco contendo: (A)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te; (B)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te e padrão multielementar. .... 116

- Figura 32. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Nd para soluções contendo: (A)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd; (B)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te; (C)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te e padrão multielementar. .... 118
- Figura 33. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para  $\text{Nd}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te e padrão multielementar. .... 121
- Figura 34. Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para  $\text{Nd}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Nd}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te e padrão multielementar. .... 123

**LISTA DE TABELAS**

- Tabela 1. Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS. ....37
- Tabela 2. Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de catalisadores gastos provenientes de processos FCC em meio de ácidos nítrico e clorídrico e peróxido de hidrogênio, com e sem HF para determinação de REE por ICP-MS.....39
- Tabela 3. Valores das intensidades dos analitos, das razões de íons de dupla carga e de óxidos e do background para a otimização das condições ideais do instrumento de ICP-MS. ....41
- Tabela 4. Parâmetros de mérito para as determinações de REE após digestão com HF e evaporação com uso de ácido bórico, ambas as etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS com amônia como gás reativo para amostra certificada TDB-1.....50
- Tabela 5. Valores das concentrações fornecidos e obtidos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 3$ ) dos REE após digestão sem e com HF por ICP-MS e célula de reação, para o material de referência certificado TDB-1. ....51
- Tabela 6. Valores das concentrações dos REE,  $\mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 3$ ), em dez amostras de catalisadores gastos após digestão com HF e evaporação com ácido bórico, ambas as etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS e célula de reação.....54
- Tabela 7. Valores otimizados dos parâmetros da célula de reação e do quadrupolo para realização das investigações do uso de amônia como gás de reação na redução de interferências por íons poliatômicos dos REE.....68
- Tabela 8. Isótopos dos elementos Gd, Lu, Nd e Yb usados nas investigações do uso de amônia como gás de reação, suas abundâncias naturais e os respectivos íons poliatômicos interferentes no sinal destes REE. ....70
- Tabela 9. Íons poliatômicos formados com os interferentes de Gd, os elementos Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm, no ambiente do plasma e/ou na célula de reação, correspondentes às razões  $m/z$  de  $\text{Gd}(\text{O})_n$ ,  $\text{Gd}(\text{OH})_n$  e/ou  $\text{Gd}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3, \text{ ou } 4$ ). ....84
- Tabela 10. Íons poliatômicos de Yb correspondentes às razões  $m/z$  de  $\text{YbO}_n$ ,  $\text{Yb}(\text{OH})_n$  ou  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_n$  para  $n = 1, 2, 3$  e  $4$  formados no ambiente do plasma e/ou na célula de reação..... 114

## LISTA DE ABREVIATURAS

REE	Elementos terras raras
PNM2030	Plano nacional de mineração 2030
ISWA	International Solid Waste Association
SWANA	Solid Waste Association of North América
USEPA	Agência de proteção ambiental americana
NSWAI	National Solid Waste Association of India
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RSU	Resíduos sólidos urbanos
PGRS	Plano de gerenciamento de resíduos sólidos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FCC	Craqueamento catalítico fluído
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
DC	Corrente elétrica direta
AC	Potencial de rádio frequência alternado
DRC	Célula dinâmica de reação e colisão
RF	Rádio frequência
Rpq	Parâmetro de rejeição para massas menores da célula de reação
Rpa	Parâmetro de rejeição para maiores menores da célula de reação
CRM	Material de referência certificado
LOD	Limite de detecção
RSD	Desvio padrão relativo
R	Coefficiente de correlação
LREE	Elementos terras rara leves
HREE	Elementos terras raras médio-pesados
QRO	“Offset” das hastes do quadrupolo
CRO	“Offset” das hastes da célula
BEC	Concentração equivalente de fundo
u	Unidade de massa atômica

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	15
1.1.2 Recursos e cenário atual dos elementos terras raras .....	17
1.1.3 Situação dos REE no Brasil .....	20
1.2. RESÍDUOS SÓLIDOS .....	21
1.2.1 Resíduos sólidos industriais .....	23
1.3. ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	27
1.3.1 Interferências em ICP-MS .....	29
1.4. TRATAMENTO DE AMOSTRAS POR MICRO-ONDAS .....	32
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>34</b>
2.1. GERAIS .....	34
2.2. ESPECÍFICOS .....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
3.1. INSTRUMENTAÇÃO .....	36
3.2. REAGENTES, PADRÕES E AMOSTRAS .....	38
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	39
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>41</b>
4.1. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE REE EM AMOSTRAS DE CATALISADORES GASTOS .....	41
4.1.1. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP-MS .....	41
4.1.2. Tratamento das amostras .....	43
4.1.3. Estudo de interferências espectrais .....	46
4.1.4. Diluição das amostras .....	48
4.1.5. Determinação dos elementos nas amostras de catalisadores gastos .....	49

4.2. ESTUDOS DE DIFERENTES MEIOS PARA EXTRAÇÃO DE REE EM AMOSTRAS DE CATALISADORES GASTOS VISANDO À RECUPERAÇÃO .....	55
4.3. INVESTIGAÇÕES DA FORMAÇÃO DE ÍONS POLIATÔMICOS EM ICP-MS E DO USO DE AMÔNIA COMO GÁS DE REAÇÃO NA REDUÇÃO DE INTERFERÊNCIAS EM REE .....	67
4.3.1. <i>Estudo de interferências por íons poliatômicos para gadolínio</i> .....	71
4.3.2. <i>Estudo de interferências por íons poliatômicos para lutécio</i> ..	90
4.3.3. <i>Estudo de interferências por íons poliatômicos para itérbio</i> ..	103
4.3.4. <i>Estudo de interferências por íons poliatômicos para neodímio</i> .....	115
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>126</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>130</b>
28. <i>New York State Department of Environmental Conservation.</i> Disponível em: .....	132

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Elementos terras raras

Os elementos terras raras (REE) compõem um grupo de elementos químicos bem pouco conhecidos pela maioria das pessoas hoje em dia e mesmo muitos químicos não têm amplo conhecimento a respeito destes elementos. No entanto, estes elementos estão intrinsecamente relacionados ao modo de vida do nosso século XXI, visto que encontram uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, tais como dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, supercondutores, lasers supermagnéticos, computadores, baterias de hidretos recarregáveis, diamantes artificiais, vidros e cerâmicas, aplicações espaciais, entre outras. Muitas aplicações inovadoras e exóticas, que cada vez mais desempenham um papel significativo no dia-a-dia das pessoas em todo o mundo, e que tornam possível a vida como a conhecemos hoje, são devidas à ocorrência dos REE. O grande valor associado a estes elementos é tal que são por vezes considerados recursos estratégicos, sobre os quais economias nacionais inteiras são construídas. Muitos especialistas os têm considerado como o quarto mais importante recurso natural no mundo, depois da água, do óleo e do minério de ferro. (1-4)

Além do grande valor econômico associado ao amplo uso dos REE em áreas tecnológicas, as dificuldades relacionadas à sua obtenção os tornam ainda mais valiosos. Embora bastante abundantes, encontram-se muito dispersos na crosta terrestre, além de possuírem propriedades muito semelhantes o que torna sua separação e obtenção bastante difíceis, requerendo técnicas sofisticadas e caras. Um terceiro fator que contribui para aumentar ainda mais o valor econômico dos REE é o fato de que a partir da década de 1980 a China passou a deter o monopólio no suprimento de REE por adotar uma política de preços baixos durante um longo período, mas no início dos anos 2000 muda de estratégia praticando preços altos e diminuindo suas exportações. Um quarto fator que confere grande valor aos REE é o fato de serem usados em componentes de equipamentos militares, como por exemplo, mísseis tele guiados de alta precisão, bombas inteligentes e óculos de visão noturna, sendo por isso considerados recursos estratégicos. (4-6) Finalmente, há ainda uma razão a mais que contribui para o aumento nos preços dos REE, a demanda cada vez mais crescente no uso destes elementos. Esta crescente demanda tem duas razões principais. A

primeira é a melhora nas condições de vida em muitos países, tais como China e Índia, e a segunda é o amplo incentivo ao uso de tecnologias limpas e amigáveis ao meio ambiente que são primariamente dependentes de REE. (7,8)

Os REE são definidos por alguns autores (9) como os elementos que compreendem as duas últimas colunas da tabela periódica de Mendeleev que incluem os lantanídeos e os actinídeos. Escândio e Ítrio, elementos de transição pertencentes ao grupo 3, são incluídos entre os REE por sua ocorrência em minerais que os contêm e por sua similaridade com os mesmos. Porém, de um modo geral, a definição que se encontra na maioria das publicações é de que os REE são um grupo de dezessete elementos, quinze dos quais são os elementos do grupo f, cujos números atômicos vão de 57 a 71, os lantanídeos, e outros dois do grupo d, o escândio e o ítrio que, por apresentarem propriedades semelhantes aos lantanídeos, são também incluídos entre os REE. Esta última definição é a que será aplicada sempre que se mencionar REE neste trabalho. (8,10)

Os REE podem ser classificados em dois grupos: os terras raras leves: lantânio, cério, praseodímio, neodímio; e os terras raras médio-pesados: promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio. O elemento escândio de massa atômica 45, embora não seja de ocorrência rara, é o 50º elemento mais abundante da crosta terrestre, mas tem uma distribuição muito dispersa na crosta terrestre, e o elemento promécio não é encontrado na natureza (1,10,11).

Os REE apresentam propriedades físico-químicas tão semelhantes que por muito tempo a separação destes elementos foi muito difícil. São elementos tipicamente macios, maleáveis, dúcteis e reativos, especialmente a altas temperaturas. Outras características comuns a estes elementos são: coloração, que varia de cinza escuro a prateado, brilho metálico, alta condutividade elétrica e raios atômicos semelhantes. Os elementos terras raras, que comumente apresentam estado de oxidação +3, tem como principal fonte de extração três minerais, bastnasita, monazita e xenotímio (4,9,12).

O termo terras raras, aplicado a estes elementos, é de fato um termo impróprio. Visto que seus óxidos apresentam um aspecto terroso e, estes elementos inicialmente foram erroneamente considerados raros na natureza, foram designados por terras raras. Visto ainda que estes elementos se apresentam de maneira muito dispersa na natureza e métodos para análise e separação destes só foram desenvolvidos mais recentemente, sua abundância relativa levou muito tempo para ser

conhecida. Os REE são encontrados em grande abundância na crosta terrestre, chegando mesmo a ser mais abundantes que vários elementos bastante comuns, como Cu, Sn, Co, Pb e Mo. São conhecidas reservas de REE em praticamente todo mundo (1,10).

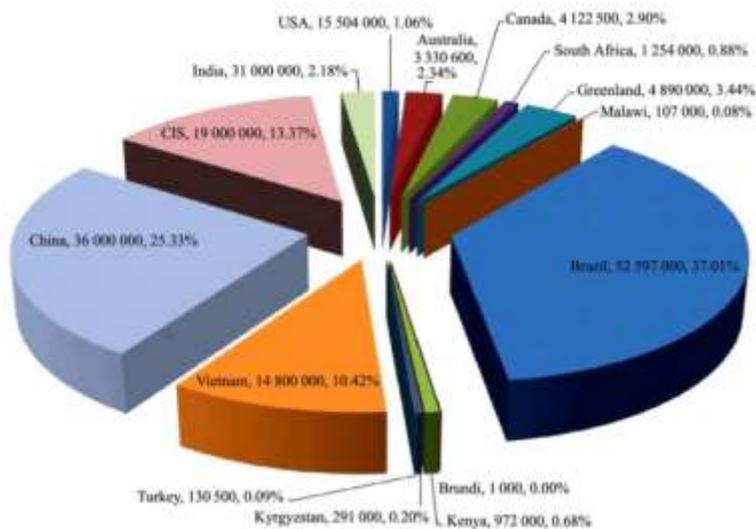
### *1.1.2 Recursos e cenário atual dos elementos terras raras*

A China é o atual detentor da produção mundial de REE com a produção de aproximadamente 97 % de toda a demanda mundial. No fim dos anos 90 a China acumulou grandes depósitos de REE e a partir dos anos 2000 começa a implantar uma política de redução nas exportações, aumento nos preços e produção de bens de consumo com maior valor agregado. Em setembro de 2009, alegando a preservação de suas reservas minerais, a proteção do meio ambiente e o combate ao contrabando de minérios, anunciou um plano de redução nas exportações destes elementos. Com uma estratégia inteligente, foi assim criado um monopólio no setor de terras raras e conseqüentemente uma dependência global. As claras intenções da China em assegurar o monopólio de REE ficam evidentes no episódio que aconteceu em 2010, quando ameaçou suspender o fornecimento de terras raras para o Japão, a fim de garantir a liberdade de um barco pesqueiro apreendido em território japonês. (5,6,13) Especialistas ainda argumentam que as intenções da China eram a consolidação da inteira cadeia de terras raras no país e o fornecimento de bens de consumo, cujo valor agregado é muito maior que o fornecimento de matérias primas. Apesar da grande pressão mundial, objetivando o aumento nas exportações de REE a fim de atender a demanda global, entre 2005 e 2011 a exportação de terras raras pela China caiu cerca de 50 %. (6)

As implicações referentes ao atual cenário mundial, no que diz respeito à redução no fornecimento de REE pela China, alcançaram proporções gigantescas. O domínio chinês no que concerne à tecnologia, produção e suprimento de terras raras gerou tensões entre a China e alguns de seus importantes parceiros comerciais como Japão, Estados Unidos e Europa. O próprio presidente americano Barack Obama fez críticas públicas à política adotada pela China. (2) Todos os setores produtivos da sociedade, em particular a indústria automobilística, estão muito preocupados com a atual política chinesa. Governos do mundo inteiro estão criando estratégias a fim de garantir o acesso às reservas de REE em seus territórios e assegurar o suprimento destes materiais. (5,8-10,14) Informações sobre o potencial de exploração e produção de REE

no Brasil foram solicitadas por representantes de vários governos estrangeiros. Dados referentes a levantamentos realizados pelo órgão americano “United States Geological Survey”, mostrados na Figura 1, apresentam o potencial mundial para produção de REE. De acordo com estes dados o Brasil é o país com o maior potencial para a produção de terras raras por possuir as maiores reservas mundiais, 37,01 %. A China com 25,33 % das reservas mundiais ocupa a segunda posição seguida pelo bloco formado pelos estados independentes da antiga União Soviética, com 13,37 %, e pelo Vietnam com 10,42 % das reservas mundiais. (10)

**Figura 1.** Reservas globais de REE de acordo com dados do “United States Geological Survey”



Diante do cenário atual, empreendimentos estão sendo viabilizados em quase todo mundo a fim de aumentar a produção de REE. Entre as muitas iniciativas pode-se citar a do Vietnam, Índia, Mongólia, Cazaquistão e Quirguistão, que associados ao Japão estão construindo empreendimentos conjuntos visando à produção destes elementos. Dos seis países com depósitos de REE na Europa, a Groelândia deve se tornar detentora de 20 % do mercado nos próximos

anos, produzindo concentrados de REE. Estônia deverá conquistar uma boa fatia do mercado no fornecimento de óxidos e metais concentrados de terras raras. Austrália possui abundantes depósitos de REE, mas devido a problemas ambientais, o processamento destes recursos será realizado em outros países. Os Estados Unidos, recentemente, finalizaram a inspeção de suas reservas, e estão prontos para acelerar a sua produção de REE. O Canadá possui muitas reservas de menor extensão, mas com um bom conteúdo de REE pesados, comercialmente exploráveis. O Canadá e a África do Sul possuem empreendimentos conjuntos visando à produção de terras raras. Além da África do Sul, cerca de 10 países do continente Africano possuem depósitos de terras raras. No entanto, o maior produtor, consumidor e exportador de terras raras é a China com uma produção de 97% destes elementos (6,10).

No entanto, o potencial em termos de reservas minerais não garante o suprimento do déficit criado pelas sanções impostas pela China. O monopólio conquistado por este país ao longo de muitos anos, por meio de uma prática de preços baixos, teve como importante consequência a estagnação de investimentos em pesquisas para produção de REE. A situação é a mesma tanto para países desenvolvidos como para emergentes. Nos Estados Unidos, por exemplo, devido ao baixo custo das importações e por questões ambientais, as indústrias de terras raras haviam sido fechadas. Neste sentido, há uma mobilização global para se criar políticas para pesquisa e desenvolvimento na extração, purificação e reciclagem de REE. A pesquisa de tecnologias para a produção de REE é de suma importância, visto que a produção destes materiais tem sido considerada uma faca de dois gumes, apresentando tanto riscos à saúde e ao meio ambiente, como sendo uma fonte potencial de oportunidades econômicas. (1,13)

Recentemente uma nova preocupação tem sido levantada por alguns pesquisadores, os depósitos minerais de REE estão cada vez ficando mais pobres para extração destes elementos, demandando muito mais energia para se obter a mesma quantidade de material. Assim, as preocupações envolvem mais do que simplesmente a escassez dos REE, mas também a produção de energia para os processos de produção. Previsões mais extremistas chegam a levantar hipóteses de que, diante do quadro atual, a sociedade poderia chegar ao ponto de ter um retrocesso tecnológico levando à produção de bens de consumo com desempenhos inferiores e que utilizam tecnologias ultrapassadas. Em virtude de todas estas preocupações, uma corrida do “ouro” em busca de novas reservas tem sido empreendida e as perspectivas são tão futurísticas quanto as da indústria do cinema. Por exemplo, de acordo

com o *blog* do Instituto da Terra da Universidade de Columbia, EUA, um grupo japonês encontrou um gigantesco depósito de REE a uma profundidade de 3,5 km a 6,0 km no Oceano Pacífico, levando ambientalistas a se manifestarem para os perigos da mineração nos profundos leitos do mar. Ainda de acordo com o mesmo *blog*, com aquecimento global acelerando o derretimento das calotas polares o acesso a enormes depósitos de REE está ficando menos difícil e muitos países estão interessados na exploração no ártico, o que também causa preocupações e protestos de ambientalistas. O mesmo *blog* menciona uma iniciativa, digna dos melhores filmes de ficção científica, patrocinada pelos sócios da “Google”, a exploração mineral em 1500 asteroides que orbitam a terra objetivando a produção de REE. (15)

### *1.1.3 Situação dos REE no Brasil*

O Brasil foi um dos primeiros países a produzir REE. A produção em larga escala teve início em 1884, tendo como matéria prima as areias monazíticas do litoral brasileiro. Manteve a posição de maior produtor mundial até 1915 e a partir de então alternou esta posição com a Índia até 1960. (10,16) Após os anos 60 a produção de REE no Brasil foi decaindo a ponto de no final da década de 1980 a participação do país na produção mundial ser de apenas 2 %. Dados da “United States Geological Survey” referentes a 2009 mostram que as reservas mundiais de terras raras chegavam a 99 milhões de toneladas. Enquanto que a China detinha o 1º lugar no ranque com 36 % deste total, o Brasil era contado como tendo uma modestíssima participação possuindo apenas 0,05% destas reservas. Os dados da “United States Geological Survey” referentes a 2010, no entanto, mostram um quadro completamente diferente, colocando o Brasil em primeiro lugar como detentor de recursos para produção industrial de terras raras, com 37 % das reservas mundiais, e a China ocupando a segunda posição com 25 %. (10)

O Brasil com um histórico na produção de REE e com um alto potencial em termos de reservas tem grande interesse em voltar a uma posição de destaque no cenário mundial de produção e comércio de REE. No entanto, de acordo com a Agência Câmara de Notícias, órgão da Câmara de Deputados, o avanço na produção destes elementos esbarra no déficit tecnológico. (17)

O primeiro passo dado pelo Brasil no sentido de criar estratégias para a exploração de REE foi a implementação do Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM2030) em novembro de 2010. Este plano prevê o

estabelecimento de diretrizes para minerais estratégicos, dentro os quais os minerais de REE são definidos como “minerais cuja demanda é crescente e que deverá se expandir ainda mais nas próximas décadas por causa do uso em produtos de alta tecnologia” (PNM2030). (18) Entre as ações estabelecidas pelo PNM2030 estão:

- Realização de levantamento geológico de áreas potenciais para minerais estratégicos carentes e portadores do futuro.
- Apoio à pesquisa mineral e ao fomento para abertura de novas minas em áreas com presença de [...] e minerais portadores de futuro.
- Desenvolvimento de programas de incentivo à reciclagem, reuso e reaproveitamento dos materiais provenientes de recursos minerais.
- Estímulo e promoção de estudos, pesquisas e processos tecnológicos, objetivando a agregação de valor na indústria mineral e o adensamento de conhecimento nas cadeias produtivas.

É importante ressaltar que o PNM2030, além de pontuar a importância do estudo e da pesquisa relacionados aos minerais estratégicos, estabelece como ação o desenvolvimento de programas de incentivo à reciclagem, reuso e reaproveitamento, que é uma tendência mundial e permeia as políticas para a produção de REE, sendo implementadas pela maioria dos países que possuem reservas de minerais destes elementos.

## **1.2. Resíduos sólidos**

O crescimento econômico sustentável como meio de prover bens e serviços que atendam às necessidades humanas, bem como, à geração de riquezas estão entre as principais metas, tanto por parte dos setores governamentais como dos setores privados da sociedade. (19) Em conformidade com estes objetivos, as últimas décadas assistiram a um rápido aumento populacional, um acelerado crescimento econômico e uma significativa melhora nos padrões de vida de comunidades em escala mundial. (20) Este avanço traz consequências, não intencionais e inesperadas, devidas a uma rápida expansão na industrialização, urbanização, agricultura e exploração rigorosa dos recursos naturais. Entre as indesejáveis consequências, um dos mais críticos problemas, é a geração de enormes quantidades de resíduos sólidos. (21)

Os impactos causados pela geração de resíduos sólidos em todo mundo tem aumentado significativamente, sendo este um poderoso gerador de metano, cuja contribuição como gás de efeito estufa é significativa, com marcantes consequências a curto prazo. Apesar de sua grande importância, informações confiáveis sobre a geração, coleta, composição e disposição de resíduos sólidos não são facilmente disponibilizadas. Os dados, de um modo geral, são inconsistentes e incompletos. No entanto, segundo a Revisão Global de Gestão de Resíduos Sólidos do Banco Mundial, para 2012, os atuais níveis mundiais de geração de resíduos sólidos são de aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas por ano e as estimativas são de que, daqui a 13 anos, em 2025, este número será de 2,2 bilhões de toneladas a cada ano. (22)

No mundo inteiro, os governos estabelecem políticas e diretrizes, através de órgãos oficiais, objetivando uma gestão adequada dos resíduos sólidos. Alguns exemplos de órgãos ou associações criados para estabelecer normas relativas à gestão de resíduos sólidos são: *The International Solid Waste Association (ISWA)*, *European Commission - Environmental, Solid Waste Association of North América (SWANA)*, *U. S. Environmental Protection Agency (USEPA)*, *National Solid Waste Association of India (NSWAI)*, só para mencionar alguns. (23-27) Adicionalmente, estados e municípios têm seus próprios órgãos com o mesmo objetivo. (28,29) No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) coordena a implementação de ações para uma gestão adequada de resíduos sólidos. Em 2010 foi sancionada a lei 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e dispõe sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. (30) A aprovação desta lei resulta de um esforço conjunto entre a União, Estados, Municípios, setor produtivo e sociedade civil, com o objetivo de se encontrar “soluções para os graves problemas causados pelos resíduos, que vem comprometendo a qualidade de vida dos brasileiros”. (31)

Ainda no ano de 2010, foi publicado o decreto 7.404 cujo objetivo é regulamentar a lei 12.305 e criar o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para Implementação dos Sistemas de Logísticas. O MMA, com o apoio do Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada e acompanhamento do Comitê Interministerial, elabora então o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, cuja finalidade é o diagnóstico, a cenarização e apresentação de propostas sobre as diretrizes e estratégias, por tipos de resíduos. (31)

O adequado gerenciamento dos resíduos sólidos gerados envolve sua classificação quanto à sua periculosidade. No entanto, antes da classificação de um resíduo como perigoso ou não, este deve ser classificado como resíduo sólido. (32) De acordo com definição da lei 12305 de 02 de agosto de 2010, entende-se por resíduos sólidos:

- “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”. (33,34)

A lei 12.305 estabelece ainda, em seu artigo 3º inciso XII, a Logística Reversa, que define a responsabilidade compartilhada pelos resíduos sólidos entre os setores públicos, de geração, de produção e de importação. A PNRS define então os resíduos sólidos que são objetos obrigatórios da Logística Reversa. São estes pilhas e baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista, óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens, produtos eletroeletrônicos e seus componentes, embalagens de agrotóxicos, de medicamentos e outras embalagens. (31,33)

Resíduos sólidos são agrupados de acordo com diversas categorias. Por exemplo, a Revisão Global de Gestão de Resíduos Sólidos do Banco Mundial enumera as seguintes categorias: residencial, industrial, comercial, institucional, municipal, construção e demolição, médicos, processos e agricultura. As seis primeiras categorias são normalmente englobadas num único grupo denominado resíduos sólidos urbanos (RSU), as três últimas podem também ser aí incluídas se sua coleta e destino forem supervisionados pelos municípios. (22) No Brasil, o PNRS está ainda em fase de implementação, apresentando um diagnóstico da situação dos resíduos sólidos no país, apenas enumerando-os nas seguintes categorias: “resíduos sólidos urbanos, resíduos de serviços de saúde, resíduos de portos, aeroportos e passagens de fronteira, resíduos industriais, resíduos de mineração, resíduos agrosilvopastoris e resíduos da construção civil”. (31)

### *1.2.1 Resíduos sólidos industriais*

A eliminação de resíduos sólidos industriais, destinados de maneira inadequada ao meio ambiente, é o principal objetivo da Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos. O Plano Nacional dos Resíduos Sólidos estabelece que até 2014 todas as empresas industriais tenham o seu Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS) elaborados. O objetivo é que os PGRS sirvam tanto como um mecanismo de fiscalização e aderência, por parte das empresas, ao que é definido no PNRS, bem como um instrumento para o planejamento de ações de pesquisa e desenvolvimento, especialmente no que concerne à ecoeficiência, com a finalidade de ampliar a reutilização e a reciclagem dos resíduos sólidos industriais. (31)

A definição de Resíduos Sólidos Industriais, de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 313/2002, é a mesma definição da Lei 12.305/2010 para Resíduos Sólidos, sendo a única diferença que esta se refere à resíduos industriais como aqueles gerados nos processos produtivos e nas instalações industriais. De acordo com artigo 10 da lei 12.305/2010, o gerenciamento dos resíduos sólidos é de responsabilidade do gerador. O tratamento e o depósito dos resíduos sólidos industriais deverão ser feitos no mesmo local onde foram gerados, devendo-se realizar uma destinação adequada em conformidade com as normas legais e técnicas vigentes. (33,34)

A elaboração do Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos por parte das empresas geradoras de resíduos sólidos perigosos ou não, é instrumento fundamental na criação do Inventário Nacional para o conjunto de resíduos gerados pela indústria brasileira. A criação deste inventário possibilita ter uma dimensão dos recursos necessários para uma gestão adequada. No entanto, a elaboração do PGRS implica no conhecimento detalhado dos resíduos sólidos gerados pela indústria. E isto por sua vez requer investigações no que concerne aos impactos ambientais decorrentes das soluções propostas para estes resíduos. Assim, a classificação dos resíduos sólidos quanto à sua periculosidade é requisito fundamental no sentido de possibilitar as indústrias a atenderem as metas propostas pelos PGRS. (31)

Desde a edição da Resolução nº 06 de 1988 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os setores industriais são obrigados a enviar ao Cadastro Técnico Federal, registros referentes à sua produção de resíduos sólidos. A resolução nº 313 do CONAMA, publicada em 2002, revogou a resolução 06/1988 e passou a ser a base para a elaboração de ações que culminariam na criação do Inventário Nacional. Segundo esta resolução, os setores industriais que têm

obrigatoriedade de apresentar ao órgão estadual informações, sobre a geração, as características, o armazenamento, o transporte e a destinação dos resíduos sólidos são: indústrias de preparação de couros e fabricação de artefatos de couro; fabricação de coque, refino de petróleo, elaboração de combustíveis nucleares e produção de álcool; fabricação de produtos químicos; metalurgia básica; fabricação de produtos de metal; fabricação de máquinas e equipamentos, máquinas para escritório e equipamentos de informática; fabricação e montagem de veículos automotores, reboques e carrocerias; e fabricação de outros equipamentos de transporte. (31)

#### 1.2.1.1 Resíduos de indústria de refino de petróleo

Resíduos sólidos gerados pela indústria petrolífera possuem características diversas e são produzidos em grandes quantidades, muitos dos quais são perigosos ao meio ambiente e ao ser humano. A produção de combustíveis pela indústria de refino de petróleo envolve uma série de diversos e complexos processos. Os seguintes processos são utilizados na produção de óleo e gasolina: “refino, dessalgação de óleo cru, hidrocraqueamento, isomerização, extração, alquilação, polimerização, melhoramento residual, processamento de óleo lubrificante, remoção de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e enxofre e processos de estocagem de óleo residual”. (35) A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), através do documento “Study of Selected petroleum refining residuals” apresenta uma lista de vinte e nove tipos de resíduos sólidos provenientes dos processos de refino do petróleo, sem incluir aqueles oriundos dos processos de exploração e perfuração. Entre estes se incluem dez tipos de catalisadores e treze tipos de borras ou lodos. (36)

##### 1.2.1.1.1 Catalisadores gastos de craqueamento catalítico com leito fluidizado

O processo mais amplamente usado pelas indústrias de refino de petróleo para a produção de combustíveis pela conversão do petróleo cru em frações mais leves é o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Este processo demanda milhares de toneladas de catalisadores, que após sua desativação se transformam em resíduos sólidos. Catalisadores FCC são basicamente compostos de zeólitas cristalinas, uma matriz ativa, preenchedores de baixa atividade e

aditivos apropriados. A atividade e a seletividade desejáveis das zeólitas se devem principalmente ao seu cristal, cujos arranjos estruturais diferem para cada tipo de zeólita. Zeólita Y, com grandes quantidades de sítios ácidos, estrutura cristalina altamente estável e poros de 7,4 Å é o componente mais ativo e seletivo e, portanto, o mais comumente usado no preparo de catalisadores FCC. No entanto, estes cristais, que constituem a fase ativa do material, causariam um sobrecreaqueamento se o catalisador fosse constituído apenas de zeólitas. Assim, o controle da craqueabilidade e outras propriedades do catalisador dependem fortemente da matriz da zeólita. Uma das matrizes ativas mais comuns usadas nos catalisadores FCC é sílica-alumina amorfa. No entanto, um problema associado aos catalisadores originais que têm como base zeólitas é a baixa estabilidade térmica. Quando expostos às altas temperaturas de regeneração o catalisador tende a sinterizar e se tornar amorfo, o que resulta na perda da atividade. A adição de óxidos de REE ao catalisador aumenta a sua estabilidade térmica e propicia operações de regeneração a temperaturas de mais de 700 °C. (37-41)

A função do catalisador FCC nos diferentes processos de refino do petróleo depende de diversos parâmetros, tais como, a estrutura do material catalítico e da sua superfície, as reações entre as moléculas reagentes e o catalisador, os mecanismos das reações químicas durante o processo catalítico, pressão, temperatura e tempo de residência. (42,43) O uso de catalisadores torna possível transformações muito difíceis como a de hidrocarbonetos pesados em produtos mais leves, com maior valor e altamente seletivos. As refinarias podem então produzir uma ampla gama de combustíveis mais limpos, com desejada especificidade, a partir de destilados e resíduos de petróleo. Assim, por exemplo, processos catalíticos de alquilação, isomerização e melhoramento possibilitam a produção de gasolina com alta octanagem. Diesel combustível com baixos teores de enxofre é obtido em processos de hidrotreamento catalítico, a partir de gases derivados de petróleo com alto teor de enxofre. No entanto, além das reações desejáveis pode também ocorrer a formação de coque, processo que consiste na retenção de hidrocarbonetos, leves ou pesados, condensados nos poros do catalisador. A formação do coque causa a desativação do catalisador, que pode ser temporária ou permanente. (38,44)

Quando as propriedades do catalisador de FCC se degradam e a desativação é permanente, ou seja, o processo de reativação não funciona mais, o catalisador precisa ser substituído por outro novo, sendo considerado um resíduo sólido que deve receber uma destinação final de acordo com as normas atuais referentes a tratamento de resíduos

sólidos. Centenas de milhares de toneladas de catalisadores FCC são geradas anualmente. Existem muitas propostas para aplicações e reuso deste material para diversos fins. Algumas destas propostas são preparo e reuso de catalisador gasto como material para outro tipo de processo catalítico, (44,45) substituto de cimento ou areia em argamassa, (46,47) construção de estradas ou bloco de alvenaria, (48) material pozolâmico para argamassa de alta eficiência, (40) recuperação de metais (49) e como agente sinérgico em formulações intumescente para uso como retardante de chama. (39)

Visto que catalisadores são produzidos a partir de matéria prima com alto teor de REE, uma boa aplicação para estes materiais quando já perderam sua atividade como catalisadores seria uso como fonte para obtenção destes elementos.

### **1.3. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

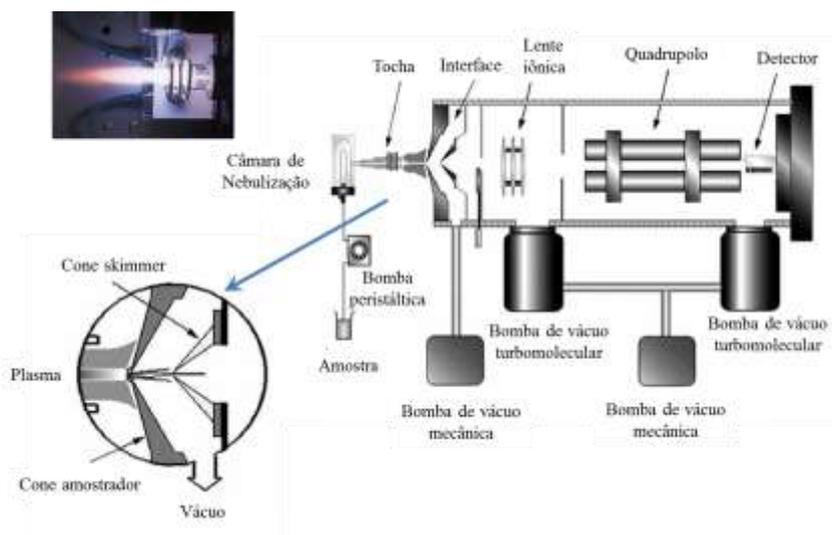
A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi primeiramente introduzida no início dos anos 80 com o objetivo de realizar determinações elementares e isotópicas, com altíssima sensibilidade. (50,51) Cerca de cinco anos após sua introdução, a técnica de ICP-MS foi disponibilizada comercialmente e em pouco tempo se tornou uma técnica robusta e extraordinária. Nos vinte e cinco anos que se seguiram à sua introdução muitos estudos foram realizados objetivando melhorarias no desempenho dos instrumentos. Atualmente ICP-MS é uma técnica indispensável para determinações de elementos traço em uma grande variedade e quantidade de amostras. (52)

Uma característica única da técnica de ICP-MS que a torna extremamente atraente, é a sua ampla faixa linear e os baixos limites de detecção. Em ICP-MS os limites de detecção extremamente baixos, desde sub partes por trilhão (ppt), até níveis elevados de partes por milhão (ppm) são possíveis. Esta capacidade é singular se comparada a outras técnicas para detecção de elementos como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), cujas determinações limitam-se a níveis de traço, ou a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS) e a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) que possibilitam principalmente determinações em concentrações mais altas. A principal vantagem da técnica de ICP-MS é sem dúvida a melhor sensibilidade. (53)

Outras características, que tornam a técnica de ICP-MS bastante interessante para determinações multielementares em diversos tipos de amostras, são o espectro de massa relativamente simples, a possibilidade de determinação de uma grande parte dos elementos da tabela periódica e a medida de razões isotópicas. Possíveis flutuações instrumentais durante as medidas são passíveis de correção com uso de padrão interno. E além da calibração externa, comum a outras técnicas, em ICP-MS existe a possibilidade de se utilizar a calibração por diluição isotópica, que consiste no uso de um isótopo estável, denominado traçador, do elemento de interesse, cuja composição é diferente da composição isotópica do elemento na amostra. A determinação é possível pela medida da variação da composição isotópica causada pela adição do traçador. (54-56)

A figura 1 apresenta um esquema dos componentes básicos de um instrumento de ICP-MS. A técnica é basicamente composta de um sistema de introdução de amostra, uma fonte de íons, uma interface, um analisador de massas e um detector. A fonte de íons é de fato um plasma de argônio gerado indutivamente por uma descarga sem eletrodo e mantida por um gerador de radio frequência, no interior de um tubo de quartzo, denominado de tocha. A solução da amostra é geralmente introduzida em forma de um aerossol, através de um sistema de nebulização, diretamente no plasma, cuja temperatura é de aproximadamente 6000-7000 K, onde irão acontecer os processos de vaporização, atomização e ionização. Uma vez formados no plasma, a introdução dos íons no analisador de massas é feita através de uma interface composta por cones e lente iônica, que permitem a passagem de uma pequena porção dos íons de um ambiente que se encontra à pressão ambiente para um ambiente a uma pressão da ordem de  $10^{-6}$  Torr. O analisador de massas do tipo quadrupolo é composto de quatro barras cilíndricas metálicas de mesmo diâmetro e comprimento dispostas em paralelo. A duas das barras, opostas uma a outra, uma corrente elétrica direta (DC) é aplicada e às outras duas um potencial de rádio frequência alternante (AC). A seleção de uma razão específica AC/DC em cada par de barras do quadrupolo permite que somente um tipo de íon com uma precisa razão massa carga ( $m/z$ ) atravesse o interior do quadrupolo em uma trajetória estável e atinja o detector. (53,57)

**Figura 2.** Esquema dos componentes básicos de um instrumento de ICP-MS



### 1.3.1 Interferências em ICP-MS

Desde as primeiras publicações sobre a técnica ICP-MS como promissora para a determinação de elementos traço, muitos artigos foram publicados descrevendo avanços instrumentais, estudos essenciais e aplicações. Muitas destas publicações referem-se a um problema que inicialmente considerava-se inexistente: interferências. Em ICP-MS, as interferências podem ser classificadas em duas categorias, espectrais e não espectrais. Interferências espectrais são aquelas, nas quais o sinal analítico é acrescido pela presença de um isótopo de outro elemento ou de uma espécie poliatómica com a mesma massa do elemento de interesse. (58-60) Interferências não espectrais são caracterizadas pelo aumento ou pela diminuição no sinal do analítico por fatores que afetam o transporte da amostra, o processo de ionização no plasma, a extração do íon ou a taxa de transferência do íon no feixe resultante, até o detector. Todos estes fatores que caracterizam as interferências não espectrais têm relação direta com natureza e concentração da matriz da amostra ou podem ser agravados por estas. (61,62)

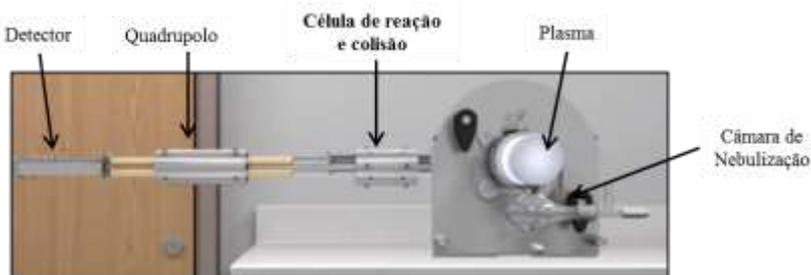
Existem várias propostas para superar problemas relativos às interferências. Por exemplo, no caso de interferências não espectrais o uso de padrão interno pode corrigir qualquer efeito causado pela matriz e pela baixa taxa de transferência de íons, denominado de efeito espaço-carga. Para superar interferências espectrais em ICP-MS diferentes abordagens têm sido utilizadas. Uma das primeiras soluções propostas para minimizar interferências provenientes da matriz da amostra foi a remoção, de alguma forma, da matriz. Outras soluções propostas foram o uso de equações matemáticas, o uso de plasma com temperaturas mais baixas e o uso de isótopos alternativos. (63)

A técnica de ICP-MS, por sua sensibilidade aliada a um espectro relativamente simples e capacidade multielementar, tem sido considerada a técnica mais promissora para determinação de REE. No entanto, uma considerável desvantagem que não deve ser negligenciada é a ocorrência de interferências por íons poliatômicos comuns a esta técnica. Os REE, por serem refratários têm uma tendência a formar íons óxidos ( $MO^+$ ). Os REE pesados, que são menos abundantes, sofrem interferências pela formação de íons óxidos de REE leves. O bário, que está presente em altas concentrações na maioria das matrizes, também forma íons óxidos e hidróxidos que causam interferências na determinação dos REE. Elementos tais como Te, Sn e Sb, entre outros, também podem formar óxidos e hidróxidos no ambiente do plasma, causando interferências para alguns REE. (9)

Para superar as interferências nas determinações dos REE um conjunto de medidas deve ser tomado. Entre estas medidas pode-se citar a seleção de isótopos alternativos, quando possível, a otimização do gás nebulizador e da potência de rádio frequência do plasma, desfavorecendo a formação de poliatômicos específicos dos REE. O uso de soluções de branco, contendo elementos formadores de íons poliatômicos que interferem nos REE para monitoramento dos sinais de óxidos e hidróxidos formados, também é parte do conjunto de medidas, bem como o uso de equações de correção linear derivadas das razões  $MO^+/M^+$  e  $MOH^+/M^+$  (4). Porém uma solução proposta, que tem um grande potencial em redução de interferências causadas por íons poliatômicos, foi o desenvolvimento de uma célula dinâmica de reação e colisão (DRC). A célula de colisão e reação, conforme esquematizado na Figura 3, consiste de um quadrupolo ou um hexapolo, posicionado antes do analisador de massas, dentro do qual um gás reativo ou colisional é introduzido, com o objetivo de eliminar os íons poliatômicos interferentes. O quadrupolo, ou hexapolo, da célula é operado com o uso de uma tensão DC e de potencial de RF, a fim de

criar um filtro que elimina produtos indesejáveis da reação e focaliza o feixe de íons mono elementares, conduzindo-os ao analisador de massas. Alguns gases que podem ser usados como gás de reação são a amônia, o hidrogênio o metano e o oxigênio. Hélio, xenônio e neônio são exemplos de gases de colisão. (57-61)

**Figura 3.** Esquema dos componentes básicos de um instrumento de ICP-MS com uma célula de reação e colisão



Como a célula de reação e colisão está posicionada antes do analisador de massa a sua otimização é de grande importância no que diz respeito à trajetória dos analitos até o analisador de massa. Quando a célula está sendo usada para redução de interferências por íons poliatômicos, pela reação ou colisão com um gás, ela funciona como um filtro eliminando os íons indesejáveis e mantendo a trajetória dos elementos de interesse, mas quando a célula não está em uso para eliminação de políons, ela precisa ser otimizada de modo a manter os íons de interesse na trajetória até o analisador de massa. Assim antes da otimização da vazão do gás usado para reação ou colisão a otimização das voltagens de entrada e saída da célula, do “offset” das hastes da célula e das hastes do quadrupolo devem ser realizadas para permitir a interação entre o gás e os íons poliatômicos, bem como a trajetória dos íons dos elementos de interesse. Há ainda dois outros parâmetros a serem considerados quando se trabalha com célula de colisão e reação, os parâmetros de rejeição do quadrupolo da célula,  $R_{pq}$  e  $R_{pa}$ , que definem a seleção de massas altas e baixas de íons poliatômicos a serem eliminadas. Estes parâmetros definem uma “largura da janela” de passagem dos íons e podem ser ajustados especificamente para cada isótopo. O potencial de RF define o parâmetro  $R_{pq}$  que estabelece a região de estabilidade das massas menores. A variação do potencial de

RF delimita as massas mais baixas que serão eliminadas da célula de colisão e reação. O parâmetro que controla a “largura da janela” para massas maiores, Rpa, é definido pela variação do potencial de DC do par de hastes do quadrupolo da célula e delimita a região de massas maiores que serão eliminadas. Um potencial de RF para um Rpq de 0,45 define a região de massa baixa a ser eliminada que corresponde à metade da massa do íon alvo. (56,60,63-66)

#### **1.4. Tratamento de amostras por micro-ondas**

A determinação de elementos em amostras sólidas em análises de rotina por ICP-MS, com boa reprodutibilidade e resultados acurados, em geral tem como requisito a completa digestão da amostra antes da introdução no instrumento. (67,68) O tratamento de amostra tem sido considerado a etapa mais importante quando se utiliza a técnica de ICP-MS. Métodos de tratamento de amostra incluem fusão alcalina, digestão aberta ou fechada em chapa de aquecimento e digestão assistida por micro-ondas. Apesar de ser bastante efetiva a fusão alcalina apresenta algumas desvantagens tais como o uso de grandes quantidades de fundente, possível contaminação, brancos muito altos e consumo de tempo. Digestão em chapa de aquecimento tem sido aplicada a rochas máficas, um tipo de mineral com alta concentração de ferro e magnésio, mas não se mostra eficiente para digestão completa de minerais refratários. Muitos artigos têm relatado a respeito da ineficiência da digestão assistida por micro-ondas em promover a completa mineralização de amostras, em especial as geológicas. No entanto o uso de radiação por micro-ondas para tratamento de amostras tem, nos últimos anos, aumentado consideravelmente devido a alguns aspectos bastante atrativos da técnica. Entre estes se podem citar altas temperatura e pressão, vasos lacrados que minimizam perdas, aumentam a eficiência de digestão e são mais seguros para o analista. Ademais o pleno potencial da radiação por micro-ondas para tratamento de amostras ainda precisa ser melhor explorado, conforme relatado por Muratli et al., que propuseram um procedimento usando micro-ondas para evaporar vapores ácidos drenando-os através de uma série de frascos borbulhadores contendo ácido bórico, NaOH e água. (69) Outro estudo proposto por Navarro et al., descreve um procedimento no qual, após a digestão, uma etapa assistida por micro-ondas foi executada com o objetivo de secar as amostras e posteriormente solubilizar os fluoretos. (70)

O sistema convencionalmente usado para introdução de amostras em ICP-MS que utiliza um nebulizador requer que a amostra esteja completamente solubilizada para evitar obstrução dos capilares. Muitos tipos de resíduos contêm altas concentrações de sílica que requerem o uso de HF para a completa decomposição da matriz. No entanto é amplamente conhecido que os REE formam complexos insolúveis com HF impossibilitando a introdução no ICP-MS quando trabalhando com nebulização convencional. Além do mais o uso de HF pode causar danos aos componentes do sistema de nebulização manufaturados em vidro ou quartzo. Métodos de preparo de amostras que utilizam HF com ou sem redissolução dos fluoretos têm sido amplamente divulgados, mas de um modo geral são bastante laboriosos e consomem muito tempo. (71-77)

Catalisadores usados em processos de craqueamento para refino de petróleo têm como base zeólitas que são um tipo de rocha com alto conteúdo de sílica, além da própria matriz que comumente é um alumino-silicato. Assim a digestão de catalisadores para determinação de REE envolve o uso de HF para a completa dissolução da sílica e ainda a redissolução dos fluoretos para solubilização dos elementos de interesse e a eliminação do HF para evitar danos aos componentes do sistema de introdução de amostra do instrumento de ICP-MS.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Gerais

Desenvolvimento de um método analítico para determinação de REE em amostras de catalisadores gastos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) usando uma célula de reação para eliminação de possíveis interferências por íons poliatômicos incluindo estudos de procedimentos para tratamento destas amostras, que possuem um alto conteúdo de sílica, visando a completa digestão e a redissolução de fluoretos insolúveis de REE.

Estudos de viabilidade da extração dos REE dos catalisadores gastos usando diferentes meios extratores em diferentes concentrações e temperaturas objetivando a recuperação destes elementos.

Investigações relativas à formação de íons poliatômicos interferentes para quatro REE, Gd, Lu, Nd e Yb, por ICP-MS usando uma célula de reação e gás amônia.

### 2.2. Específicos

- Estudar métodos para digestão de amostras complexas usando diferentes meios de digestão a fim de promover a completa mineralização da amostra;

- Estudar procedimentos para solubilização de possíveis complexos insolúveis formados com os REE conduzindo à completa dissolução dos analitos;

- Otimizar os parâmetros instrumentais do ICP-MS, como vazão do gás nebulizador e potência de rádio frequência, para redução da formação de óxidos e íons de dupla carga;

- Otimizar a vazão do gás amônia na célula de reação para a redução de interferências por íons poliatômicos nos sinais dos REE como parte do método para determinação dos elementos nas amostras de catalisadores gastos;

- Realizar determinações de REE em amostras de catalisadores FCC provenientes da indústria de refino de petróleo, utilizando os procedimentos de digestão e os métodos de análise desenvolvidos para a técnica de DRC-ICP-MS;

- Avaliar a eficiência de diferentes meios para a extração de REE das amostras de catalisadores gastos usados em processos de craqueamento catalítico;

## Objetivos

- Avaliar a influência da concentração dos meios extratores e da temperatura na eficiência de extração dos REE das amostras de catalisadores gastos;

- Avaliar a formação de íons poliatômicos interferentes dos quatro REE, Gd, Lu, Nd e Yb, no ambiente do plasma para soluções contendo somente os elementos interferentes e os elementos interferentes mais um padrão multielementar;

- Verificar a influência de íons interferentes formados no ambiente do plasma nos sinais de Gd, Lu, Nd e Yb na presença dos elementos interferentes e na presença de padrão multielementar;

- Avaliar a formação de íons poliatômicos pelos isótopos de Gd, Lu, Nd e Yb no ambiente do plasma na ausência e na presença de elementos interferentes e de padrão multielementar;

- Avaliar o efeito do gás amônia nas intensidades dos isótopos de Gd, Lu, Nd e Yb na ausência e na presença de interferentes e de padrão multielementar;

- Avaliar o efeito do gás amônia nas intensidades dos íons poliatômicos interferentes e daqueles formados com os isótopos de Gd, Lu, Nd e Yb, usados nas investigações.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Instrumentação

Todos os estudos visando o desenvolvimento de métodos para determinação de REE, foram realizados num espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS, modelo NexION 300D, (Perkin Elmer, Shelton, EUA) equipado com um sistema para a introdução de amostra por bomba peristáltica, nebulizador de fluxo concêntrico e câmara de nebulização ciclônica. O instrumento é ainda equipado com uma célula de colisão e reação, chamada de célula universal, que será usada os para estudos que objetivam a eliminação de interferências por íons poliatômicos nos sinais dos REE. Gás argônio (grau plasma White Martins, São Paulo, SP) foi utilizado como gás nebulizador e carreador em todos os experimentos realizados no ICP-MS. Gás amônia (White Martins) foi usado nos estudos das interferências por íons poliatômicos objetivando a eliminação destas no sinal dos elementos de interesse. Os parâmetros operacionais do ICP-MS encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS.

Cones amostrador/ <i>skimmer</i>		Ni
Medida de sinal		<i>Peak hopping</i>
Leituras por replicata		50
Modo <i>auto lens</i>		On
Potência de rádio frequência		1600 W
Voltagem do detector		
	Pulso	1250 V
	Analógico	-1675 V
Vazão do gás		
	Principal	18 L min <sup>-1</sup>
	Auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
	Nebulizador	1,02 L min <sup>-1</sup>
Tempo morto		35 ns
Modo de operação do detector		Pulso
<i>Dwell Time</i>		25 ms
Equações de correção		-0,012780 I( <sup>157</sup> Gd) para -0,047902 I( <sup>166</sup> Er) para
Parâmetro de rejeição da célula Rpq		0,45

Os estudos para o desenvolvimento de métodos visando o tratamento das amostras foram realizados com o uso de um forno de micro-ondas modelo Ethos Plus, (Milestone, Sorisole, Itália) para a etapa de digestão das amostras, e de um acessório VAC 1000 (Milestone, Sorisole, Itália) acoplado ao forno de micro-ondas, para a etapa de evaporação dos fluoretos insolúveis e redissolução dos analitos. Balança de precisão (Metler Toledo, Suíça) foi utilizada nas medidas das massas de todas as amostras utilizadas nos estudos desenvolvidos.

Estudos para a extração dos REE das amostras de catalisadores gastos visando à recuperação foram realizados usando bloco digestor modelo TE 15/80 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) e tubos de teflon com

tampas rosqueáveis, um banho de aquecimento (Centauro, Atuba, PR Brasil) e tubos de polietileno e uma centrífuga (Tecnal).

### 3.2. Reagentes, padrões e amostras

Todos os reagentes utilizados foram, no mínimo, de grau analítico de pureza. A água utilizada foi purificada em um sistema de deionização Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Foram usados ácido nítrico (Carlo Erba Reagenti, Milan, Itália) e ácido clorídrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) bi-distilados abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Ácido fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi purificado três vezes em destilador de poli(tetra-fluoretileno), (Kürner Analysentechnik) antes de ser utilizado. Peróxido de hidrogênio supra puro (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para a eliminação da matéria orgânica presente nas amostras de catalisadores. Ácido bórico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado para dissolução de fluoretos na etapa de vaporização assistida por micro-ondas, após a digestão. Solução padrão multielementar de REE (Multi Element Perkin Elmer, Shelton, USA) foi utilizada nas otimizações e na calibração para determinação dos analitos. Soluções padrão monoelementares de Ce, Dy, Gd, La, Nd, Pr, Sm e Tb na concentração de 1,0 g L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir dos sólidos Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (SPEX, New Jersey, USA) e usadas nos estudos de interferências espectrais de Gd, Lu, Nd e Yb. Solução multielementar contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V e Zn (Perkin Elmer) também foi usada nos estudos de interferências espectrais.

Amostras de catalisadores gastos de processos de craqueamento catalítico com leito fluidizado (FCC), proveniente de refinarias de petróleo, foram utilizados nas otimizações dos métodos e analisadas posteriormente para determinação da concentração dos REE. Material de referência certificado (CRM), amostra de rocha TDB-1 (CCRMP, Ottawa Canada), foi submetido a todos os procedimentos para efeitos de avaliação da exatidão e precisão dos métodos desenvolvidos.

### 3.3. Procedimento experimental

No primeiro estudo, de investigação de meios para a digestão da amostra, cerca de 0,200 g de uma amostra de catalisador gasto ou material de referência certificado, amostra de rocha TDB-1, foram pesados em balança de precisão diretamente em vasos de teflon do forno de micro-ondas e submetidos à diferentes meios de digestão. As misturas utilizadas foram  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  3:1,  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3 e  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  2:1:1. A Tabela 2 apresenta o programa do forno de micro-ondas usado nas digestões.

**Tabela 2.** Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de catalisadores gastos provenientes de processos FCC em meio de ácidos nítrico e clorídrico e peróxido de hidrogênio, com e sem HF para determinação de REE por ICP-MS.

Tempo (min)	Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ )
5	20	140
5	140	210
15	210	210
15	210	20

Subsequentemente outro procedimento para tratamento da amostra utilizando HF e ácido bórico foi realizado tanto para o material de referência certificado como para uma amostra de catalisador. Cerca de 0,100 g do material certificado, ou amostra, foram pesados diretamente nos vasos de teflon do forno de micro-ondas, 4,0 mL de ácido nítrico, 1,0 mL de ácido clorídrico e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados e a mistura foi mantida em repouso por cerca de uma hora. Em seguida 0,5 mL de HF foram adicionados, os vasos foram fechados e o meio reacional submetido ao mesmo programa do forno de micro-ondas apresentado na Tabela 2. Após a digestão e resfriamento os frascos foram abertos, suas tampas foram enxaguadas com 10 mL de água purificada e diretamente vertidos dentro dos vasos e acrescidos de 4,0 mL de solução saturada de ácido bórico 5 % (m/v). As tampas foram substituídas por adaptadores apropriados, para permitir a

eliminação dos vapores, e a mistura foi submetida a um programa de evaporação utilizando um acessório acoplado ao forno de micro-ondas. Neste procedimento, em que foi feito o controle da potência e não da temperatura, o programa utilizado para a evaporação de 15 mL de vapores ácidos consiste de quatro etapas de seis minutos cada. Na primeira e na quarta etapas a potência foi de 250 W, na segunda de 400 W e na terceira de 600 W. Após a evaporação as soluções foram quantitativamente transferidas para tubos de polietileno e levadas a volume final de 50 mL. O procedimento foi repetido utilizando diferentes quantidades de reagentes, 1,0 mL de ácido fluorídrico e 8,0 mL de ácido bórico.

Para os estudos de meios de extração de REE uma amostra de catalisador foi utilizada. Massas de aproximadamente 100 mg da amostra foram pesadas diretamente dentro de vasos de teflon com tampas rosqueáveis ou frascos de polietileno, cerca de 5,0 mL do reagente extrator foram adicionados e a mistura submetida ao processo de extração de acordo com o tempo e temperatura pré-estabelecidos. Após a extração os frascos foram imediatamente resfriados em banho de água fria, levados a volume final de 50 mL, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante foi vertido em frascos de polietileno e acidificado com  $\text{HNO}_3$  a 1% (v/v), quando necessário. As soluções eram então introduzidas no ICP-MS para determinação das concentrações dos REE pelo método estabelecido anteriormente e os resultados comparados com as concentrações previamente determinada nas amostras digeridas.

As investigações sobre a formação de íons poliatômicos que causam interferências nos REE foram realizadas utilizando cinco soluções. Duas soluções de branco, uma contendo os elementos interferentes e outra contendo os elementos interferentes juntamente com um padrão multielementar. A terceira solução continha somente o REE objeto das investigações, a quarta solução continha, além do REE, os elementos interferentes e finalmente a quinta solução continha o REE de interesse, os elementos interferentes e um padrão multielementar. Para as investigações dos elementos Gd, Lu e Yb a concentração de todos os elementos foi de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e para o elemento Nd a concentração dos elementos foi de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Todas as soluções foram acidificadas com 1,0 % de  $\text{HNO}_3$  (v/v).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Desenvolvimento de método para determinação de REE em amostras de catalisadores gastos

#### 4.1.1. Otimizações dos parâmetros instrumentais do ICP-MS

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) requer a checagem diária do desempenho do instrumento que consiste numa análise, *daily performance*, para a verificação das contagens da razão  $m/z$  dos elementos Be, Mg, In e U bem como das razões  $CeO^+/Ce^+$  e  $Ce^{2+}/Ce^+$  e do *background*, usando uma solução contendo  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  dos elementos. A Tabela 3 apresenta as condições ideais que indicam que o instrumento apresenta um desempenho adequado.

**Tabela 3.** Valores das intensidades dos analitos, das razões de íons de dupla carga e de óxidos e do background para a otimização das condições ideais do instrumento de ICP-MS.

Parâmetro	u	Intensidade média
Be	9,0	3000
Mg	24,0	20000
In	114,9	50000
U	238,1	40000
$CeO^+/Ce^+$	155,9/139,9	< 0,025
$Ce^{2+}/Ce^+$	70/139,9	< 0,030
<i>Background</i>	220,0	< 1,0

A checagem diária do instrumento através das contagens de Be, Mg, In e U, avalia as condições para uma ampla faixa de elementos uma vez que se utilizam elementos que apresentam massas baixas, médias e altas, conforme pode ser observado na Tabela 3. Além das contagens dos elementos, a checagem avalia as condições ideais de trabalho concernente à formação de íons de dupla carga e de óxidos para o elemento cério através das razões  $Ce^{2+}/Ce^+$  e  $CeO^+/Ce^+$ . No plasma, a potência de radio frequência e a vazão do gás nebulizador devem ser tais que a formação de óxidos e de íons de dupla carga não seja favorecida. Quando o resultado da checagem através da *daily performance* indica que a formação de óxidos de Ce é maior que 2,5 % e que a formação de



## Resultados e discussões

A otimização da vazão do gás nebulizador para os REE foi realizada com uma potência de rádio frequência de 1500 W, que foi a condição ideal de acordo com a checagem do desempenho do instrumento realizada. A Figura 4A mostra que há um aumento no sinal para todos os elementos, exceto para Y, com o aumento da vazão do gás nebulizador até 1,2 L min<sup>-1</sup>, e após esta vazão o sinal diminui. Para La a intensidade máxima de sinal foi a uma vazão de 1,1 L min<sup>-1</sup>. A otimização da potência de rádio frequência, foi então realizada com a vazão do gás nebulizador de 1,2 L min<sup>-1</sup> que se mostrou ser a melhor para a maioria dos analitos. O resultado desta otimização mostra que ocorre um aumento no sinal de todos os analitos até um valor de 1600 W (Figura 4B), que é a potencia máxima permitida neste instrumento. Assim, em todos os estudos posteriormente realizados com os REE foram utilizados, como condições de compromisso, os valores de 1,2 L min<sup>-1</sup> e 1600 W para a vazão do gás nebulizador e potência de rádio frequência, respectivamente.

### 4.1.2. Tratamento das amostras

O objetivo da química analítica envolve a determinação da concentração de espécies químicas em diferentes tipos de amostras. Cada técnica instrumental requer um tratamento específico da amostra que permita a sua introdução no instrumento. (78) Para determinação das concentrações totais por ICP-MS, quando o sistema de introdução de amostra utiliza um nebulizador, a completa decomposição da amostra é, normalmente, requerida. O uso de micro-ondas para a decomposição de amostras complexas é considerado altamente eficiente por sua rapidez, pela redução nas perdas durante o preparo e por ser mais segura para o analista, além de outras vantagens.

Catalisadores utilizados em processos de craqueamento catalítico são constituídos de zeólitas que contêm grande quantidade de sílica e a digestão deste tipo de amostras constitui-se ainda em um desafio. Normalmente amostras com alto teor de sílica são digeridas com o uso ácido fluorídrico que é capaz de promover a solubilização deste componente, através da seguinte reação:

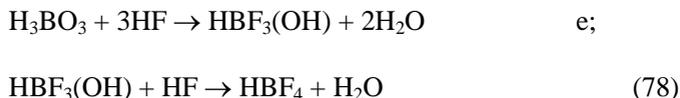


No entanto muitos elementos formam fluoretos insolúveis, como é o caso dos REE, inviabilizando a determinação destes por ICP-MS.

Assim, inicialmente foram realizados estudos de procedimentos de digestão assistidos por micro-ondas, utilizando uma amostra de catalisador e diferentes meios reacionais seção (3.3), sem o uso de HF, a fim de avaliar aquele que seria o mais eficiente em termos de extração dos analitos para a fase aquosa. Os três meios utilizados foram  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  3:1 v/v,  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3 v/v e  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  2:1:1 v/v/v. Peróxido de hidrogênio foi testado porque as amostras de catalisadores estão impregnadas com matéria orgânica pela formação de coque durante o processo de craqueamento e este reagente apresenta melhor eficiência na digestão de amostras contendo matéria orgânica, pelo seu alto poder oxidante. Ao final do processo de digestão observou-se a presença de precipitados para todos os meios indicando a digestão incompleta da amostra devido ao alto teor de sílica. A determinação da concentração de REE foi realizada nos sobrenadantes e os resultados mostraram que o meio mais eficiente, que conduziu a extração de maior quantidade dos analitos, foi  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  2:1:1v/v/v.

Para verificar a eficiência do processo de digestão e a exatidão do método um material certificado foi submetido ao procedimento que se mostrou mais eficiente no estudo descrito acima. Este material de referência certificado, uma amostra de rocha diabásica TDB-1, foi usado por apresentar alto teor de sílica e visto não haver CRM para catalisadores FCC. Após os procedimentos de digestão foram realizadas determinações dos analitos por ICP-MS usando somente o sobrenadante. Dos dezesseis elementos terras raras cujas concentrações foram determinadas na amostra certificada os valores obtidos foram concordantes com os do certificado ( $n = 3$ ) para nove, para os outros sete elementos não foram obtidos resultados concordantes. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Assim, com o objetivo de estabelecer um procedimento de digestão mais eficiente, com a obtenção da completa mineralização da amostra, foram realizados estudos utilizando HF e ácido bórico. O objetivo de se usar HF é promover a digestão completa da amostra, uma vez que este ácido é o mais eficiente para a solubilização da sílica. Como o HF forma fluoretos insolúveis com os REE, o ácido bórico é usado para uma posterior eliminação destes fluoretos e a solubilização dos analitos, de acordo com as reações:



Neste estudo, o procedimento para tratamento da amostra utilizando HF e ácido bórico foi realizado em duas etapas, uma de digestão e outra de evaporação, ambas assistidas por micro-ondas. A otimização do processo de digestão foi realizado para o material de referência certificado e então aplicado às amostras de catalisadores. A massa de amostra utilizada foi de 0,100 g e dois volumes de HF foram testados, 0,5 mL e 1,0 mL. Após a digestão e resfriamento 4,0 mL ou 8,0 mL de ácido bórico foram adicionados e um etapa de evaporação foi executada, conforme descrito no procedimento experimental, seção 3.3.

O primeiro procedimento realizado, em que se utilizou 0,5 mL de HF e 4,0 mL de ácido bórico não se mostrou eficiente em promover a completa digestão da amostra. Ao final do procedimento uma quantidade de precipitado era visível no fundo dos frascos. Entretanto, as soluções obtidas quando o segundo procedimento, utilizando 1,0 mL de HF e 8,0 mL de ácido bórico, foi realizado apresentaram-se límpidas sem qualquer precipitado mostrando a eficiência do procedimento tanto na digestão da sílica quanto na dissolução dos fluoretos, promovendo assim a completa solubilização da amostra.

Ao fim dos procedimentos de digestão e evaporação as amostras foram então analisadas por ICP-MS utilizando os parâmetros otimizados do instrumento, gás nebulizador e potência de radio frequência, que favorecem a menor formação de óxidos e íons de dupla carga para os REE, e também utilizando equações de correção, quando requeridas. As concentrações de 16 elementos foram determinadas e os valores obtidos para 12 analitos foram concordantes ( $n = 3$ ) com os valores fornecidos para o material certificado. Apenas para quatro elementos, Gd, Lu, Nd e Yb, os valores não foram concordantes, ainda assim, é possível observar que este procedimento de preparo de amostra conduziu a resultados satisfatórios, tanto pelo fato de que a amostra foi completamente digerida e um maior número de analitos apresentou valores concordantes com os valores fornecidos, como também os valores apresentaram desvios bem menores que no procedimento anterior, em que HF e ácido bórico não foram usados, ou seja, a digestão não foi completa e houve a extração dos analitos para o meio.

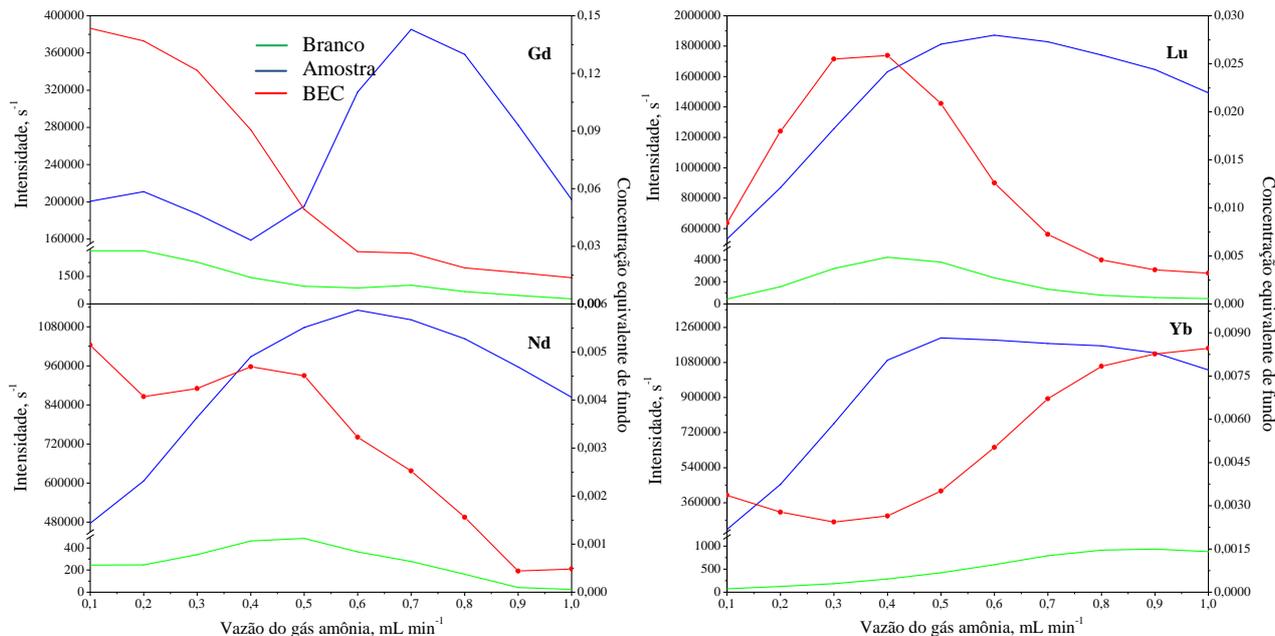
### 4.1.3. Estudo de interferências espectrais

Uma vez que a completa digestão da amostra foi alcançada, possibilitando a determinação da concentração total dos analitos, porém para Gd, Lu, Nd e Yb os valores obtidos não foram concordantes com os valores do certificado da amostra e, ainda levando em conta que, a maioria dos REE está sujeita a interferências espectrais por íons poliatômicos, estudos foram realizados para verificar se estas interferências estariam afetando a exatidão dos resultados e se o uso de amônia poderia melhorar os resultados obtidos. O isótopo  $^{158}\text{Gd}$  sofre interferência do íon  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ . O sinal de  $^{175}\text{Lu}$  é afetado por  $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ . O íon  $^{126}\text{Te}^{16}\text{O}^+$  interfere no sinal de  $^{142}\text{Nd}$  e o íon  $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$  interfere em  $^{174}\text{Yb}$ . No instrumento de ICP-MS a célula de colisão e reação é colocada antes do analisador de massa de quadrupolo, permitindo a introdução de um gás, reativo ou de colisão, que interage com os íons interferentes eliminando-os ou reduzindo-os, conforme já discutido anteriormente. Neste estudo com REE, cujas massas atômicas são bastante altas, variando de 138 u até 176 u, optou-se por usar amônia, que é um gás bastante reativo, podendo ser mais efetivo na redução de íons poliatômicos interferentes nesta faixa de massa atômica.

O estudo do efeito do gás amônia no sinal dos íons interferentes dos REE, bem como a vazão ótima desse gás, foi realizado para a amostra certificada TDB-1 após os procedimentos de digestão e evaporação assistidos por micro-ondas com adição de  $10\ \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos. Nos resultados apresentados na Figura 5, a curva em vermelho é uma estimativa do sinal de fundo, ou concentração equivalente de fundo (*background equivalent concentration*, BEC), calculada como a razão entre as intensidades obtidas na razão m/z do elemento para a solução de branco (linha verde) e as intensidades do elemento da solução da amostra (linha azul). Os resultados mostram que para todos os analitos ocorre um decréscimo no sinal de fundo com o aumento da vazão do gás amônia. Para Gd e Nd este decréscimo ocorre ao longo de toda a faixa estudada. Para Lu inicialmente há um aumento no sinal de fundo até uma vazão de  $0,4\ \text{mL min}^{-1}$  de amônia e então o sinal decresce. O comportamento para o Yb é bastante diferente. Inicialmente ocorre um decréscimo no sinal de fundo até uma vazão de  $0,4\ \text{mL min}^{-1}$  de amônia e então observa-se um aumento acentuado com o aumento da vazão do gás. Este aumento possivelmente ocorre em função da formação de outros íons interferentes formados pela reação (ou ação) da amônia com outros elementos presentes na amostra.

## Resultados e discussões

**Figura 5.** Efeito da vazão do gás amônia na concentração equivalente de fundo (linha vermelha) dos REE, Gd, Lu, Nd e Yb, para a material de referência certificado, amostra de rocha TDB-1, após o procedimento de digestão desenvolvido, enriquecida com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos.



É possível observar na Figura 5 que o decréscimo no sinal de fundo ocorre principalmente em função do aumento no sinal dos analitos à medida que há um aumento na vazão da amônia. Este comportamento é consistente e uma possível explicação seria o fato de que REE tendem a formar óxidos e, à medida que a vazão de amônia aumenta as ligações do óxido são quebradas resultando no aumento do sinal do analito. No entanto, com o aumento na vazão da amônia o sinal dos analitos tende a diminuir, possivelmente porque o excesso de amônia resulta na reação do gás com os analitos. Este decréscimo não é tão significativo, exceto para Gd. A vazão de amônia que promove o melhor sinal de fundo para cada analito foi escolhida em função da melhor combinação entre o sinal do analito na amostra (linha azul) e o sinal para solução de branco (linha verde), ou seja, o sinal do analito mais alto e o sinal de branco mais baixo. As vazões do gás amônia utilizadas foram de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  para Yb e de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  para Gd, Lu e Nd, respectivamente. Foi também otimizado o parâmetro de rejeição da célula de reação para massas baixas (Rpq) e o valor ótimo foi 0,45, que foi o valor máximo encontrado sem afetar as intensidades dos elementos.

#### *4.1.4. Diluição das amostras*

A concentração dos analitos varia grandemente tanto no CRM como nas amostras de catalisadores, sendo a diluição um fator importante quando se procede a determinação dos elementos numa análise simultânea. Ademais, a técnica de ICP-MS requer que as soluções introduzidas tenham conteúdo adequado de ácidos a fim de evitar interferências no plasma, bem como danos ou aumentar a vida útil dos componentes do instrumento, como por exemplo, os cones. Normalmente soluções com cerca de 1,0 % v/v de ácido são utilizadas. No caso das amostras preparadas com uma etapa de evaporação, um fator de diluição elevado da amostra não se faz necessária visto que a concentração dos ácidos ao final do processo é baixa em função da eliminação de aproximadamente 15 mL de vapores ácidos. Assim, considerando apenas a variação da concentração dos analitos, as soluções da amostra foram diluídas 10, 20 e 50 vezes e as medidas das intensidades dos analitos realizadas no ICP-MS. A diluição que conduziu à determinação de todos os analitos simultaneamente com os valores concordantes com o certificado foi a de 20 vezes.

#### *4.1.5. Determinação dos elementos nas amostras de catalisadores gastos*

Com base nos estudos realizados para o tratamento das amostras e o uso de uma célula de reações para correção de interferências espectrais no sinal de Sm pelo isótopo  $^{175}\text{Gd}$  e de Dy pelo  $^{166}\text{Er}$ , foi proposto um método para a determinação de dezesseis REE na material de referência certificado TDB-1. Neste método, as medidas de doze dos dezesseis REE, Ce, Dy, Er, Eu, Ho, La, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm e Y, seriam realizadas no modo padrão do instrumento e os outros quatro elementos, Gd, Lu, Nd e Yb teriam suas medidas realizadas usando amônia como gás de reação, sendo a vazão de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  para Yb e de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  para Gd, Lu e Nd, respectivamente.

Assim a amostra, após ser digerida com uso de micro-ondas de acordo com o procedimento desenvolvido, usando HF, adição de ácido bórico, e posterior evaporação, foi analisada e as concentrações dos analitos determinadas pelo método proposto. A calibração foi realizada com soluções preparadas a partir de um padrão mutielementar dos REE em meio de 1 % v/v de  $\text{HNO}_3$ , como condição de compromisso para todos os analitos. Os parâmetros de mérito para o método desenvolvido são apresentados na Tabela 4.

O limite de detecção (LOD) foi calculado como três vezes os desvios padrão das intensidades obtidas para dez medidas dos analitos na solução de branco divididos pelas inclinações das curvas de calibração. Os valores de LOD variaram de  $1,0 \text{ ng g}^{-1}$ , para Lu e Y, a  $1,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para Sc. O desvio padrão relativo (RSD) que expressa a precisão do método foi avaliado pela repetibilidade de um conjunto de medidas ( $n=3$ ) e os valores encontrados foram considerados aceitáveis, exceto para Yb, para determinações de REE por ICP-MS com analisador de massa do tipo quadrupolo, cujos valores costumam variar em até 15 %. (79) Os coeficientes de correlação linear (R) das curvas de calibração foram maiores que 0,9998 para todos os analitos.

**Tabela 4.** Parâmetros de mérito para as determinações de REE após digestão com HF e evaporação com uso de ácido bórico, ambas as etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS com amônia como gás reativo para amostra certificada TDB-1.

Analitos	R	LOD (ng g <sup>-1</sup> )	RSD%
Yb <sup>a</sup>	0,99989	1,0	18,5
Gd <sup>a</sup>	0,99991	40,7	12,4
Nd <sup>a</sup>	0,99996	2,1	1,3
Lu <sup>a</sup>	0,99997	1,0	9,3
La	0,99998	81,1	0,4
Ce	0,99996	5,2	14,8
Pr	0,99995	3,3	3,5
Sm	0,99997	8,3	10,9
Eu	0,99996	3,3	1,8
Tb	0,99993	2,0	2,4
Dy	0,99997	27,3	11,1
Ho	0,99994	7,7	2,7
Er	0,99996	5,3	2,3
Tm	0,99995	2,0	3,6
Sc	0,99998	1,1 <sup>*</sup>	8,2
Y	0,99998	14,1	9,7

<sup>a</sup>Valores obtidos usando amônia como gás de reação; <sup>\*</sup> valores em µg g<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos para as determinações dos analitos para a amostra digerida sem o uso de HF e com o uso de HF e ácido bórico e posterior evaporação são apresentados na Tabela 5. Os valores são apresentados como a média ± 95 % de intervalo de confiança (n=3), de acordo com o teste t de *student*. O método usado para determinação dos analitos com procedimento de digestão sem uso de HF e da etapa de evaporação e célula de colisão e reação com gás amônia, apresentou valores discordantes para sete analitos (Nd, La, Pr, Eu, Dy, Sc and Y), conforme já mencionado. É possível ainda notar que, para os resultados concordantes, os desvios obtidos entre as replicatas foram mais altos. Como a amostra contém alto teor de sílica este procedimento de digestão que utiliza somente HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não promove a completa mineralização da matriz da amostra, restando ao final do

procedimento uma quantidade de precipitado. O meio, na verdade, promove uma extração dos analitos da matriz da amostra, mas esta extração, no caso dos REE, não é completa conforme demonstrado pelos altos valores de desvio padrão.

**Tabela 5.** Valores das concentrações fornecidos e obtidos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 3$ ) dos REE após digestão sem e com HF por ICP-MS e célula de reação, para o material de referência certificado TDB-1.

Analitos	Valores CRM	Valores obtidos sem HF	Valores obtidos com HF
Yb	$3,4 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,5^*$
Gd	$7^a$	$7,6 \pm 2,1$	$9,7 \pm 1,2^*$
Nd	$23 \pm 1$	$15,34 \pm 4,0$	$23,4 \pm 0,3^*$
Lu	$0,52 \pm 0,06$	$0,4 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,07^*$
La	$17 \pm 2$	$11,2 \pm 3,5$	$17,6 \pm 0,7$
Ce	$41 \pm 4^b$	$42,1 \pm 6,2$	$41,0 \pm 1,0$
Pr	$6^a$	$3,6 \pm 1,0$	$5,7 \pm 0,2$
Sm	$6,0 \pm 0,2$	$5,5 \pm 1,5$	$6,4 \pm 0,7$
Eu	$2,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,4$	$2,26 \pm 0,04$
Tb	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$1,25 \pm 0,03$
Dy	$8 \pm 1$	$5,6 \pm 1,6$	$8,1 \pm 0,9$
Ho	$1,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,4$	$1,48 \pm 0,04$
Er	$4^a$	$3,1 \pm 0,9$	$4,3 \pm 0,1$
Tm	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,56 \pm 0,02$
Sc	$36 \pm 3$	$10,1 \pm 4,4$	$41,4 \pm 3,4$
Y	$36 \pm 4$	$20,1 \pm 5,6$	$31,0 \pm 3,0$

<sup>a</sup> Valores informados; <sup>b</sup> Valor certificado; <sup>\*</sup> Valores obtidos com amônia.

As determinações realizadas de acordo com o método proposto, que envolve a digestão com HF, adição de ácido bórico para a solubilização dos fluoretos insolúveis por evaporação assistida por micro-ondas mostrou-se altamente eficiente. Pozobon et al já haviam reportado a eficiência destes reagentes que foram empregados na decomposição de carvão, sedimento e cinza. (80) As determinações realizadas usando este método, que inclui o uso de uma célula de reação para redução de interferências espectrais em ICP-MS, apresentou

valores discordantes ( $n = 3$ ) para somente dois analitos dos dezesseis REE, Gd e Lu. Ainda assim, um dos analitos cujo valor é discordante tem apenas o valor de concentração informado. Pode-se notar ainda a superioridade do método desenvolvido pelos desvios obtidos entre as replicatas, que foram muito menores. Neste procedimento de preparo da amostra o uso de HF foi essencial em promover a completa mineralização da matriz da amostra que contém alto teor de sílica. Para a redissolução dos fluoretos insolúveis dos REE, formados no processo de digestão, o uso de ácido bórico e da etapa de evaporação foram imperativos possibilitando a determinação da concentração total do analitos. A maior eficiência deste procedimento de preparo de amostra fica evidente nos menores valores de RSD (Tabela 4) encontrados nas determinações. Testes de recuperação e adição foram realizados adicionando-se quantidades de REE equivalentes à concentração final de 30 e 60  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos na amostra que foram acrescentadas antes dos procedimentos de digestão, objetivando avaliar todas as etapas do método analítico. Os resultados apresentaram boas recuperações e os valores obtidos ficaram entre 87 % e 101 %.

O uso de amônia, como gás reativo, mostrou-se eficiente na redução de interferências por íons poliatômicos. Com o uso da célula de reação dois dos quatro elementos, cujas determinações foram realizadas com o uso do gás, tiveram os valores de concentração concordantes com o valor certificado. Para dois outros elementos, Gd e Lu, a redução nas interferências por íons poliatômicos não foi suficiente para conduzir a valores concordantes com o certificado. Talvez outro gás fosse mais eficiente. Ainda assim, os valores de concentração obtidos para estes dois analitos não foram tão discrepantes, de modo que os valores obtidos para as amostras de catalisadores são informações bastante pertinentes.

O método desenvolvido e proposto neste trabalho foi então aplicado à determinação de REE em dez amostras de catalisadores gastos proveniente de processos de craqueamento catalítico. Os resultados obtidos, apresentados como a média  $\pm$  95 % de intervalo de confiança, de acordo com o teste t de *student*, encontram-se na Tabela 6. Os valores de RSD para a maioria dos elementos ficaram numa faixa de até 15 %, indicando boas precisão e exatidão do método. (79) Para a maioria dos elementos os valores de concentração são da mesma ordem de magnitude do material de referência, um indício de que a base do catalisador é de fonte natural. No entanto, para La as concentrações obtidas foram em torno de percentagem (1,8 a 3,3 %), evidenciando que este elemento é usado no enriquecimento do catalisador, para melhorar

suas características e propriedades de craqueamento, sendo necessária uma grande quantidade do elemento. Outros elementos apresentam concentrações consideráveis. As abundâncias estimadas de Ce e Gd na crosta terrestre são  $60 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $5,4 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. As concentrações de Ce encontradas nas amostras variaram de  $127 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $501 \mu\text{g g}^{-1}$ , cerca de 2 a 8 vezes maior que a abundância estimada. Para Gd as concentrações obtidas foram de  $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $84,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , 2 a 15 vezes mais altas que a abundância estimada. Neodímio e Sm também apresentaram concentrações significativamente altas em comparação com as abundâncias estimadas na crosta terrestre, até 5 vezes mais para algumas amostras. (81)

Os resultados das determinações nas amostras de catalisadores provenientes de processos de craqueamento, cuja produção chega a centenas de toneladas anualmente, mostram que este material teria uma destinação muito mais valiosa se fossem empregados como fonte de REE ao invés das soluções normalmente propostas.

**Tabela 6.** Valores das concentrações dos REE,  $\mu\text{g g}^{-1}$  ( $n=3$ ), em dez amostras de catalisadores gastos após digestão com HF e evaporação com ácido bórico, ambas as etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS e célula de reação.

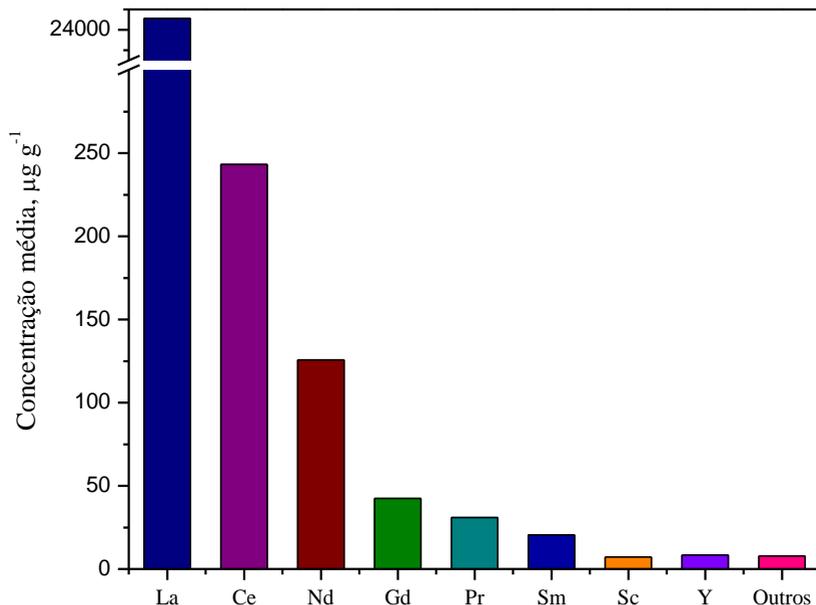
<b>Analitos</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Amostra 4</b>	<b>Amostra 5</b>
Yb <sup>a</sup>	0,59 ± 0,05	0,91 ± 0,28	0,57 ± 0,07	0,48 ± 0,09
Gd <sup>a</sup>	23,34 ± 0,36	42,42 ± 5,68	11,43 ± 1,36	10,97 ± 1,71
Nd <sup>a</sup>	129,10 ± 1,95	125,69 ±	58,19 ± 7,02	54,34 ± 7,46
Lu <sup>a</sup>	0,14 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,12 ± 0,05	0,09 ± 0,01
La	26325 ± 403	25114 ± 960	23414 ± 3140	20550 ± 2129
Ce	314,4 ± 11,1	243,3 ± 18,9	127,1 ± 19,6	163,9 ± 19,0
Pr	21,99 ± 0,12	31,00 ± 2,06	8,74 ± 0,79	5,02 ± 0,58
Sm	13,32 ± 0,21	20,48 ± 0,34	5,33 ± 0,65	3,18 ± 0,49
Eu	0,60 ± 0,01	0,76 ± 0,05	0,46 ± 0,05	0,37 ± 0,05
Tb	0,63 ± 0,01	1,02 ± 0,10	0,32 ± 0,03	0,20 ± 0,02
Dy	2,29 ± 0,06	3,28 ± 0,14	1,48 ± 0,21	1,01 ± 0,14
Ho	0,29 ± 0,02	0,40 ± 0,06	0,24 ± 0,04	0,16 ± 0,03
Er	0,79 ± 0,06	1,13 ± 0,09	0,71 ± 0,07	0,51 ± 0,13
Tm	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Sc	6,76 ± 3,93	7,24 ± 2,89	9,42 ± 0,72	9,69 ± 0,62
Y	5,38 ± 0,09	8,37 ± 0,77	4,60 ± 0,49	3,14 ± 0,50
<b>Analitos</b>	<b>Amostra 7</b>	<b>Amostra 8</b>	<b>Amostra 9</b>	<b>Amostra 10</b>
Yb <sup>a</sup>	0,61 ± 0,09	0,61 ± 0,25	0,55 ± 0,07	0,62 ± 0,12
Gd <sup>a</sup>	15,42 ± 2,66	25,52 ± 5,02	12,26 ± 1,00	30,89 ± 5,41
Nd <sup>a</sup>	86,41 ± 15,28	123,0 ± 20,80	54,19 ± 4,43	157,76 ± 28,08
Lu <sup>a</sup>	0,12 ± 0,03	0,14 ± 0,05	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,01
La	20289 ± 3248	18461 ± 3171	17827 ± 1907	33544 ± 9947
Ce	177,6 ± 28,7	427,5 ± 76,7	160,9 ± 15,5	501,0 ± 136,3
Pr	13,13 ± 2,01	10,07 ± 1,99	5,26 ± 0,64	15,83 ± 4,65
Sm	7,03 ± 1,23	9,04 ± 2,08	5,99 ± 0,71	17,38 ± 5,73
Eu	0,51 ± 0,07	0,47 ± 0,08	0,40 ± 0,04	0,628 ± 0,17
Tb	0,40 ± 0,04	0,27 ± 0,05	0,20 ± 0,03	0,400 ± 0,13
Dy	1,68 ± 0,17	1,23 ± 0,35	1,02 ± 0,15	1,63 ± 0,40
Ho	0,23 ± 0,02	0,20 ± 0,06	0,18 ± 0,02	0,23 ± 0,04
Er	0,69 ± 0,06	0,60 ± 0,17	0,55 ± 0,16	0,66 ± 0,12
Tm	0,07 ± 0,014	0,07 ± 0,02	0,070 ± 0,006	0,07 ± 0,01
Sc	9,39 ± 1,24	9,82 ± 1,76	9,81 ± 0,66	9,16 ± 2,96
Y	4,26 ± 0,38	4,28 ± 1,15	3,67 ± 0,46	4,30 ± 0,71

<sup>a</sup> Valores obtidos com gás reativo amônia

#### **4.2. Estudos de diferentes meios para extração de REE em amostras de catalisadores gastos visando à recuperação**

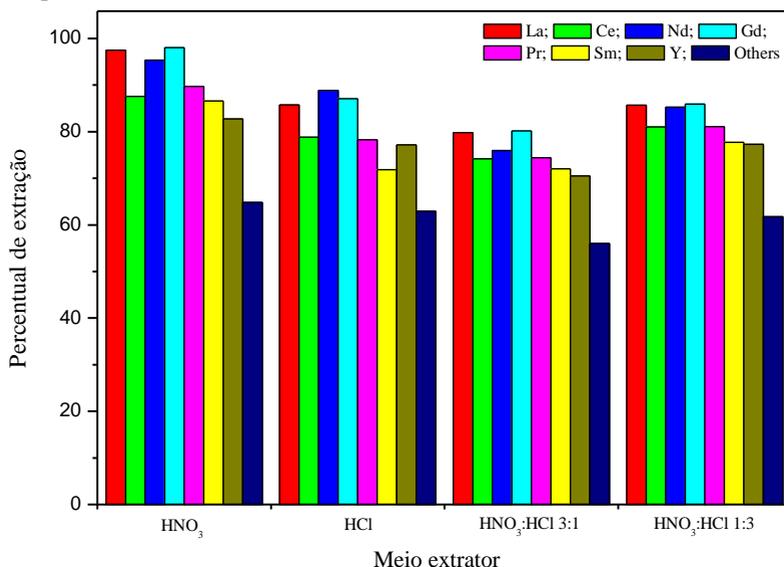
Pesquisas visando a produção de REE a partir de materiais recicláveis têm sido incentivadas mundialmente visto que, em todo mundo, há um drástico aumento na produção de resíduos sólidos contendo estes elementos e, em contrapartida, a sua produção de atividades de mineração está se tornando cada vez mais difícil em virtude da crescente escassez de recursos naturais. Visto que catalisadores são impregnados com REE, para melhorar as propriedades de craqueamento, a sua obtenção utilizando este material descartado seria mais barato e mais simples em comparação com a produção utilizando recursos naturais. Também, visando atender a Lei 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e que estabelece, em seu artigo 3º inciso XII, a Logística Reversa, que define a responsabilidade compartilhada pelos resíduos sólidos entre os setores públicos, de geração, de produção e de importação, e que ainda prevê a classificação de resíduos sólidos bem como pesquisa e desenvolvimento objetivando ampliar a sua reutilização e reciclagem, foram realizados estudos para avaliar a viabilidade de se extrair REE de catalisadores gastos de FCC para fins de recuperação. (82) Sendo assim, diversos estudos de meios de extração, concentração de meios extratores, tempo e temperatura de extração foram realizados para uma amostra de catalisador gasto, cujas concentrações dos analitos são apresentadas na Figura 6. Dentre as amostras cujas concentrações haviam sido determinadas foi selecionada uma que apresentou concentração intermediária dos REE, a amostra 3 da Tabela 6. As medidas das concentrações dos REE nos extratos, após estudos dos meios, concentração e temperatura, foram realizadas por ICP-MS de acordo com o método estabelecido no capítulo anterior.

**Figura 6.** Concentrações de REE,  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em uma amostra de catalizador gasto após digestão com HF e evaporação com ácido bórico, ambas etapas assistidas por micro-ondas, por ICP-MS e célula de reação.



No primeiro estudo, em que condições bem rigorosas foram utilizadas, foi feita uma avaliação do potencial de extração dos REE das amostras de catalisadores gastos para os ácidos nítrico e clorídrico concentrados. Estes ácidos foram escolhidos porque nos estudos para digestão foram os mais eficientes em promover a extração dos analitos. As extrações foram realizadas em placa de aquecimento com vasos de teflon com tampas rosqueáveis. Foram avaliados quatro meios,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  (1:3) e  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  (3:1), à temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de três horas. À cerca de  $100\text{ mg}$  da mesma amostra de catalisador, cujas concentrações dos REE estão apresentadas na Figura 6, adicionou-se  $5,0\text{ mL}$  de cada um dos quatro meios a serem estudados e em seguida as misturas foram submetidas ao processo extração. Os resultados das determinações realizadas no sobrenadante após as extrações, em termos de percentual de extração em comparação com as concentrações dos REE obtidas para a amostra, são apresentados na Figura 7.

**Figura 7.** Avaliação do percentual de extração de REE de quatro meios extratores para uma amostra de catalisador FCC à temperatura de 100 °C, por três horas.

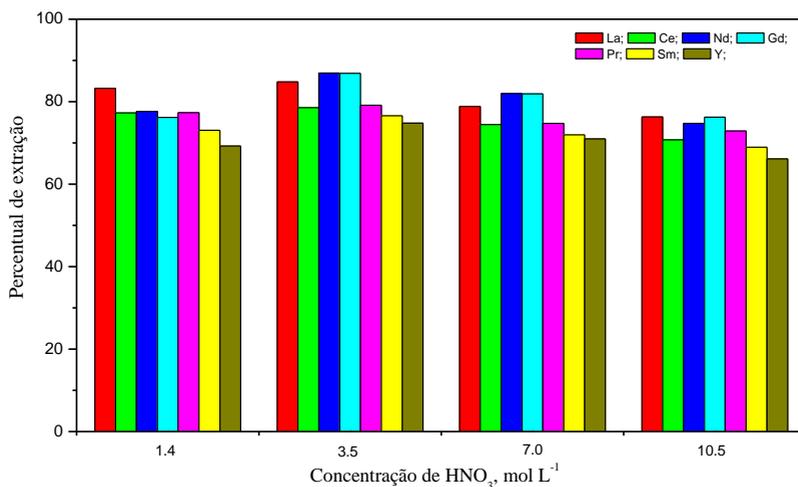


Os resultados, apresentados como percentual de extração em comparação com os valores de contração total obtidos com a amostra digerida, para sete analitos que apresentaram as concentrações mais altas e a soma dos outros analitos, mostram que, os quatro meios utilizados foram bastante eficientes em extrair os REE da amostra, porém ácido nítrico puro (equivalente a 14 mol L<sup>-1</sup>) foi o que apresentou melhores resultados. Neste meio, o percentual de extração foi maior que 80 % para nove analitos (os sete apresentados na figura 4 mais Eu e Tb), incluindo os três cujos percentuais foram maiores que 95 % (La, Gd e Nd). Para quatro elementos, Dy, Er, Ho e Yb, o percentual de extração ficou ente 60 % e 80 % e apenas três elementos tiveram o percentual entre 20 % e 40 %. A diferença entre os outros três meios estudados não foi tão significativa. A maioria dos REE apresentou um percentual de extração entre 60 % e 80 %, o que é bastante interessante considerando o objetivo de recuperação destes analitos de um resíduo sólido.

A fim de avaliar a influência da concentração de HNO<sub>3</sub>, que mostrou ser o meio mais eficiente, na extração dos REE da amostra de catalisador gasto outro estudo foi realizado. Neste estudo, a amostra de catalisador foi submetida à extração em quatro diferentes concentrações

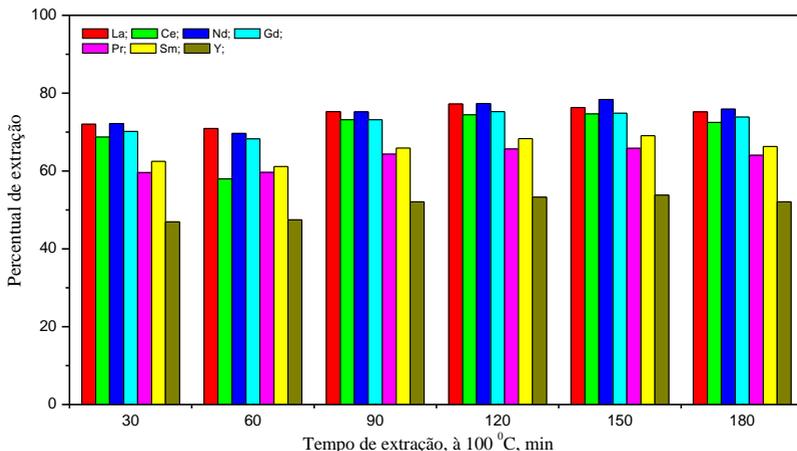
de  $\text{HNO}_3$ , 10 %, 25 %, 50 % e 75 % v/v, que são equivalentes à 1,4, 3,5, 7,0 e 10,5  $\text{mol L}^{-1}$ , à 100 °C durante 3 horas. O resultado deste estudo apresentado como percentual de extração em relação à concentração total da amostra, para os sete analitos, encontra-se na Figura 8

**Figura 8.** Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na extração dos REE para uma amostra de catalisador FCC à temperatura de 100 °C durante 3 horas.



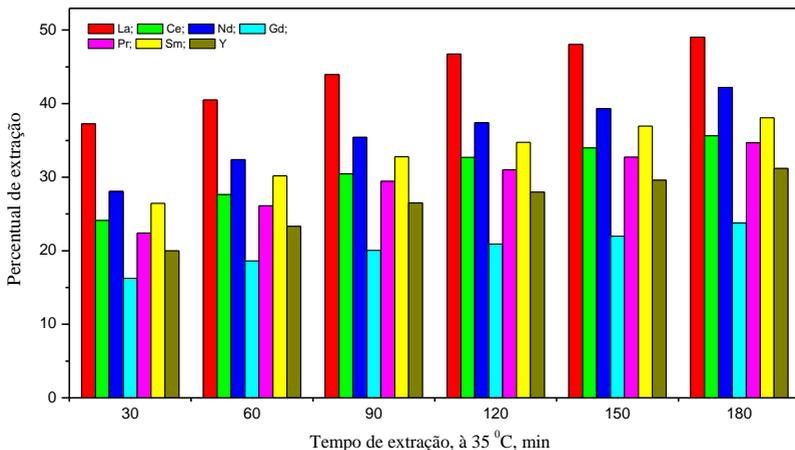
Comparando estes resultados com os do estudo anterior é possível ver que, quando  $\text{HNO}_3$  concentrado, que equivale a 14,0  $\text{mol L}^{-1}$ , foi usado a eficiência de extração foi maior do que para as concentrações mais baixas. No entanto, para a faixa estudada, 1,4 a 10,5  $\text{mol L}^{-1}$ , não se observa diferença significativa na extração dos analitos, cujo percentual foi em torno de 80 %. Pode-se concluir deste estudo que mesmo em baixas concentrações de  $\text{HNO}_3$  é possível extrair os REE com boa eficiência e a custos mais baixos. Entretanto, o tempo para realizar as extrações foi consideravelmente alto, assim foi realizado outro estudo objetivando avaliar o efeito do tempo no processo de extração, usando o meio de  $\text{HNO}_3$  de menor concentração, 1,4  $\text{mol L}^{-1}$ . A mesma amostra de catalisador foi submetida à extração em meio de  $\text{HNO}_3$  1,4  $\text{mol L}^{-1}$ , à 100 °C, nos intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A Figura 9 apresenta os resultados para este estudo.

**Figura 9.** Efeito do tempo de extração dos REE, em meio de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , usando uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .



O resultado do estudo apresentado na Figura 9 mostra que, nas condições utilizadas, o tempo não é um fator significativo. Ao longo de toda a faixa estudada os valores de extração obtidos, em relação à concentração total, foram muito similares. A recuperação de REE a partir de amostras de catalisadores gastos pode ser realizada de forma rápida, em baixas concentrações de  $\text{HNO}_3$ , o que significa menores custos. Assim, para avaliar se o processo de extração poderia ser realizado ainda de modo mais fácil e com menor custo, um outro estudo foi realizado com o objetivo de diminuir a temperatura de extração. O estudo anterior foi repetido utilizando a mesma amostra de catalisador gasto, a mesma concentração de  $\text{HNO}_3$  e os mesmos intervalos de tempo, porém a uma temperatura de cerca de  $35^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos este estudo encontram-se na Figura 10.

**Figura 10.** Estudo do tempo de extração dos REE em meio de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , usando uma amostra de catalisador FCC à temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

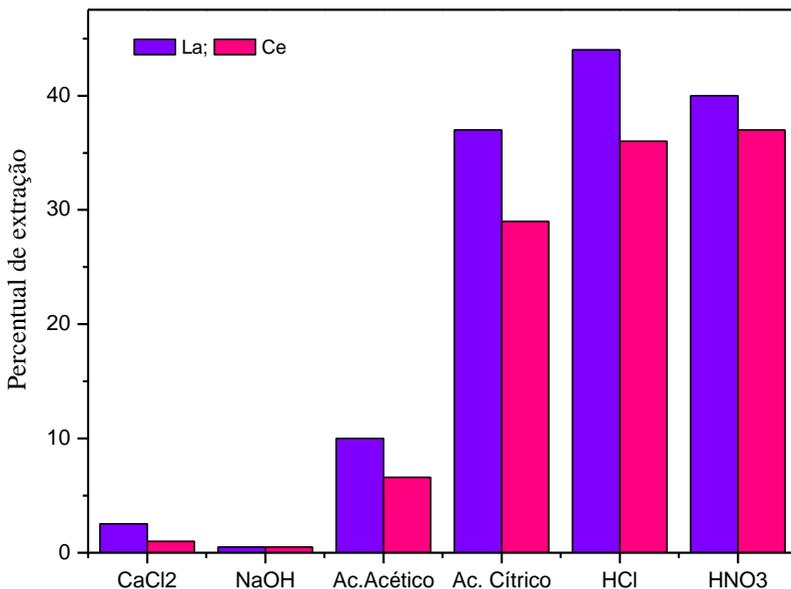


Os resultados deste estudo, apresentado na Figura 10, mostram que, de fato a temperatura é um fator significativo na extração dos REE presentes nas amostras de catalisadores para o meio extrator utilizando  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste procedimento, realizado a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , bastante próximo à temperatura ambiente, os percentuais de extração obtidos, quando comparados à concentração total, foram inferiores a 50 % para todos os analitos, ao longo de todo o intervalo de tempo investigado. No estudo realizado à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  as extrações dos analitos foram bem mais eficientes. No entanto, comparando as Figuras 9 e 10, é possível observar que nesta temperatura mais baixa o tempo exerce uma certa influência na extração. À temperatura  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , no tempo de extração de 30 minutos, por exemplo, foi observada uma redução no percentual de extração dos analitos de aproximadamente 48 % para La, 57 % para Sm e Y, 62 % para Nd e Pr, 65 % para Ce, e 77 % para Gd, quando comparados com o mesmo intervalo de tempo à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . À medida que se aumenta o tempo, o percentual de extração tende a aumentar. No tempo de extração de 180 minutos a redução nos percentuais de extração dos analitos, à  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , foram de aproximadamente 35 % para La, 41 % para Sm e Y, 45 % para Nd e Pr, 50 % para Ce e 68 % para Gd, em relação ao mesmo intervalo de tempo à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes estudos levam à conclusão de que a extração de REE

objetivando a recuperação destes elementos poderia ser conseguida em condições relativamente moderadas o que representaria menores custos.

Os REE estão presentes em mais de 200 minerais formadores de rocha devido ao fato de que os seus cátions trivalentes têm tamanho bastante aproximado ao  $\text{Ca}^{2+}$  podendo substituí-lo e serem substituídos por ele. Estudos diversos mostram que REE contidos em aluminossilicatos podem ser lixiviados em soluções de sais inorgânicos monovalentes com alto grau de recuperação. (83-86) Centenas de ligantes orgânicos são capazes de formar complexos com os íons trivalentes de REE, entre eles o acetato e citrato que possuem fortes propriedades quelantes. Também os estudos realizados e descritos anteriormente nesse trabalho mostram que à baixa temperatura, concentração moderada de ácido e maior tempo de extração quantidades razoáveis de REE são recuperadas dos resíduos de catalisadores FCC. Deste modo, estudos foram realizados com outros meios extratores em comparação com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  em concentrações ainda mais baixas, a uma temperatura intermediária, ou seja, condições ainda mais moderadas e conseqüentemente menos onerosas, e repetindo o processo de extração uma segunda vez tentando assim aumentar o rendimento. Além de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  foram utilizados  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ , ácido acético e ácido cítrico. Primeiramente foi feito um experimento para avaliar qual seria a eficiência destes meios nas seguintes condições: temperatura de  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , intervalo de tempo de 60 minutos e concentração dos meios  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ . Cerca de 100,0 mg de amostra foi pesada diretamente em tubos polietileno de 50 mL, 5,0 mL do meio extrator foi adicionado e em seguida o frasco fechado foi submetido ao banho de aquecimento, sem agitação, pelo tempo especificado. Após o período de extração os frascos foram retirados e imediatamente colocados em água fria, a fim de impedir a ação do calor na extração, avolumados para 50 mL e centrifugados. O sobrenadante foi transferido para outro tubo, acidificado com  $\text{HNO}_3$  1,0 % v/v, quando necessário, e armazenado sob refrigeração até o momento das determinações por ICP-MS usando o mesmo método desenvolvido para as amostras digeridas, discutido anteriormente. Os resultados deste experimento são apresentados na Figura 11 para os dois analitos cujas concentrações na amostra eram as mais altas.

**Figura 11.** Estudo do potencial de extração de La e Ce em diferentes meios na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos para uma amostra de catalisador gasto de FCC.

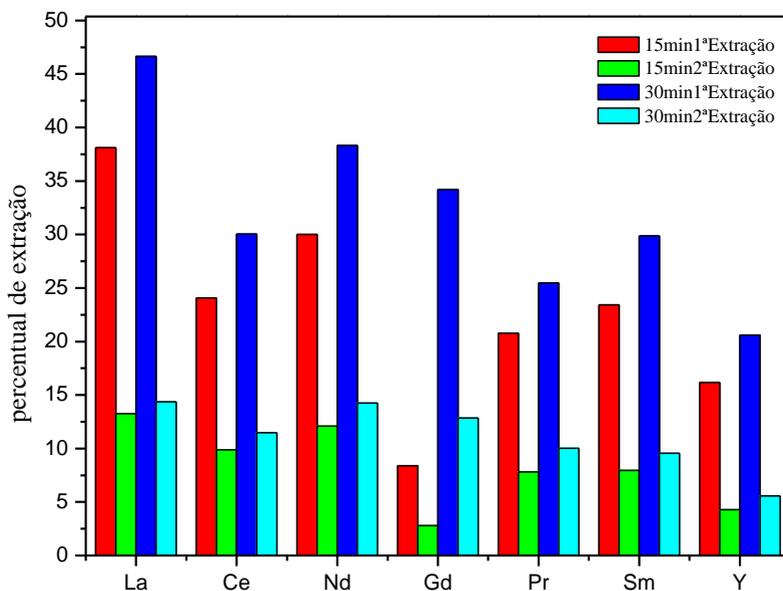


Considerando a semelhança de tamanho dos íons REE e do  $\text{Ca}^{2+}$ , e o fato de que são intercambiáveis, e ainda que os REE podem ser dessorvidos e substituídos, na base do catalisador zeólita, e transferidos para soluções como cloretos solúveis, era de se esperar um rendimento melhor para a extração realizada com  $\text{CaCl}_2$ . No entanto, a dessorção de REE para soluções de cloreto é realmente efetiva para adsorções físicas, cujas substituições são independentes do pH, e a substituição é melhor favorecida com íons monovalentes. Como os sítios ativos das zeólitas são bastante ácidos, possivelmente a adsorção entre estes sítios e os REE é do tipo química, cujas dessorções são altamente dependentes do pH. Pela mesma razão, alta acidez dos sítios ativos, a extração com NaOH não apresentou bons rendimentos, embora a substituição de REE por  $\text{Na}^+$ , íon monovalente, seja favorecida. O rendimento para a extração com ácido acético foi um pouco melhor, mas para ácido cítrico, cuja constante de acidez é menor que o ácido acético, o rendimento em percentagem foi quase tão bom quanto dos ácidos inorgânicos, HCl e

$\text{HNO}_3$ . Este estudo mostra que de fato a adsorção dos REE é do tipo química, resultando na lixiviação ser dependente do pH.

Os estudos subsequentes foram realizados com os três meios que apresentaram maiores percentuais de extração, ácido cítrico, HCl e  $\text{HNO}_3$ , visando aumentar o rendimento da extração e em condições ainda mais moderadas. Nestes estudos as condições foram: concentração do meio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tempos de extração de 15 e 30 minutos e duas extrações consecutivas. O procedimento para a extração foi o mesmo descrito acima, porém após a separação do sobrenadante outros  $5,0 \text{ mL}$  do meio extrator foram adicionados ao sólido remanescente e o procedimento foi repetido em banho de aquecimento durante o mesmo período de tempo. A Figura 12 apresenta os resultados do estudo para a extração usando o  $\text{HNO}_3$ .

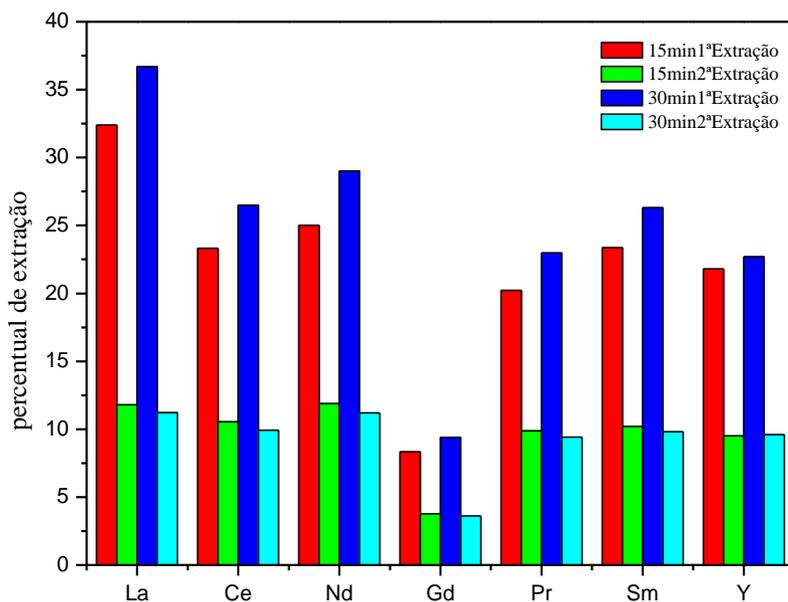
**Figura 12.** Estudo do potencial de extração de REE em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para uma amostra de catalisador gasto.



O tempo realmente tem uma significativa influência no processo de extração dos REE quando as condições são mais moderadas. É possível observar na Figura 12 que há um aumento no rendimento da

primeira extração para um tempo maior, de 15 para 30 minutos. Este aumento foi entre de 22,4 % para La e 27,7 para o Nd. No entanto, o percentual de extração do Gd teve um aumento muitíssimo significativo quando  $\text{HNO}_3$  foi o meio extrator, cerca de 3,0 vezes maior para a primeira extração à 30 minutos em comparação com o processo à 15 minutos. Os rendimentos das segundas extrações também foram maiores no intervalo de tempo de 30 minutos, porém novamente para o Gd, o rendimento foi excepcionalmente superior, de cerca de 3,5 vezes maior do que a segunda extração à 15 minutos. A figura 13 apresenta os resultados para o estudo de extração realizado em meio de HCl.

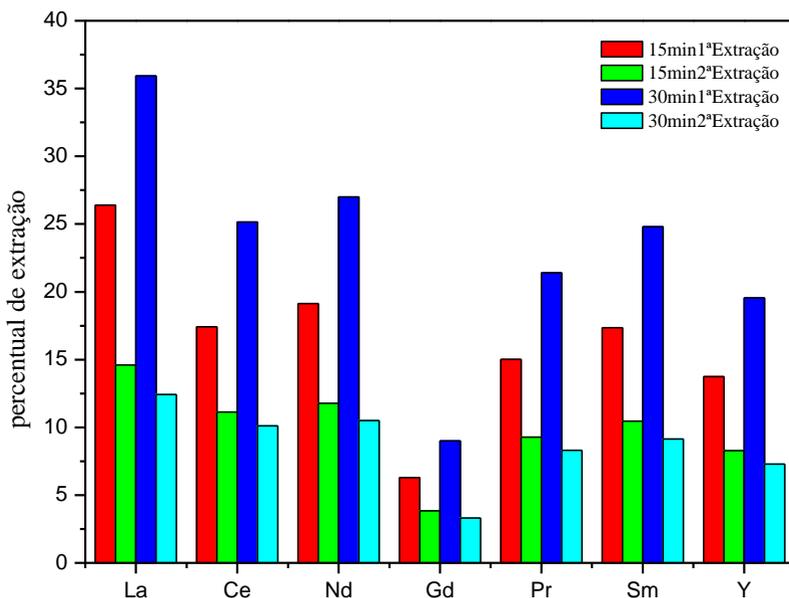
**Figura 13.** Estudo do potencial de extração de REE em meio de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para uma amostra de catalisador gasto para uma amostra de catalisador gasto de FCC.



O estudo realizado com HCl também mostrou que o tempo influencia positivamente o rendimento da extração, embora menos significativamente do que para  $\text{HNO}_3$ , porém este aumento só é observado para a primeira extração. Para quase todos os analitos o percentual da segunda extração foi menor que o da primeira. A

eficiência do  $\text{HNO}_3$  no rendimento das extrações é ainda superior ao HCl, como já tinha sido demonstrado nos estudos com condições mais rigorosas. Para o  $\text{HNO}_3$  o aumento no rendimento da primeira extração à 30 minutos foi em média de 25 % superior, sem considerar o Gd, em comparação com o rendimento obtido à 15 minutos, e para a segunda extração foi de 20 %, enquanto que para o HCl a primeira extração teve um aumento de 12 % e a segunda uma redução de cerca de 5 %. O comportamento observado para a extração do Gd em meio de  $\text{HNO}_3$  não se repete com o uso de HCl, porém para o Y a extração em HCl foi mais eficiente. Os resultados do mesmo estudo realizado com ácido cítrico encontram-se na Figura 14.

**Figura 14.** Estudo do potencial de extração de REE em meio de ácido cítrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$ , em duas etapas e dois intervalos de tempo, para uma amostra de catalisador gasto.



O rendimento para as extrações dos REE com ácido cítrico foi bastante similar ao rendimento obtido com HCl. No entanto o processo de lixiviação em ácido cítrico é mais dependente do tempo do que em HCl. O aumento médio no percentual da primeira extração à 30 minutos em comparação com a segunda extração foi de cerca de 40 %. Como no

caso do HCl, também foi observado uma redução no rendimento da segunda extração quando se compara os dois intervalos de tempo e esta ainda mais significativa, em média 12 %.

Embora o  $\text{HNO}_3$  tenha apresentado melhores extrações os outros dois meios extratores também foram efetivos em extrair os REE das amostras de catalisadores. Outros fatores a serem considerados na escolha do meio extrator para efetivamente recuperar REE de amostras de resíduos em grande escala seria a viabilidade econômica, que podem incluir preço, facilidade de obtenção, de aquisição, segurança, manutenção, etc. Assim a escolha de um meio extrator leva em conta mais do que simplesmente o melhor rendimento do meio. Considerando que os resultados obtidos nos três meios estudados, ácido cítrico, HCl e  $\text{HNO}_3$ , apresentaram bons rendimentos, a escolha de um deles, no caso de uma recuperação em larga escala, deveriam ser levados em conta outros fatores que tornariam o processo economicamente viável.

### **4.3. Investigações da formação de íons poliatômicos em ICP-MS e do uso de amônia como gás de reação na redução de interferências em REE**

Os REE compreendem um conjunto de 17 elementos, a série dos lantanídeos mais escândio e ítrio. Como o elemento promécio, cujos isótopos somam 31, não é encontrado naturalmente na crosta terrestre, sendo obtido a partir de reações nucleares, estudos de amostras ambientais que envolvem a quantificação dos REE, de modo geral, abrangem a determinação de até dezesseis elementos. (87) A grande maioria das técnicas analíticas não favorece a determinação de tal quantidade de analitos de forma rápida com sensibilidade suficiente para quantificá-los, uma vez que estes elementos encontram-se muito dispersos na natureza e conseqüentemente em baixas concentrações em amostras ambientais. A técnica de ICP-MS tem sido indicada como a mais adequada por sua capacidade multielementar, alta sensibilidade, rapidez e uma série de outras vantagens. No entanto, apesar desta superioridade da técnica de ICP-MS, alguns problemas ainda causam certa limitação, especialmente no caso do grupo dos REE. Por terem propriedades muito semelhantes diversas coincidências podem ocorrer durante a determinação dos REE, causando interferências e conduzindo a erros na medida dos sinais destes analitos. Óxidos de elementos terras raras leves (LREE) podem interferir no sinal de elementos terras raras médio-pesados (HREE) e outros elementos presentes em amostras ambientais podem causar interferências dos LREE. Mesmo com todas as otimizações para manter a formação de óxidos a um nível mínimo possível, no caso dos REE esta medida pode não ser suficiente. (9) Muitas soluções já foram propostas e são até certo ponto bem sucedidas em reduzir este tipo de interferências, mas a mais recente proposta, o uso de uma célula de reação e colisão ainda carece de estudos mais profundos, principalmente no que diz respeito aos REE. Assim, como parte deste trabalho, foram realizadas investigações para se entender mais plenamente quais seriam os efeitos do uso de um gás reativo ao interagir com os mais diversos íons provenientes do plasma de argônio ao longo desta câmara de reação e quais as influências sobre os íons do REE de interesse. O gás utilizado nestes estudos foi amônia e os elementos estudados foram Gd, Lu, Nd e Yb. O Nd, cujas massas dos sete isótopos naturais variam de 142 a 150 unidades de massa atômica (u), situa-se no grupo dos LREE. O elemento Gd, que também tem sete isótopos naturais e massas variando entre 152 e 160 u, é considerado por

alguns autores um elemento REE médio-pesado. Os outros dois elementos usados no estudo, Lu, com dois isótopos naturais de massas 175 e 176 u e Yb com sete isótopos naturais e massas variando de 168 a 176 u são incluídos nos grupo dos HREE.

Além da checagem do desempenho do instrumento que é realizada diariamente através das intensidades de alguns elementos com razões  $m/z$  variando de baixa até alta, das contagens de íons de dupla carga e de óxidos, e das otimizações do gás nebulizador e da RPF, com o uso prolongado do ICP-MS outros parâmetros instrumentais também precisam ser otimizados. Alguns destes parâmetros são a lente iônica, a voltagem do detector e a voltagem do defletor. No instrumento de ICP-MS com uma célula de colisão e reação é preciso ainda realizar a otimização das voltagens de entrada e saída da célula, do “offset” (compensação) das hastes do quadrupolo (QRO) e do “offset” das hastes da célula (CRO), tanto para o modo padrão quanto para o modo DRC, em que se usa o gás para redução de interferências. Quando trabalhando no modo padrão, a célula funciona como uma extensão do analisador de massa e deve estar otimizada para manter os íons que a atravessam numa trajetória estável até atingirem o quadrupolo. O mesmo deve acontecer quando trabalhando no modo DRC, porém nesta condição a estabilidade dos íons em sua trajetória deve levar em conta a presença do gás de reação sendo introduzido na célula. Assim, antes das investigações do efeito do gás amônia como gás reativo para redução de interferências por íons poliatômicos foram realizadas as otimizações destes parâmetros. O elemento escolhido para estas otimizações foi um dos REE com razão  $m/z$  intermediária, com o isótopo  $^{158}\text{Gd}$ . Os valores ótimos obtidos para estes parâmetros encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores otimizados dos parâmetros da célula de reação e do quadrupolo para realização das investigações do uso de amônia como gás de reação na redução de interferências por íons poliatômicos dos REE.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores</b>
Voltagem entrada/saída da célula modo DRC	-5,0 V
CRO do modo DRC	-9,0 V
QRO do modo DRC	-7,5 V
Rpq	0,45

Para as investigações de amônia como gás de reação para redução de interferências por íons poliatômicos foram utilizadas cinco soluções aquosas, contendo  $\text{HNO}_3$  1,0 % v/v, para cada um dos REE estudados. Duas soluções de branco contendo, a primeira, apenas os elementos que poderiam formar íons poliatômicos no ambiente do plasma de argônio e causar interferências no sinal dos isótopos de um dos elementos em estudo e, a segunda, solução contendo os elementos causadores de interferências mais um padrão multielementar. As outras três soluções utilizadas foram: uma contendo apenas o REE de interesse; uma segunda contendo o elemento REE de interesse mais os elementos interferentes e; a última solução foi uma contendo o REE de interesse, os elementos interferentes mais um padrão multielementar. A Tabela 8 apresenta os isótopos dos quatro REE utilizados neste estudo, as suas abundâncias naturais bem como os íons poliatômicos que podem causar interferências nos sinais em cada um dos isótopos destes analitos. Os isótopos  $^{152}\text{Gd}$  e  $^{168}\text{Yb}$  não foram incluídos no estudo porque suas abundâncias naturais são muito baixas, 0,20 % e 0,13%, respectivamente.

Para cada uma das soluções foram monitoradas as razões m/z dos isótopos dos elementos apresentadas na Tabela 8. Foram também monitoradas as razões m/z de íons poliatômicos que possivelmente seriam formados com isótopos dos REE no ambiente do plasma e/ou na célula de reação correspondentes às razões m/z de  $\text{M}(\text{O})_n$ ,  $\text{M}(\text{OH})_n$  e/ou  $\text{M}(\text{NH}_3)_n$ , sendo M o isótopo do REE utilizado na investigação e  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ . A faixa de vazão do gás amônia avaliada foi de 0 a  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O monitoramento das intensidades no ponto zero, quando a célula estava ativa, mas nenhum gás era introduzido, permite avaliar as espécies formadas no ambiente do plasma para efeitos de comparação com as interações no interior da célula de reação.

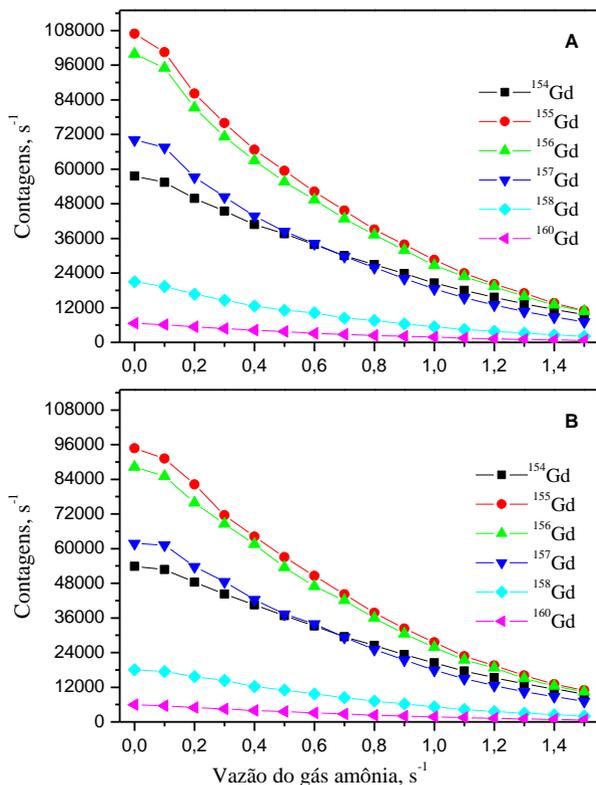
**Tabela 8.** Isótopos dos elementos Gd, Lu, Nd e Yb usados nas investigações do uso de amônia como gás de reação, suas abundâncias naturais e os respectivos íons poliatômicos interferentes no sinal destes REE.

Isótopo	Abundância	Íon interferente
$^{142}\text{Nd}$	27,13%	$^{126}\text{Te}^{16}\text{O}^+$
$^{143}\text{Nd}$	12,18	$^{126}\text{Te}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{144}\text{Nd}$	23,8	$^{128}\text{Te}^{16}\text{O}^+, ^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
$^{145}\text{Nd}$	8,3%	$^{128}\text{Te}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{146}\text{Nd}$	17,19%	$^{130}\text{Te}^{16}\text{O}^+, ^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+, ^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$
$^{148}\text{Nd}$	5,76%	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+, ^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
$^{150}\text{Nd}$	5,64	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+, ^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
$^{154}\text{Gd}$	2,18%	$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^+, ^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
$^{155}\text{Gd}$	14,80%	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+, ^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{156}\text{Gd}$	20,47%	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+, ^{139}\text{La}^{16}\text{O}^1\text{H}^+,$
$^{157}\text{Gd}$	15,65%	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$
$^{158}\text{Gd}$	24,84%	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+, ^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+, ^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{160}\text{Gd}$	21,86%	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+, ^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{170}\text{Yb}$	3,04%	$^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^+, ^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{171}\text{Yb}$	14,28%	$^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+, ^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{172}\text{Yb}$	21,83%	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{173}\text{Yb}$	16,13%	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{174}\text{Yb}$	31,83%	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+, ^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}^+, ^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{176}\text{Yb}$	12,76%	$^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+, ^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}^+, ^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{175}\text{Lu}$	97,41%	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$
$^{176}\text{Lu}$	2,59%	$^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+, ^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}^+, ^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

#### *4.3.1. Estudo de interferências por íons poliatômicos para gadolínio*

As concentrações de todos os elementos, Gd, elementos interferentes e padrão multielementar, presentes nas soluções usadas no estudo foi de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em um meio contendo  $\text{HNO}_3$  1,0 % v/v. O efeito do gás amônia no sinal de íons poliatômicos formados no plasma para duas soluções de branco, uma contendo os elementos interferentes de Gd, ou seja, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm, e outra contendo os elementos interferentes mais padrão multielementar, encontra-se na figura 15. O ponto zero do eixo X das curvas corresponde à medida da intensidade dos sinais dos isótopos de Gd quando o gás amônia ainda não está sendo introduzido na célula, ou seja, os íons que passam pelo quadrupolo e chegam ao detector são todos formados no ambiente do plasma sem qualquer interação com o gás ao longo da trajetória.

**Figura 15.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos interferentes de Gd para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar.



A formação de íons poliatômicos correspondentes às razões  $m/z$  dos isótopos de Gd no ambiente do plasma é bastante significativa para a maioria dos isótopos Gd como se pode observar pelas intensidades dos sinais no ponto zero do eixo X das curvas. A Figura 15 A refere-se à solução contendo somente os REE interferentes em meio de  $\text{HNO}_3$  1,0 % v/v. A intensidade de sinal variou de cerca de 6600 contagens para os íons correspondentes a  $^{160}\text{Gd}$  a cerca de 107000 contagens para os correspondentes a  $^{155}\text{Gd}$ . Quando o padrão multielementar foi adicionado à solução com os elementos interferentes, ponto zero do eixo

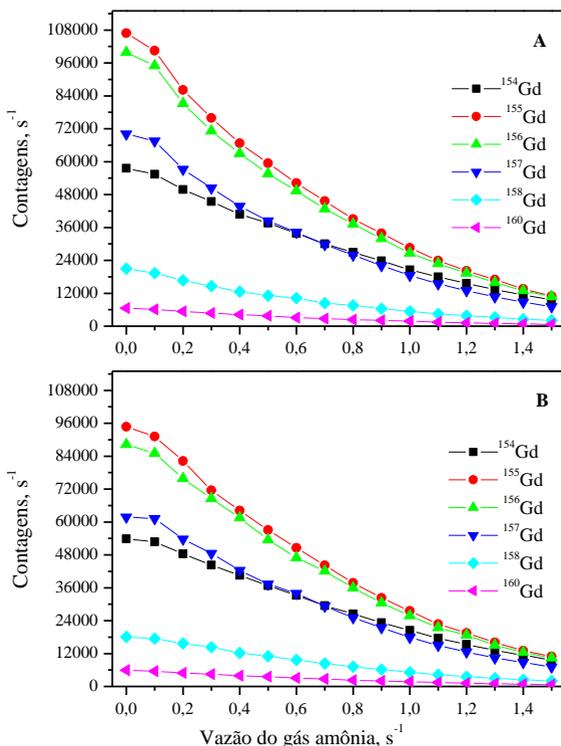
X da Figura 15 B, observa-se uma diminuição nas intensidades dos sinais correspondentes às razões  $m/z$  dos isótopos de Gd, cuja variação foi de cerca de 5900 contagens para  $^{160}\text{Gd}$  a cerca de 95000 contagens para  $^{155}\text{Gd}$ , representando uma redução de 10 % no sinal  $^{160}\text{Gd}$  e de 11,4 % no sinal de  $^{155}\text{Gd}$ , respectivamente. A redução menos significativa foi para o  $^{151}\text{Gd}$ , 6,4 %, e a mais significativa foi para  $^{158}\text{Gd}$ , cerca de 13,6 %. A adição de padrão multielementar provoca alterações na composição do plasma, aumentando o número de espécies diferentes no seu ambiente e esta modificação acaba por alterar as reações que ali ocorrem. Neste ambiente mais dinâmico pode ocorrer impedimento das interações entre os elementos interferentes e os outros componentes da solução,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$ , resultando assim na redução da formação de íons poliatômicos para estes elementos. Ademais os outros elementos do padrão multielementar podem competir com os componentes da solução para também formarem íons poliatômicos. Está diferença observada no ponto zero para as duas soluções poderia implicar em algum erro devido a interferências não espectrais quando procedendo a determinação de REE em amostras ambientais, contendo diversos outros elementos, cujo comportamento parece diferir das soluções de calibração contendo somente REE.

A introdução de amônia como gás de reação, a partir do ponto 0,1 do eixo X das curvas, provoca uma significativa redução nos sinais correspondentes às razões  $m/z$  dos isótopos do Gd para ambas as soluções. O perfil das curvas para todos os isótopos é muito semelhante e à medida que o gás é introduzido as intensidades dos sinais diminuem e continuam diminuindo ao longo de toda a faixa estudada. É de interesse observar que o efeito do gás amônia é mais efetivo para a solução contendo apenas os elementos interferentes, ou seja, os elementos que formam íons poliatômicos no ambiente do plasma correspondentes às razões  $m/z$  dos isótopos de Gd. À medida que a vazão de amônia aumenta a diferença nas intensidades dos sinais entre as duas soluções diminui consideravelmente. No ponto em que a vazão de amônia é de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  a diferença na intensidade de sinal para as duas soluções varia de aproximadamente 0,5 % para  $^{160}\text{Gd}$  até 3,2 % para  $^{155}\text{Gd}$ . Conforme mencionado anteriormente, a formação de íons poliatômicos, com razões  $m/z$  dos isótopos de Gd, é mais elevada para a solução contendo apenas os elementos interferentes, ou seja, a concentração destes íons poliatômicos provenientes do plasma e alcançando a célula de reação é maior para esta solução. O fato de que é amônia reduz mais significativamente as intensidades de sinal para a solução contendo somente os interferentes indica que este gás é efetivo

em eliminar os íons poliatômicos. Além disso, a redução na diferença entre os sinais para as duas soluções com o aumento da vazão da amônia mostra que o gás pode reduzir o erro causado por interferências não espectrais que poderia surgir quando do uso de soluções de calibração contendo somente os REE para a determinação destes em amostras complexas contendo diversos outros elementos.

A Figura 16 apresenta o efeito do gás amônia para soluções contendo (A) o elemento Gd, (B) o elemento Gd mais os elementos interferentes, formadores de íons poliatômicos, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm e (C) o elemento Gd, os elementos interferentes mais solução de padrão multielementar.

**Figura 16.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Gd para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Gd; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar.



As intensidades dos sinais dos isótopos de Gd para a solução contendo apenas o analito em meio de  $\text{HNO}_3$ , Figura 16 A, são coerentes com as abundâncias naturais de cada isótopo. Assim, o isótopo  $^{154}\text{Gd}$ , o menos abundante, apresenta intensidades mais baixas e o  $^{158}\text{Gd}$ , o mais abundante, apresenta intensidades mais altas. Comparando a Figura 16 A com a Figura 15 A, correspondente à solução contendo somente os elementos interferentes, observamos que os isótopos menos abundantes são os que mais sofrem com interferências por íons poliatômicos. Também é possível fazer uma estimativa da contribuição dos íons interferentes, formados no ambiente do plasma, nas intensidades dos isótopos para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos formadores de interferentes. O aumento esperado nas intensidades dos sinais dos isótopos  $^{154}\text{Gd}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  seria cerca de 873 %, 242 %, 163 % e 151 %, respectivamente, maiores do que para a solução contendo apenas o elemento Gd. Para o isótopo mais abundante,  $^{158}\text{Gd}$ , o aumento na intensidade de sinal seria de 27,6 % e o segundo mais abundante,  $^{160}\text{Gd}$ , é o isótopo que apresentaria a menor interferência, apenas 10,1 % de aumento na intensidade do sinal.

A Figura 16 B apresenta o efeito de  $\text{NH}_3$  para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos interferentes, cujas intensidades dos sinais no ponto zero deveriam corresponder à soma das intensidades observadas nas Figura 15 A e Figura 16 A. No entanto, o que se observa é que as intensidades dos sinais correspondentes às razões  $m/z$  dos quatro isótopos menos abundantes,  $^{154}\text{Gd}$  e  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  são um pouco menores do que o estimado, mas ainda muitíssimo elevadas, e as intensidades das razões  $m/z$  dos dois isótopos mais abundantes,  $^{158}\text{Gd}$  e  $^{160}\text{Gd}$  são maiores do que o esperado. Conforme discutido acima, a maior contribuição para as intensidades dos sinais dos quatro isótopos menos abundantes se deve principalmente à formação de íons poliatômicos interferentes. A presença dos isótopos de Gd juntamente com os elementos interferentes parece inibir, até certo ponto, a formação dos íons poliatômicos interferentes, no ambiente do plasma, possivelmente devido a um impedimento nas interações entre os elementos interferentes e os componentes da solução, ácido nítrico e água, ou mesmo por uma competição dos isótopos de Gd para formação de seus íons poliatômicos com os componentes da solução. Porém, para os dois isótopos mais abundantes de Gd o efeito observado foi oposto, houve um aumento nas intensidades em comparação com a estimativa. Neste caso, a contribuição dos íons poliatômicos nos sinais destes isótopos,  $^{158}\text{Gd}$  e  $^{160}\text{Gd}$ , é bem menos significativa. As intensidades dos

sinais correspondentes às razões  $m/z$  dos dois isótopos mais abundantes se devem principalmente aos próprios isótopos. Uma redução na formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma, por impedimento nas interações entre os elementos interferentes e os componentes da solução, não causaria uma redução significativa nas intensidades dos dois isótopos. Por outro lado, sabe-se que os REE tendem a formar óxidos e, logicamente, esta formação de óxidos no ambiente do plasma seria mais expressiva para os isótopos mais abundantes. Um impedimento nas interações entre os isótopos do analito e os componentes da solução, pelos elementos interferentes, ou a competição destes pela energia do plasma, resultaria numa redução na formação de íons poliatômicos destes isótopos e um aumento nas intensidades dos sinais de  $^{158}\text{Gd}$  e  $^{160}\text{Gd}$ .

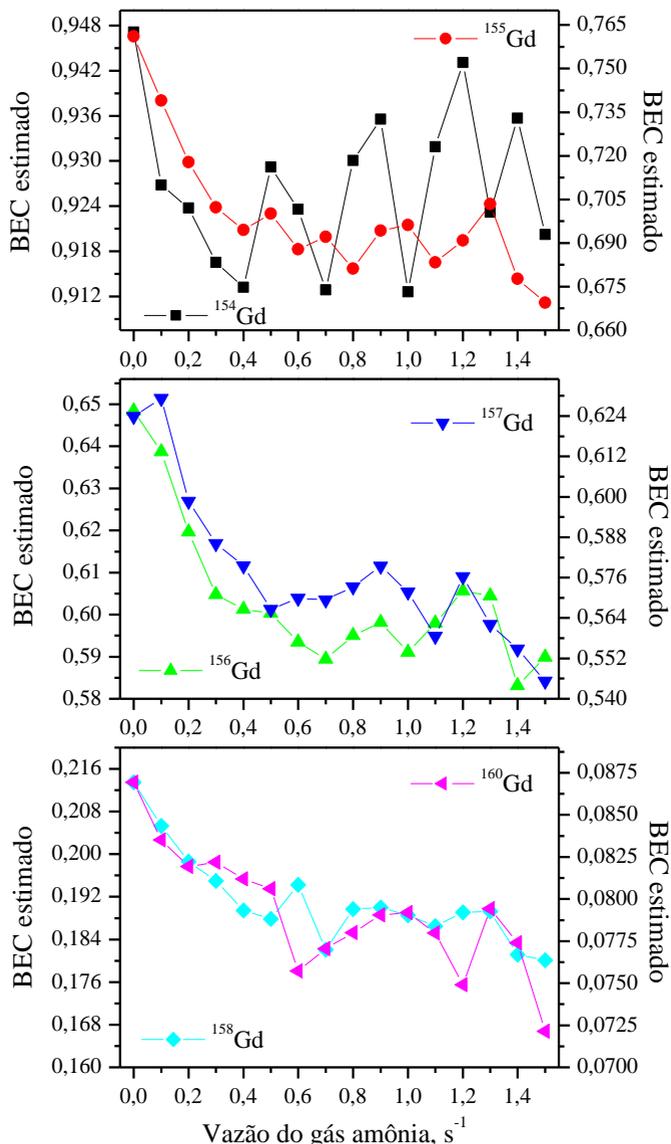
A Figura 16 C apresenta o estudo do gás amônia para a solução contendo o elemento Gd, os elementos interferentes e a solução multielementar. Esta solução foi utilizada neste estudo porque simula um pouco mais fielmente uma solução de amostra do que a solução contendo apenas o elemento Gd e os elementos interferentes. Além do mais, o uso desta solução nos estudos possibilita observar como o aumento no número de espécies no ambiente do plasma e na célula de reação afeta as interações que ocorrem nestes ambientes. Comparando a Figura 16 C com a figura 16 B, no ponto zero do eixo X das curvas, observa-se que as intensidades dos sinais dos quatro isótopos menos abundantes,  $^{154}\text{Gd}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ , para a solução que contém o padrão multielementar são muito semelhantes às da solução contendo o elemento Gd e os elementos interferentes. O aumento no número de espécies no ambiente do plasma, causado pela adição de múltiplos elementos, parece não afetar a formação de interferentes com as mesmas  $m/z$  destes isótopos. Mas para os dois isótopos mais abundantes observa-se uma pequena redução nas intensidades dos sinais. No entanto, estas intensidades ainda são superiores àquelas que se esperariam quando se compara a Figura 16 A, solução contendo só o elemento Gd, com a Figura 15 A, solução contendo os elementos interferentes. O aumento no número de espécies no ambiente do plasma parece favorecer ainda mais a redução na formação de íons poliatômicos. Então, neste caso, como a redução nas intensidades dos sinais dos dois isótopos,  $^{158}\text{Gd}$  e  $^{160}\text{Gd}$ , foi pequena esta provavelmente se deve a uma diminuição na formação dos poliatômicos interferentes e não à formação de óxidos com os isótopos. Esta possível redução na formação de íons interferentes pode ser devida à competição de outros elementos do padrão multielementar pela energia do plasma.

A introdução do gás amônia, a partir do ponto 0,1 no eixo X das curvas, afeta de maneira semelhante às intensidades dos sinais dos isótopos de Gd para as três soluções estudadas, a primeira contendo somente o elemento Gd, a segunda o elemento Gd e os elementos interferente e a terceira o elemento Gd, os elementos interferentes e o padrão multielementar. O perfil das curvas de todos os isótopos nas três soluções, Figura 16, é muito semelhante, indicando que  $\text{NH}_3$  reage de maneira similar com os isótopos do analito bem como com os íons poliatômicos. É possível, no entanto, observar que o efeito do gás amônia é um pouco mais pronunciado para as espécies poliatômicas visto que à medida que a vazão do gás é aumentada a diferença nas intensidades dos sinais das três soluções tende a diminuir. É possível ainda observar que, para altas vazões de  $\text{NH}_3$  o sinal apresenta uma certa tendência a se estabilizar mas, neste ponto a queda nas intensidades dos sinais já é bastante acentuada. Examinando os perfis das curvas para a Figura 16 A, B e C observa-se que ocorre uma redução bem mais acentuada para as soluções contendo os interferentes e o padrão multielementar, Figura 16 B e C, do que para a solução contendo só o elemento Gd, Figura 16 A. O gás amônia interage com todas as espécies que chegam à célula de reação, mas é mais efetivo em relação aos íons poliatômicos do que em relação aos íons monovalentes de Gd. Não se observa diferença significativa nos perfis das curvas para as duas soluções apresentadas nas Figuras 16 B e C, indicando que o aumento no número de espécies na célula de reação influencia muito pouco a ação do gás amônia sobre as espécies na célula de reação.

A melhor condição para se realizar a determinação da concentração do analito seria aquela em que a contribuição do sinal de fundo fosse a menor possível. As discussões apresentadas acima mostram que o uso de gás amônia em uma célula de reação, objetivando reduzir interferências por íons poliatômicos, afeta todas as espécies até agora discutidas, oriundas do plasma e passando através da célula de reação. Assim, para haver uma condição em que o sinal de fundo seja o mínimo possível a ação do gás amônia teria que ser mais efetiva para os íons poliatômicos do que para os elementos de interesse. Esta condição pode ser estimada pelo cálculo da concentração equivalente de fundo (BEC, *background equivalent concentration*) que é uma razão entre as intensidades das espécies interferentes e as intensidades dos elementos de interesse ao longo da faixa de vazão de gás estudada. A menor concentração equivalente de fundo corresponde à melhor relação entre as intensidades dos íons interferentes e as intensidades do íon de interesse, ou seja, à vazão de gás que propicia a menor contribuição dos

interferentes no sinal do analito. A Figura 17 apresenta a variação das concentrações equivalentes do fundo, calculadas como a razão entre as intensidades dos sinais obtidas para a solução de branco contendo os elementos interferentes e as intensidades obtidas para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos interferentes ao longo da faixa de vazão de amônia estudada.

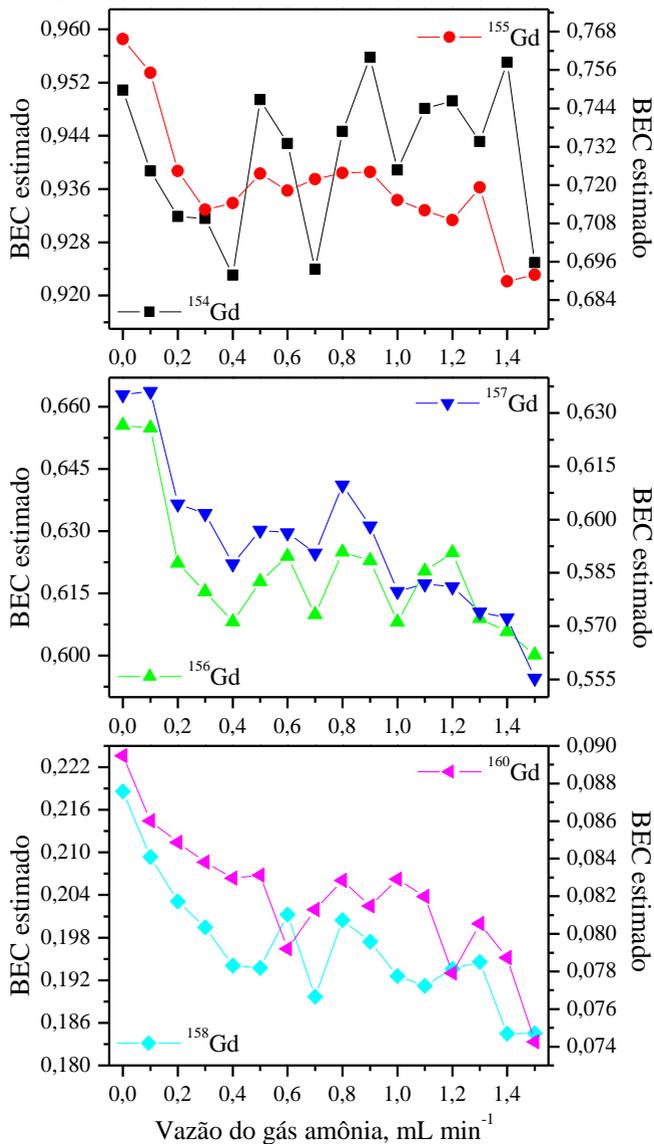
**Figura 17.** Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Gd calculada como a razão entre as intensidades das soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm.



Os perfis das curvas de BEC para os seis isótopos de Gd mostram que o gás amônia é efetivo em reduzir o fundo para todos os isótopos. As vazões do gás reativo em que se observa uma redução acentuada nas concentrações equivalentes de fundo foram de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  para  $^{154}\text{Gd}$  e  $^{155}\text{Gd}$ ,  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  para  $^{157}\text{Gd}$  e  $^{158}\text{Gd}$ , de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  para  $^{160}\text{Gd}$  e  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  para  $^{156}\text{Gd}$ . As curvas após estes valores, ou seja, para vazões mais altas de amônia, mostram ainda uma tendência à redução no fundo, exceto para  $^{154}\text{Gd}$ , porém os perfis são bastante irregulares, apresentando altos e baixos. Isto se dá possivelmente porque, para estas vazões mais altas, já ocorreu uma significativa redução nos íons poliatômicos formados no plasma e o gás reativo amônia continua a afetar os isótopos do analito, mas a sua ação sobre os íons interferentes remanescentes já não é tão efetiva, uma vez que agora se encontram em baixas concentrações. Este comportamento observado corrobora assim a hipótese de que o gás amônia afeta preferencialmente os íons poliatômicos formados no plasma do que os íons monovalentes.

As concentrações equivalentes do fundo também foram calculadas como a razão entre as intensidades obtidas para a solução de branco contendo os elementos interferentes e as intensidades da solução contendo Gd, os elementos interferentes e um padrão multielementar. A solução contendo os elementos interferentes e o padrão multielementar contém uma quantidade e variedade bem maior de elementos e, portanto poderia simular melhor uma solução de uma amostra real. O efeito da amônia no sinal de BEC para estas soluções encontra-se na Figura 18.

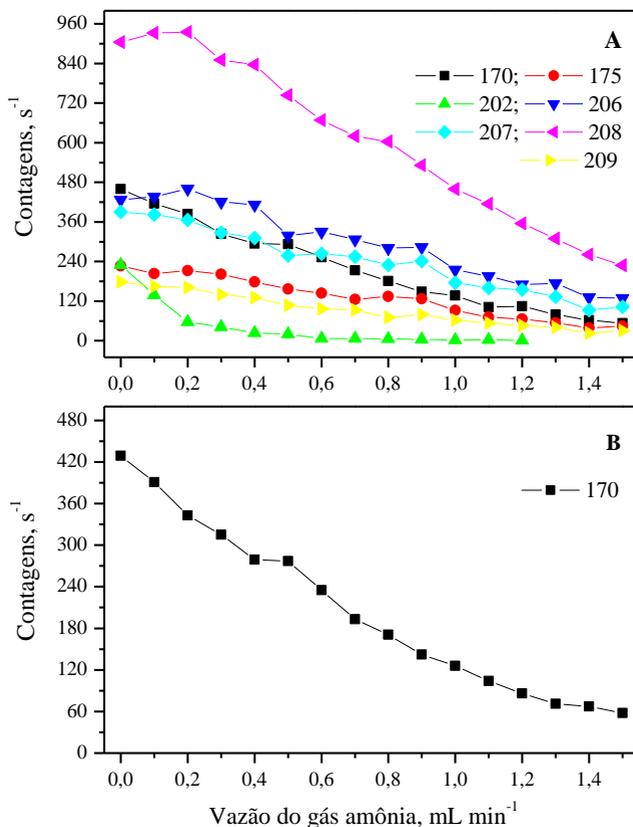
**Figura 18.** Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Gd calculado para soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr Sm mais padrão multielementar



Os perfis obtidos para estas curvas são muito similares aos das curvas obtidas para as concentrações equivalentes do fundo calculado para a solução de branco contendo os interferentes e a solução contendo o analito Gd mais os elementos interferentes apresentados na Figura 17. Para quatro isótopos,  $^{154}\text{Gd}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ , a melhor vazão do gás amônia, que propiciou os menores valores de BEC, foi  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ . Para  $^{158}\text{Gd}$  a vazão correspondente ao menor alore de BEC foi  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  e para  $^{160}\text{Gd}$  foi  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ . É interessante observar que na presença de maior número de espécies a redução dos íons interferentes ocorreu à vazões mais baixas de amônia, em comparação com a solução contendo apenas o elemento Gd e os interferentes. Similarmente à Figura 17, após estes valores para a vazão da amônia, ou seja, para maiores vazões do gás reativo, observa-se ainda uma tendência na redução do BEC, exceto para  $^{154}\text{Gd}$ , mas os perfis são irregulares e também apresentam altos e baixos.

Além do monitoramento das razões m/z dos íons poliatômicos interferentes nos sinais dos isótopos de Gd foram também monitorados os sinais dos íons que poderiam ser formados com estes isótopos no ambiente do plasma bem como na célula de reação para as cinco soluções investigadas. Estes íons correspondem às razões m/z dos íons poliatômicos de Gd que podem ser formados no plasma pela interação com componentes da solução tais como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio ou com a própria amônia, na célula de reação gerando  $\text{GdO}_n$ ,  $\text{Gd(OH)}_n$  ou  $\text{Gd(NH}_3)_n$  sendo o índice  $n = 1, 2, 3$ , ou  $4$ . A faixa de íons poliatômicos monitorada foi desde a massa 170, correspondente ao íon  $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}$ , até a massa 228, correspondente ao íon  $^{160}\text{Gd(NH}_3)_4$ . A Figura 19 apresenta o resultado para a formação destes íons poliatômicos para as duas soluções de branco, uma delas contendo os elementos interferentes de Gd e a outra contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar.

**Figura 19.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes às razões  $m/z$  para  $Gd(O)_n$ ,  $Gd(OH)_n$  e/ou  $Gd(NH_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ , ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm mais padrão multielementar.



A formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma ocorre para ambas as soluções estudadas, conforme as intensidades observadas no ponto zero do eixo X das curvas, quando amônia ainda não está sendo introduzida na célula de reação. Para a solução contendo apenas os elementos interferentes de Gd, Figura 19 A, observa-se que ocorre a formação de íons com as seguintes razões  $m/z$ : 170, 175, 202, 206, 207, 208 e 209. Visto que, a solução contém apenas elementos interferentes cujas massas variam de 138 a 134, estes íons poliatômicos são formados

pela reação entre estes elementos com dois ou mais átomos de oxigênio e/ou duas ou mais hidroxilas ou moléculas de amônia. As massas que apresentaram intensidades poderiam ser correspondentes aos íons poliatômicos conforme apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Íons poliatômicos formados com os interferentes de Gd, os elementos Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm, no ambiente do plasma e/ou na célula de reação, correspondentes às razões m/z de Gd(O)n, Gd(OH)n e/ou Gd(NH<sub>3</sub>)n (n = 1, 2, 3, ou 4).

Massa	Íons poliatômicos formados com interferentes de Gd
170	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}_2^+$ ; $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}_2^+$ ;
175	$^{141}\text{Pr}^{(16}\text{O}^1\text{H})_2^+$ ; $^{141}\text{Pr}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_2^+$
202	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}_4^+$ ; $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}_4^+$ ;
206	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ , $^{138}\text{Ba}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_4^+$ ; $^{138}\text{Ce}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_4^+$ ; $^{138}\text{Ba}^{(16}\text{O}^1\text{H})_4^+$ ; $^{138}\text{Ce}^{(16}\text{O}^1\text{H})_4^+$
207	$^{139}\text{La}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_4^+$ ; $^{139}\text{La}^{(16}\text{O}^1\text{H})_4^+$
208	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ ; $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}_4^+$
209	$^{141}\text{Pr}^{(16}\text{O}^1\text{H})_4^+$ ; $^{141}\text{Pr}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_4^+$

Embora as intensidades medidas não sejam tão elevadas, é interessante observar que mesmo em condições otimizadas de plasma, que promovam uma formação mínima de óxidos, ocorre a formação de íons poliatômicos com oxigênio, com OH ou com NH<sub>3</sub> e parece haver uma tendência dos elementos interferentes, na sua maioria REE, de se ligarem a quatro contra-íons como indica a formação das massas 202, 206 a 209. Visto que os REE têm uma tendência muito forte a formar óxidos, possivelmente os íons poliatômicos formados no ambiente do plasma sejam preferencialmente de óxidos e hidróxidos e não com NH<sub>3</sub>.

Quando amônia é introduzida na célula de reação, ponto 0,1 mL min<sup>-1</sup> no eixo X, ocorre uma redução nas intensidades dos sinais dos íons poliatômicos formados no ambiente do plasma, exceto para os íons de massa 206 e 208, conforme se observa na Figura 19 A. Nas condições otimizadas para os parâmetros da célula de reação parece não haver formação de íons poliatômicos como resultado das interações

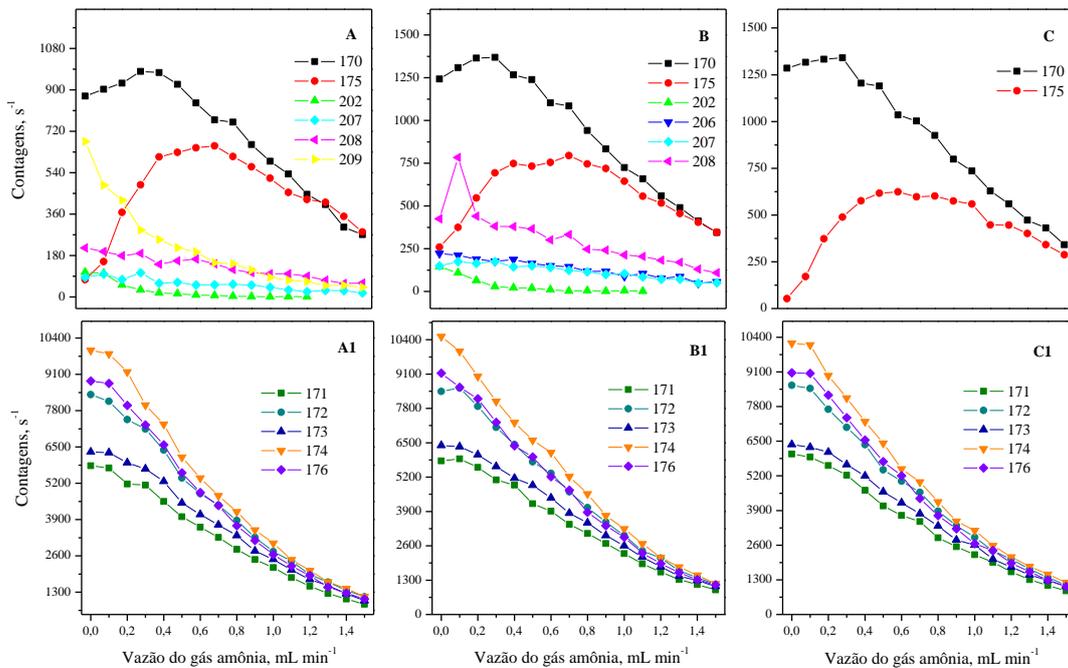
entre os íons provenientes do plasma com o gás reativo amônia. Somente para os íons de com razão  $m/z$  206 e 208 ocorre um leve aumento nas intensidades até uma vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , e a partir daí os sinais tendem a diminuir. A ação da amônia é mais efetiva para os íons de  $m/z$  202 que sofrem uma rápida redução nas baixas vazões do gás reativo.

As investigações utilizando a solução contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar não possibilitam muitas conclusões sobre os íons poliatômicos de massas 202, 206, 207, 208 e 209 visto que estas massas correspondem às razões  $m/z$  dos isótopos  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{206}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{209}\text{Bi}$ , a não ser que estes elementos podem sofrer interferências por parte destes íons poliatômicos. Mas em relação aos íons poliatômicos  $m/z$  170 e 175, em cuja solução não havia nenhum elemento se sobrepondo às massas, informações bem interessantes podem ser tiradas. A introdução de multi elementos causa uma leve redução nas intensidades dos íons de massa 170 indicando que um maior número de espécies no ambiente do plasma não afeta significativamente as interações entre os possíveis elementos que formam estes íons, Ba e Ce, e os componentes da solução. No caso dos íons correspondentes à massa 175, as intensidades obtidas foram insignificantes, levando à conclusão de que as interações que favoreceriam a formação de poliatômicos com o elemento Pr, não são favorecidas pela presença de mais espécies no ambiente do plasma. É ainda interessante destacar que os íons previstos que correspondem à massa 170 são óxidos,  $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}_2^+$  e  $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}_2^+$ , e os correspondentes à massa 175 são um hidróxido ou outro formado com  $\text{NH}_3$ ,  $^{141}\text{Pr}(\text{}^{16}\text{O}^1\text{H})_2^+$ ;  $^{141}\text{Pr}(\text{}^{14}\text{N}^1\text{H}_3)_2^+$ .

A Figura 20 apresenta as curvas obtidas nas investigações sobre a formação de íons poliatômicos correspondentes às razões  $m/z$  de íons dos isótopos de Gd formados no plasma e/ou célula de reação para a soluções contendo (A) somente o elemento Gd, (B) o elemento Gd mais os elementos interferentes e (C) o elemento Gd, os elementos interferentes mais o padrão multielementar. Para melhor visualização dos fenômenos observados os resultados são mostrados descrevendo as curvas para os íons poliatômicos que apresentaram menores intensidades numa solução, Figura 20 A, B e C, separadas das curvas dos íons que apresentaram intensidades mais altas na mesma solução, Figura 20 A1, B1 e C1. As curvas apresentadas na Figura 20 são referentes somente a íons poliatômicos e não incluem os sinais daqueles que se sobrepõem às massas de isótopos que se encontram na solução. Assim para a Figura 20 C as intensidades obtidas referentes às razões  $m/z$  de elementos presentes no padrão multielementar foram omitidas.

## Resultados e discussões

**Figura 20.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a m/z para  $Gd(O)_n$  e/ou  $Gd(NH_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu g L^{-1}$  Gd, (B)  $2,0 \mu g L^{-1}$  Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr e Sm; (C)  $2,0 \mu g L^{-1}$  de Gd, Ba, Ce, La, Nd, Pr, Sm e padrão multielementar.



Para a solução contendo apenas o elemento Gd foi observada a formação de onze íons poliatômicos no ambiente do plasma, Figura A e A1, sendo sete deles, as massas 170 a 176, gerados pela combinação de isótopos de Gd com um átomo de oxigênio e/ou uma hidroxila ou  $\text{NH}_3$ . Os outros íons formados, as massas 202, 207 a 209, correspondem às massas dos isótopos de Gd somadas às massas de três oxigênios, ou três hidroxilas ou  $\text{NH}_3$ . A Figura 20 A1 apresenta os perfis das curvas dos sinais dos íons poliatômicos de massas 170, 175, 202, 207 a 209. O íon poliatômico de massa 170, que corresponde a  $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ , teve uma expressiva formação no ambiente do plasma, como se observa pelo ponto zero do eixo X da curva, porém com a introdução de amônia ocorre um leve aumento na intensidade do sinal. De alguma forma as interações dentro da célula de reação favorecem um aumento na formação deste íon até uma vazão de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  do gás e a partir de então ocorre uma redução nas intensidades do sinal. Uma possível explicação é que, para baixas vazões a amônia reage com outros íons favorecendo a reação entre o isótopo  $^{154}\text{Gd}$  com o oxigênio e para vazões maiores, ocorre um aumento da população das moléculas da gás e este passa a reagir com o íon eliminando-o. Que a amônia parece reagir preferencialmente com outros íons é confirmado pelo perfil dos sinais obtidos para o íon de massa 175. Este íon pode corresponder a duas espécies,  $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{158}\text{Gd}^{14}\text{N}^1\text{H}_3^+$ , e a sua formação não ocorre de forma expressiva no ambiente do plasma, mas à medida que o gás amônia é introduzido na célula de reação as intensidades de sinal para este íon aumentam até uma vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  e então começam a reduzir e continuam assim ao longo do restante da faixa estudada. Como a formação deste íon poliatômico ocorre principalmente dentro da célula de reação com a introdução de amônia é muito provável que os sinais correspondentes à massa 175 sejam referentes ao íon  $^{158}\text{Gd}^{14}\text{N}^1\text{H}_3^+$  e não ao íon  $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ . Outro indício de que a amônia de início reage preferencialmente com alguns íons é o comportamento observado para o íon de massa 209, que corresponde a  $^{158}\text{Gd}^{16}(\text{O}^1\text{H})_3^+$  e  $^{158}\text{Gd}^{14}(\text{N}^1\text{H}_3)_3^+$ . As intensidades de sinal mais altas para esta massa são observadas no ponto zero e caem rapidamente até uma vazão de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia. Como este íon é formado no ambiente do plasma e a sua redução é bastante significativa quando amônia é introduzida na célula de reação, possivelmente as intensidades medidas correspondem ao íon poliatômico  $^{158}\text{Gd}^{16}(\text{O}^1\text{H})_3^+$  e não ao  $^{158}\text{Gd}^{14}(\text{N}^1\text{H}_3)_3^+$ . Embora tenha sido observada a formação do íon 202 correspondente a  $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}_3$ , do íon 207,  $^{156}\text{Gd}^{16}(\text{O}^1\text{H})_3$  ou  $^{156}\text{Gd}^{14}(\text{N}^1\text{H}_3)_3$ , e do íon 208,  $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}_3$ , no ambiente do plasma, estes apresentaram intensidades mais

baixas e à medida que amônia é introduzida na célula suas intensidades tendem a diminuir.

A Figura 20 B apresenta os perfis das curvas para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos interferentes e estes são muito similares aos perfis apresentados para a solução contendo somente o elemento Gd. Todas as discussões feitas para a Figura 20 A também são válidas para a Figura 20 B, exceto para o íon 208 que sofre um aumento na intensidade quando  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia é introduzida na célula de reação, mas em seguida volta a reduzir. No entanto, observa-se um aumento nas intensidades dos sinais de todos os íons, em relação à solução contendo só o elemento Gd, tanto no ponto zero do eixo X das curvas, que são referentes aos íons formados no ambiente do plasma, como ao longo de toda a faixa de vazão de amônia monitorada. O aumento do sinal no ponto zero pode ser devido à contribuição de íons que tenham as mesmas massas, formados no ambiente do plasma, pela reação entre os elementos interferentes de Gd com os componentes da solução, conforme discutido para a Figura 19 A. Já o aumento das intensidades a partir do ponto em que  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia é introduzida pode ser devido à preferência deste gás em reagir com outros íons em baixas vazões conforme discussão referente à Figura 20 A.

A Figura 20 C apresenta as intensidades dos sinais correspondentes aos íons poliatômicos de massa 170 e 175 para a solução contendo o elemento Gd, os elementos interferentes e o padrão multielementar. As intensidades dos íons de massa 202 a 209 não foram apresentadas porque, elementos presentes no padrão multielementar, Hg, Tl, Pb e Bi, se sobrepõem a estas massas e não é possível acompanhar o comportamento destes íons poliatômicos nesta solução. Uma informação bastante relevante que se pode tirar do comportamento destes dois íons nesta solução é que os perfis das curvas das intensidades dos dois íons são muito semelhantes aos perfis das curvas da Figura 20 A e B. No entanto, os sinais obtidos para o íon de massa 170 têm intensidades muito semelhantes às da solução contendo o elemento Gd e os elementos interferentes, Figura 20 B, enquanto as intensidades do íon 175 são comparáveis àquelas da solução contendo somente o elemento Gd, Figura 20 A. Ainda para a o íon de massa 170 observa-se que o aumento causado na intensidade com a introdução do gás amônia, até  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , é menos significativo que para as outras duas soluções. O aumento no número de espécies na célula de colisão, como consequência da adição do padrão multielementar, parece limitar as interações entre o gás reativo desfavorecendo o aumento dos íons

poliatômicos, correspondentes a  $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}$ . Como já mencionado, as intensidades obtidas para o íon de massa 175 são similares àquelas da solução contendo somente o elemento Gd, mas o aumento com a introdução de amônia ocorre até uma vazão de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ .

A figura 20 A1, B1 e C1 apresenta os perfis das curvas correspondentes aos íons poliatômicos de Gd de massas 171 a 174 e 176, obtidas para as soluções contendo só o elemento Gd, o elemento Gd mais os elementos interferentes e a solução contendo o elemento Gd, os elementos interferentes mais o padrão multielementar, respectivamente. As intensidades para estes íons são bem mais expressivas do que para os outros apresentados na Figura 20 A, B e C. Não se observa diferença significativa entre os perfis das curvas para as três soluções tanto no ambiente do plasma, ponto zero do eixo X das curvas, bem como ao longo da faixa de vazões de amônia estudada. No ponto zero do eixo X das curvas observa-se um leve aumento nas intensidades dos sinais dos íons poliatômicos de massa 174 e 176 para a solução contendo o elemento Gd e os elementos interferentes, Figura 20 B1, em comparação com a solução contendo só o elemento Gd, Figura 20 A1, mas para os outros íons não há diferença nas intensidades. Para a solução contendo somente o elemento Gd as intensidades obtidas correspondem a íons formados da interação dos isótopos de Gd com um átomo de oxigênio e/ou uma hidroxila ou  $\text{NH}_3$ , cujos elementos fazem parte dos componentes da solução. Para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos interferentes os íons correspondem tanto aos íons formados com os isótopos de Gd como àqueles formados com os elementos interferentes e dois oxigênios e/ou duas hidroxilas ou  $\text{NH}_3$ . Isto poderia explicar o pequeno aumento observado nas intensidades dos sinais dos íons 174 e 176 formados para esta segunda solução. A introdução de amônia provoca redução de modo semelhante nas intensidades dos sinais dos isótopos para as duas soluções. No entanto, a redução é um pouco mais acentuada para a solução contendo só o elemento Gd do que para a solução contendo o elemento Gd mais os elementos interferentes.

A solução contendo o elemento Gd, os elementos interferentes mais o padrão multi elementar, Figura 20 C1, apresentou, no ponto zero do eixo X das curvas intensidades mais elevadas do que a solução contendo só o elemento Gd. Para os íons de massa 171 e 172 este aumento foi um pouco maior do que para a solução contendo o elemento Gd e os elementos interferentes, mas os demais íons, de massas 172, 173, 174 e 175 o aumento nas intensidades foi levemente menor. A introdução de amônia provoca a redução nas intensidades de sinais de

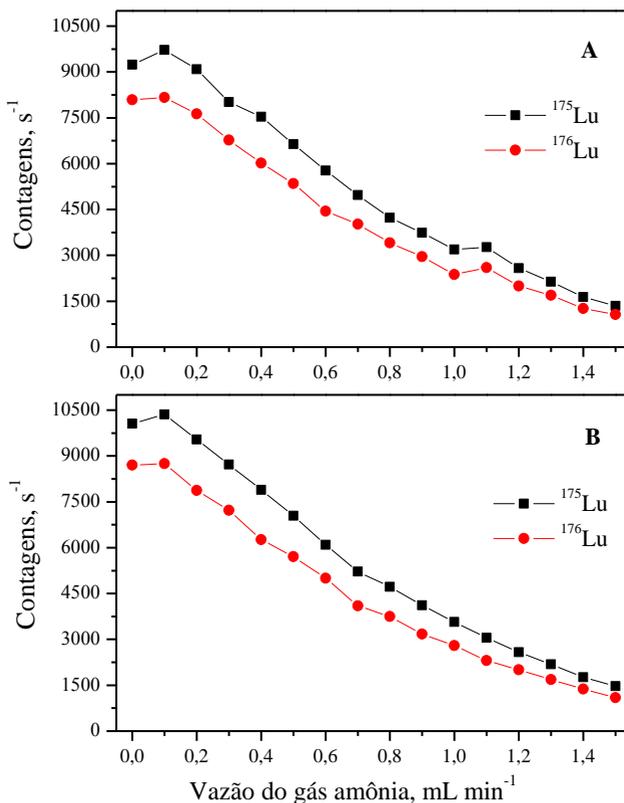
modo muito semelhante ao que ocorre com a solução contendo somente o elemento Gd.

A formação destes íons poliatômicos de Gd no ambiente do plasma implica na diminuição das intensidades dos sinais dos isótopos de Gd e também num acréscimo nas intensidades dos isótopos de Yb, cujas massas variam de 170 a 176 u, e de Lu, cujos dois isótopos têm 175 e 176 u. A introdução de amônia como gás de reação mostrou-se eficiente em reduzir estes íons, podendo ser efetivo em diminuir interferências geradas nos sinais de Yb e Lu.

#### *4.3.2. Estudo de interferências por íons poliatômicos para lutécio*

O estudo desenvolvido para o elemento Gd também foi realizado, da mesma forma, para o elemento Lu usando soluções de branco contendo, numa delas  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  dos elementos interferentes, Dy, Gd e Tb, e na outra os elementos interferentes mais um padrão multielementar na mesma concentração. As outras três soluções foram preparadas, duas delas exatamente como as de branco, mas com adição de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu e a terceira contendo somente Lu. Todas as soluções foram acidificadas com ácido nítrico na concentração de e 1,0 % v/v. A figura 21 apresenta o efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos que causam interferências para o elemento Lu em duas soluções, uma contendo os somente os elementos interferentes de Lu, ou seja, Dy, Gd e Tb, Figura 21 A, e outra contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar, Figura 21 B.

**Figura 21.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal íons poliatômicos interferentes de Lu para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.



O perfil das curvas das intensidades é muito semelhante para os dois íons com a mesma razão  $m/z$  de <sup>175</sup>Lu e <sup>176</sup>Lu, em ambas as soluções. O ponto zero do eixo X das curvas, quando o gás amônia ainda não é introduzido dentro da célula de reação, mostra que ocorre uma significativa formação de íons poliatômicos, de mesma razão  $m/z$  dos isótopos de Lu, no ambiente do plasma para ambas as soluções. No entanto, para a solução contendo os interferentes e o padrão multielementar, Figura 21 B, observa-se que, ao contrário do que ocorre para a solução contendo os interferentes do elemento Gd mais o padrão multielementar em que ocorre uma redução nas intensidades com, Figura 15 A e B, aqui um aumento nas intensidades é observado, de

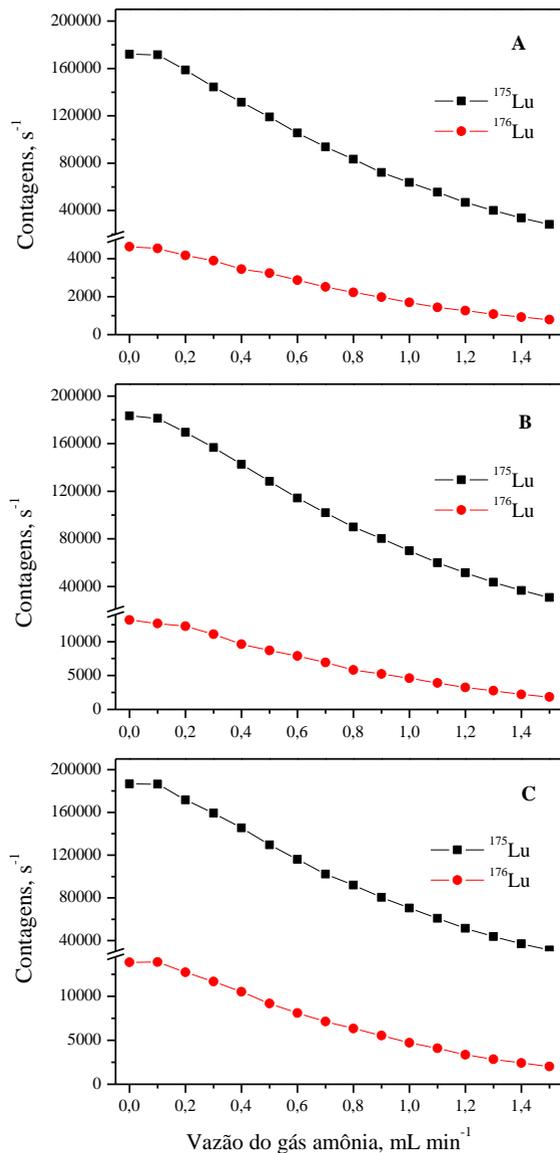
aproximadamente 8,9 % para o íon com a mesma razão  $m/z$  de  $^{175}\text{Lu}$  e 7,6 % para o  $^{176}\text{Lu}$ , em comparação com a solução contendo somente os elementos interferentes, Figura 21 A.

O elemento Lu tem apenas dois isótopos e o número de elementos interferentes também é bem menor, apenas três elementos contra seis interferentes para o Gd. Assim, o aumento no número de espécies no ambiente do plasma é menos significativo não gerando tantos impedimentos nas interações entre os interferentes e os componentes da solução. Também outros elementos presentes no padrão multielementar poderiam formar íons com as mesmas razões  $m/z$  dos isótopos de Lu causando um aumento nas intensidades destes isótopos. Ou ainda, a presença de outros elementos favorece a formação de óxidos ou hidróxidos dos interferentes. De qualquer forma, também neste caso, poderia haver um problema de interferências não espectrais quando da determinação deste elemento, em amostras com matriz com alto conteúdo de outros elementos e calibração com soluções contendo somente os REE.

A introdução de amônia como gás reativo, vazão de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ , provoca inicialmente um leve aumento no sinal dos íons interferentes para as duas soluções. Para o íon correspondente a  $^{175}\text{Lu}$  este aumento pode ser devido à contribuição do íon  $^{158}\text{GdNH}_3$ , que tende a se formar da reação do isótopo  $^{158}\text{Gd}$  com o gás amônia na célula de reação conforme já discutido anteriormente para o elemento Gd. Para o íon correspondente a  $^{176}\text{Lu}$  este aumento poderia ser atribuído à formação do íon  $^{159}\text{PrNH}_3$  que semelhantemente ao  $^{158}\text{Gd}$  pode ser resultado da interação de  $^{159}\text{Pr}$  com amônia na célula de reação. O efeito da amônia ao longo da faixa de vazão estudada é mais acentuado para a solução contendo os interferentes mais o padrão multielementar, Figura 21 B, em comparação com a solução contendo apenas os elementos interferentes, Figura 21 A, mas as intensidades só se igualam a uma vazão de  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ .

A Figura 22 apresenta a formação de íons no ambiente do plasma e o efeito do gás amônia para as soluções contendo (A) o elemento Lu, (B) o elemento lutécio mais os elementos interferentes e (C) o elemento Lu, os interferentes mais o padrão multielementar.

**Figura 22.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Lu para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, e Tb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.



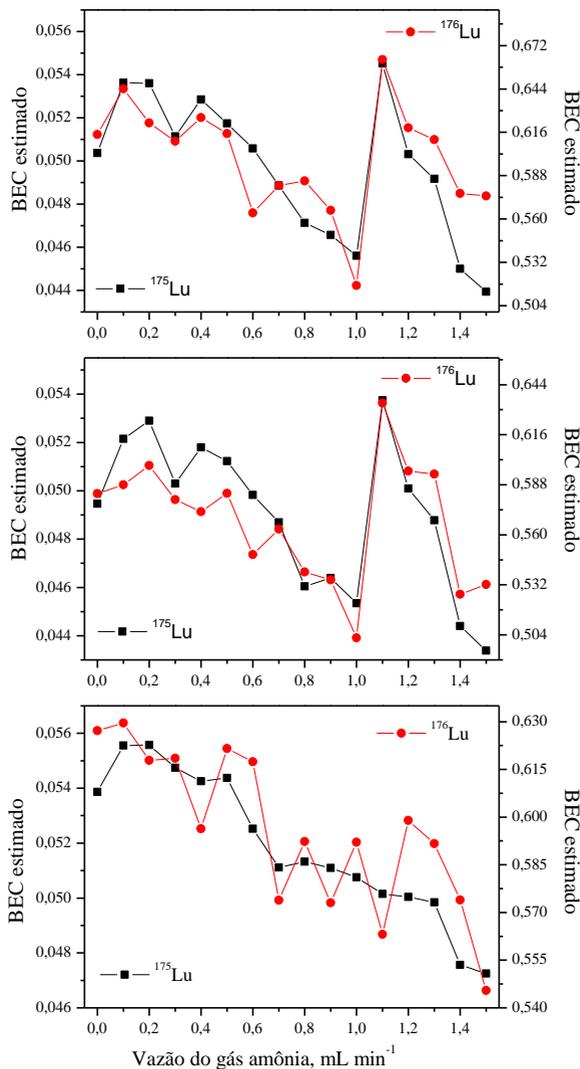
As intensidades obtidas para os dois isótopos correspondem às suas abundâncias naturais e os perfis das curvas para os dois isótopos são muito semelhantes nas três soluções estudadas. É observado que, no ponto zero do eixo X das curvas, ocorre um aumento nas intensidades dos sinais para a solução contendo o elemento Lu e os interferentes, Figura 22 B, em comparação com a solução contendo somente Lu, Figura 22 A, de aproximadamente 6,14 % para o  $^{175}\text{Lu}$  e de 64,88 % para o  $^{176}\text{Lu}$ . Portanto, o isótopo menos abundante de Lu é aquele que sofre mais interferências por íons poliatômicos. Estes percentuais são um pouco maiores em comparação com os valores estimados a partir das intensidades obtidas, também no ponto zero do eixo X, para a solução contendo só os interferentes, Figura 21 A, e a solução contendo só o elemento Lu, Figura 22 A, cujos aumentos estimados correspondem a 5,9 % para  $^{175}\text{Lu}$  e a 63,64 % para o  $^{176}\text{Lu}$ . Uma explicação para este aumento seria que, a presença do elemento Lu com os elementos interferentes na mesma solução estaria, de alguma maneira, favorecendo a formação de íons interferentes com as mesmas razões m/z de Lu no ambiente do plasma. Outra possibilidade seria que a presença de um maior número de espécies no ambiente do plasma favoreceria a redução na formação de íons poliatômicos com o elemento Lu, causando um aumento nas intensidades. Mas este não parece ser o caso porque a formação de íons poliatômicos com os isótopos de Lu não foi muito significativa conforme será discutido à frente.

A introdução do padrão multielementar à solução contendo o elemento Lu mais os elementos interferentes, Figura 22 C, provoca aumento nas intensidades dos sinais dos isótopos de Lu em relação à solução contendo o elemento Lu e os interferentes. Vê-se assim que quanto maior o número de espécies presentes numa solução contendo o elemento Lu, maior a contribuição nas intensidades dos isótopos. Neste caso, também parece haver um favorecimento à formação de íons poliatômicos com os interferentes dos isótopos de Lu, no ambiente do plasma, ou outros elementos presentes no padrão multielementar formam outros íons poliatômicos, com as mesmas razões m/z dos isótopos de Lu, e causam este aumento nas intensidades.

Objetivando avaliar qual seria a melhor condição para a determinação da concentração do elemento Lu, ou seja, a vazão de gás que propiciaria o menor fundo, foram estimadas as concentrações equivalentes de fundo (BEC) para os dois isótopos de Lu primeiramente como a razão entre a primeira solução de branco,

aquela contendo os interferentes de Lu, e a solução contendo o elemento Lu mais os interferentes. Também como a razão entre a primeira solução de branco e a solução contendo Lu, os interferentes e o padrão multielementar. E ainda como a razão entre a segunda solução de branco, aquela contendo os interferentes e o padrão multielementar, e a solução contendo Lu, os interferentes e o padrão multielementar. A Figura 23 apresenta os perfis para os valores de BEC obtidos ao longo da faixa de vazão de amônia estudada.

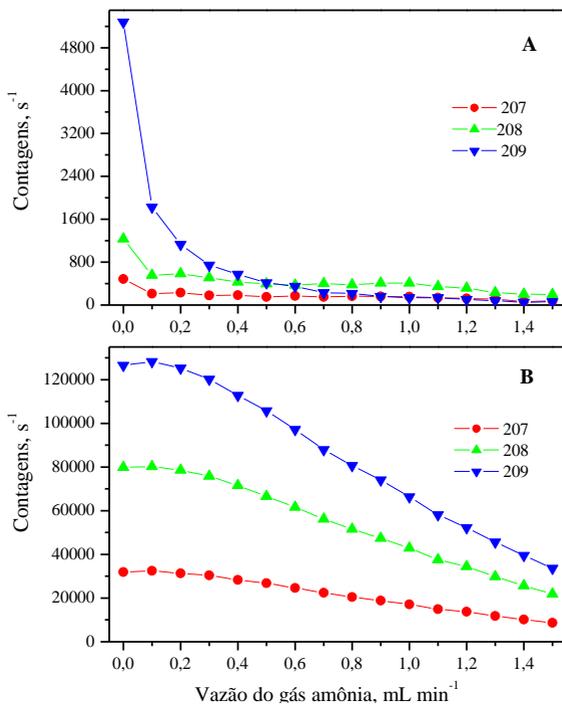
**Figura 23.** Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Lu calculado como a razão entre as intensidades das soluções (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, e Tb, (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e e padrão multielementar e (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.



Os perfis das curvas de BEC para os dois isótopos nas duas soluções, a primeira contendo o elemento Lu e os elementos interferentes, Figura 23 A, e a segunda contendo Lu, os interferentes e o padrão multielementar, Figura 23 B, são muito semelhantes e mostram que amônia é realmente efetiva em reduzir as interferências por íons poliatômicos do Lu. Para os dois isótopos nas duas soluções a vazão do gás reativo que propicia a menor concentração equivalente de fundo foi  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . O BEC calculado em função da solução de branco contendo os interferentes mais o padrão multielementar também apresenta uma significativa redução no fundo, mas a vazão de gás ideal, neste caso, foi de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Porém, a determinação dos elementos é realizada com soluções de calibração aquosas que contém somente os REE sem a presença de outros elementos, sendo assim a solução mais adequada para o cálculo do BEC é aquela que contém apenas os elementos interferentes.

Como no caso do elemento Gd, foram também monitoradas razões  $m/z$  correspondentes a íons poliatômicos de Lu numa faixa correspondente à massa atômica dos isótopos + 16 ou 17 u até a massa atômica de Lu + 64 ou 68 u. Estes íons poliatômicos poderiam ser formados pelos isótopos de Lu com os componentes da solução,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , no ambiente do plasma, ou com  $\text{NH}_3$  na célula de reação, gerando íons correspondentes a  $\text{LuO}_n$ ,  $\text{Lu(OH)}_n$  e  $\text{Lu(NH}_3)_n$ , sendo o índice  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ . O monitoramento destas massas foi feito para todas as cinco soluções a fim de verificar possíveis contribuições de íons de outros elementos nas intensidades destes íons poliatômicos de Lu e como estes elementos poderiam afetar a formação dos mesmos. A Figura 24 apresenta os resultados do estudo para (A) a solução contendo o branco dos elementos interferentes de Lu e (B) a solução de branco contendo os interferentes mais o padrão multielementar.

**Figura 24.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $m/z$  para  $\text{Lu}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.



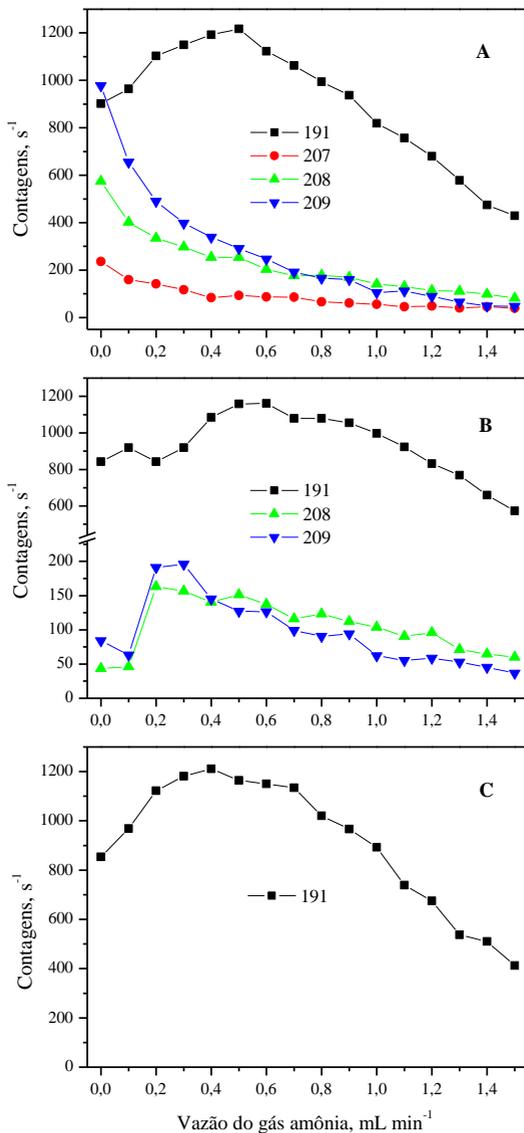
Os únicos íons poliatômicos que apresentaram contagens expressivas para as duas soluções foram os de razão  $m/z$  207, 208 e 209. Como as soluções contêm os interferentes de Lu, os íons formados são resultado da combinação destes elementos com oxigênio, hidroxila e/ou  $\text{NH}_3$ . O íon de massa 207 corresponde à razão  $m/z$  de  $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}_3^+$ , o íon 208 pode corresponder às razões  $m/z$  de  $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}_3^+$  ou  $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}_3^+$  e o íon 209 à  $^{158}\text{Gd}^{(16}\text{O}^{1}\text{H})_3^+$  e/ou  $^{158}\text{Gd}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_3^+$ . Para a solução contendo os elementos interferentes, Figura 24 A, observa-se que a formação dos íons ocorre no ambiente do plasma, ponto zero do eixo X das curvas, sendo o íon de massa 209 o que apresenta maiores intensidades. A ação da amônia sobre estes íons dentro da célula de reação é bastante efetiva e rápida, com as intensidades dos sinais reduzindo quase que completamente à uma vazão de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ .

Para a solução contendo os elementos interferentes e o padrão multielementar, Figura 24 B, não se pode chegar nenhuma conclusão sobre os íons poliatômicos formados com os elementos interferentes de Lu porque as intensidades obtidas para estas razões  $m/z$  correspondem às massas de isótopos de Pb (207 e 208) e a Bi (209). A única informação que se pode tirar é que a formação dos íons poliatômicos podem gerar interferências nos sinais destes elementos.

Anteriormente foi discutida a formação de íons poliatômicos com os elementos interferentes de Gd e a formação dos íons de massa 207, 208 e 209 também foram observadas, mas estes correspondem a íons formados com os elementos La, Nd, Pr e Sm ligados a quatro oxigênio, hidroxilas ou  $\text{NH}_3$ . Uma comparação dos perfis das curvas referentes a estes íons, Figura 20 A, com as curvas dos íons formados com os interferentes de Lu, Figura 24 A, mostra que os primeiros apresentam um comportamento bem diferente destes últimos. Embora a formação dos íons poliatômicos, em ambos os casos, ocorram principalmente no ambiente do plasma, os íons formados com os interferentes de Lu apresentam intensidades maiores do que os formados com os interferentes de Gd, indicando que parece haver um favorecimento à formação íons com os elementos Dy, Gd e Tb do que com La, Nd, Pr e Sm. Quanto ao comportamento na célula de reação, os íons formados com os interferentes de Lu são mais facilmente reduzidos do que os formados com os interferentes de Gd.

A Figura 25 apresenta o estudo realizado para a avaliação da formação de íons poliatômicos com as razões  $m/z$  correspondentes a  $\text{LuO}_n$ ,  $\text{Lu(OH)}_n$  e  $\text{Lu(NH}_3)_n$ , sendo o índice  $n= 1, 2, 3$  e  $4$ , para as soluções contendo (A) o elemento Lu, (B) elemento Lu mais os elementos interferentes e (C) o elemento Lu, os interferentes mais o padrão multi elementar. Para estas soluções, quatro íons poliatômicos apresentaram intensidades expressivas, a saber, os íons de razão  $m/z$  191, 207, 208 e 209.

**Figura 25.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $m/z$  para  $\text{Lu}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, e Tb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Lu, Dy, Gd, Tb e padrão multielementar.



Para a solução contendo somente o elemento Lu, Figura 25 A, observa-se a ocorrência dos quatro íons no ambiente do plasma, ponto zero do eixo X das curvas. As intensidades obtidas para os íons de massa 207, 208 e 209, que correspondem respectivamente à  $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}_2^+$  e  $^{176}\text{Lu}^{(16}\text{O}^1\text{H})_2^+$  ou  $^{176}\text{Lu}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_2^+$ , são menos expressivas do que as obtidas para a solução contendo apenas os elementos interferentes, Figura 24 A, indicando que parece haver um favorecimento maior à formação dos íons poliatômicos com os interferentes de Lu, os elementos Dy, Gd e Tb, do que com o próprio Lu. O íon poliatômico m/z 191 que corresponde a  $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$  é também formado no ambiente do plasma, mas à medida que amônia é introduzida na célula de reação há uma aumento nas intensidades deste íon até uma vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ , e a partir de então o sinal começa a cair. Semelhantemente ao que acontece com o íon de massa 170, correspondente a  $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ , Figura 17, de início a amônia parece reagir preferencialmente com outros íons poliatômicos oriundos do plasma havendo um favorecimento da formação do íon  $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$  dentro da célula de reação. Mas à medida que a amônia vai sendo introduzida na célula de reação tanto a concentração do gás vai aumentando quanto as concentrações dos outros íons poliatômicos vão diminuindo, e assim a partir de uma vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  o gás passa a reagir com o íon de m/z 191, reduzindo-o. De fato, para os outros íons, m/z 207, 208 e 209, assim que o gás é introduzido na célula começa a haver uma redução nas intensidades destes íons e esta redução já é bastante significativa à vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Para a solução contendo o elemento Lu mais os elementos interferentes, Figura 25 B, apenas três íons poliatômicos apresentaram sinais com alguma significância, os de razão m/z 191, 208 e 209. Para os íons de massa 208 e 209 as intensidades obtidas no ponto zero do eixo X das curvas, antes da introdução de amônia, são muito baixas, em comparação com as obtidas para a solução contendo apenas o elemento Lu, Figura 22 A. A adição dos elementos interferentes de Lu parece provocar um impedimento à formação destes íons, e também do íon m/z 207, no ambiente do plasma. O elemento Gd é um dos interferentes de Lu e foi observado no estudo da formação de íons com este elemento que ele tende a formar poliatômicos em altas concentrações no ambiente do plasma, Figura 20. Assim, esse impedimento na formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma com os isótopos de Lu pode ser devido à competição dos isótopos de Gd pelos componentes da solução para formarem os seus próprios poliatômicos. Quando amônia é introduzida, ponto correspondente à vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , observa-se

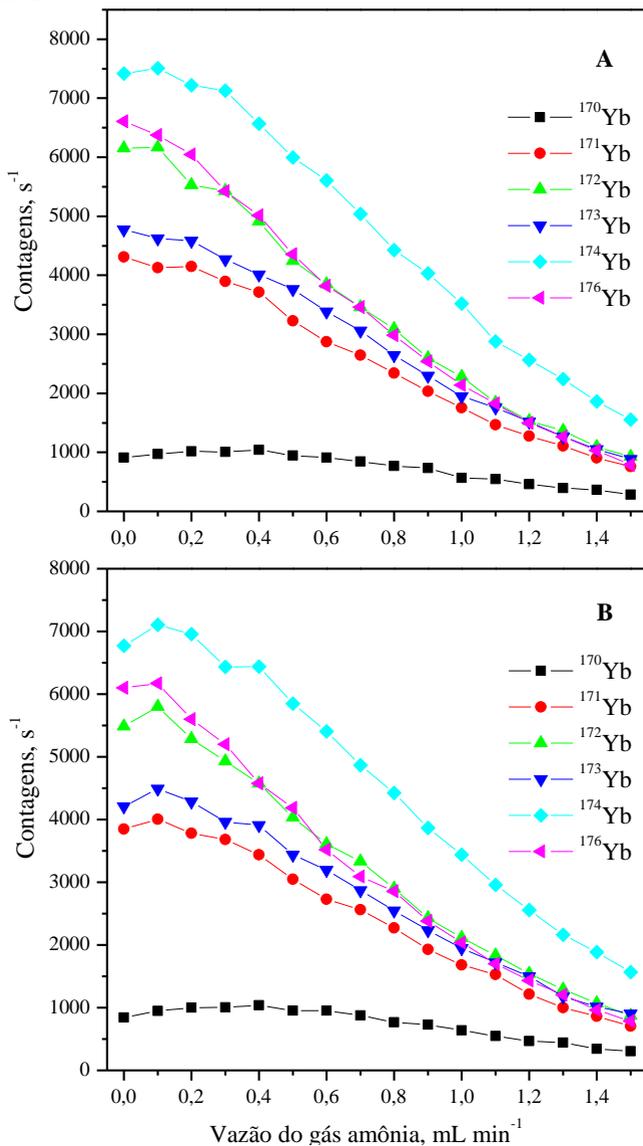
um aumento nas intensidades dos dois íons, m/z 208 e 209. Para o íon de razão m/z 208 este aumento poderia ser atribuído a um favorecimento na formação do íon  $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}_2^+$ , à medida que amônia reage preferencialmente com outros íons poliatômicos, e para a razão m/z 209 o aumento poderia ser devido à formação do íon  $^{176}\text{Lu}^{(14}\text{N}^1\text{H}_3)_2^+$ , com o próprio gás na célula de reação. Porém, esta solução contém os interferentes de Lu, os elementos Dy, Gd e Tb, que poderiam estar também formando seus próprios íons poliatômicos. No entanto, estes não apresentaram aumento nas intensidades com a adição de amônia para a solução contendo somente estes elementos, Figura 24 A. Portanto o aumento observado para os dois íons m/z 208 e 209 deve ser mesmo resultado da formação de íons com o isótopo  $^{176}\text{Lu}$ . O íon de razão m/z 191, correspondente a  $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$ , sofre um pequena redução na sua formação no ambiente do plasma em comparação com a solução contendo só o elemento Lu, Figura 25 A. Como o número de espécies no ambiente do plasma é maior, incluído o Gd, que conforme já observado têm uma forte tendência a formar óxidos neste ambiente, esta redução pode ser atribuída a estes fatores, embora não seja uma redução tão significativa. Quando amônia é introduzida na célula de reação o comportamento é semelhante ao que ocorre com a solução contendo somente o elemento Lu, observa-se um aumento nas intensidades deste íon que, conforme discutido anteriormente, se deve a um favorecimento da formação do óxido dentro da célula de reação.

A Figura 25 C apresenta somente o resultado para o íon de razão m/z 191 porque os outros íons, 207, 208 e 209 correspondem às massas de outros elementos, Pb e Bi, presentes na solução que contém, além do elemento Lu e dos elementos interferentes, o padrão multielementar. O comportamento do íon nesta solução é muito semelhante às outras duas, a que contém só o Lu e a que contém o Lu e os elementos interferentes. A adição do padrão multielementar não altera as interações que ocorrem para a formação deste íon tanto no ambiente do plasma quanto na célula de reação.

#### *4.3.3. Estudo de interferências por íons poliatômicos para itérbio*

As investigações referentes às interferências por íons poliatômicos, realizadas para os elementos Gd e o Lu, objetivando a compreensão do comportamento destes elementos tanto no ambiente do plasma como na célula de reação, foram igualmente aplicados ao elemento Yb. As soluções utilizadas foram similares às preparadas para Gd e Lu, nas mesmas concentrações dos elementos e teor ácido, porém os elementos interferentes para Yb foram Dy, Gd, Sm e Tb. A formação de íons poliatômicos nos ambiente do plasma e o efeito do gás amônia sobre estes íons na célula de reação para a solução de branco contendo os interferentes e para a solução contendo os interferentes mais o padrão mutielementar são mostrados na Figura 26.

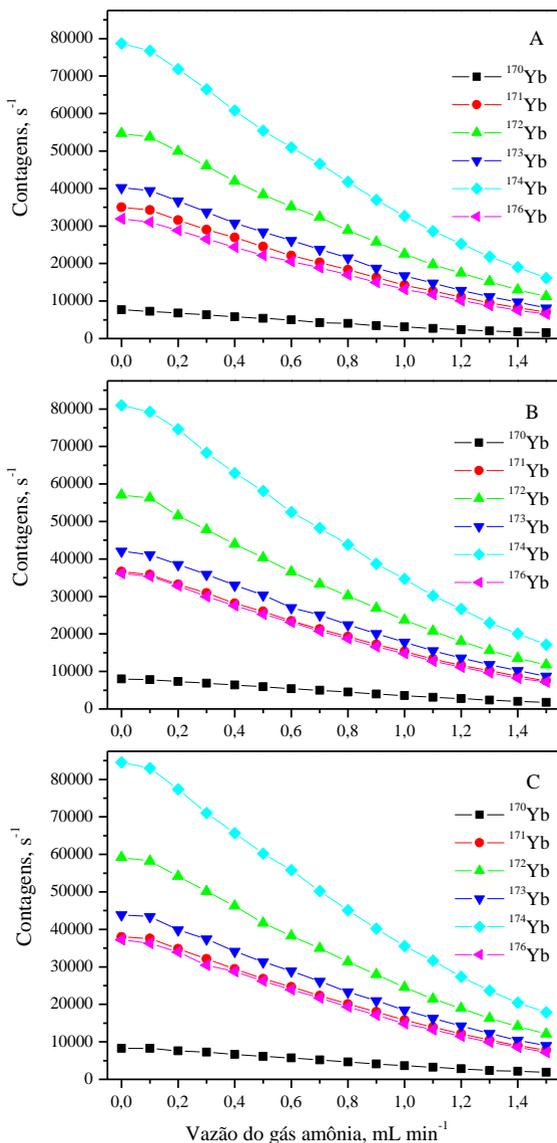
**Figura 26.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos interferentes de Yb para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar.



Observou-se a formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma para todos os isótopos do elemento Yb para as duas soluções. Para a solução contendo apenas os elementos interferentes, Figura 26 A, as intensidades variaram de 911 para o íon correspondente à massa de  $^{171}\text{Yb}$  a 7420 para o  $^{174}\text{Yb}$ . Foi ainda observado que o comportamento dos íons interferentes formados no plasma para a mesma solução dentro da célula de reação, foi em alguns casos semelhante ao comportamento dos íons formados com os interferentes de Gd e, em outros, semelhante aos interferentes de Lu. Para os íons com as mesmas razões  $m/z$  dos isótopos  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$  e  $^{176}\text{Yb}$  provenientes do plasma, a introdução de amônia provoca redução nas intensidades a partir da vazão de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ . Os demais, interferentes de  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  e  $^{174}\text{Yb}$ , apresentam um comportamento semelhante ao interferentes de Lu, havendo um pequeno aumento nas intensidades com a introdução de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ . Porém a partir da vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia as intensidades diminuem e continuam a diminuir ao longo de toda a faixa estudada. Para a solução contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar, Figura 26 B, o comportamento dos íons correspondentes às razões  $m/z$  de todos os isótopos de Yb apresentam comportamento semelhante aos interferentes de Lu, um aumento nas intensidades na célula de reação à vazão de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ , exceto o íon de razão  $m/z$  170 que sofre aumento até  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão do gás, e na sequência redução nas intensidades.

A Figura 27 apresenta a formação de íons poliatômicos no plasma e o efeito do gás amônia para as soluções contendo (A) o elemento Yb, (B) o elemento Yb mais os elementos interferentes e (C) o elemento Yb, os interferentes e o padrão multielementar. As intensidades obtidas para os isótopos na solução contendo apenas o elemento Yb são coerentes com as abundâncias naturais. A comparação da Figura 27 A, com a Figura 26 A dá uma estimativa do aumento causado pelos íons poliatômicos nos sinais dos isótopos de Yb e prevê um aumento de cerca de 10 % nas intensidades de  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ , de cerca de 8,6 % de aumento nas intensidades  $^{174}\text{Yb}$  e cerca de 17% nas intensidades de  $^{176}\text{Yb}$ . É interessante notar que o isótopo menos abundante, o  $^{170}\text{Yb}$  com uma abundância natural de 3,04 %, não é o que tende a sofrer mais interferências e sim o  $^{176}\text{Yb}$ , cuja abundância natural é 12,76 %. Mas o isótopo mais abundante  $^{174}\text{Yb}$ , 31,83 %, foi o que apresentou menor tendência a sofrer interferências por íons poliatômicos.

**Figura 27.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Yb para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar.

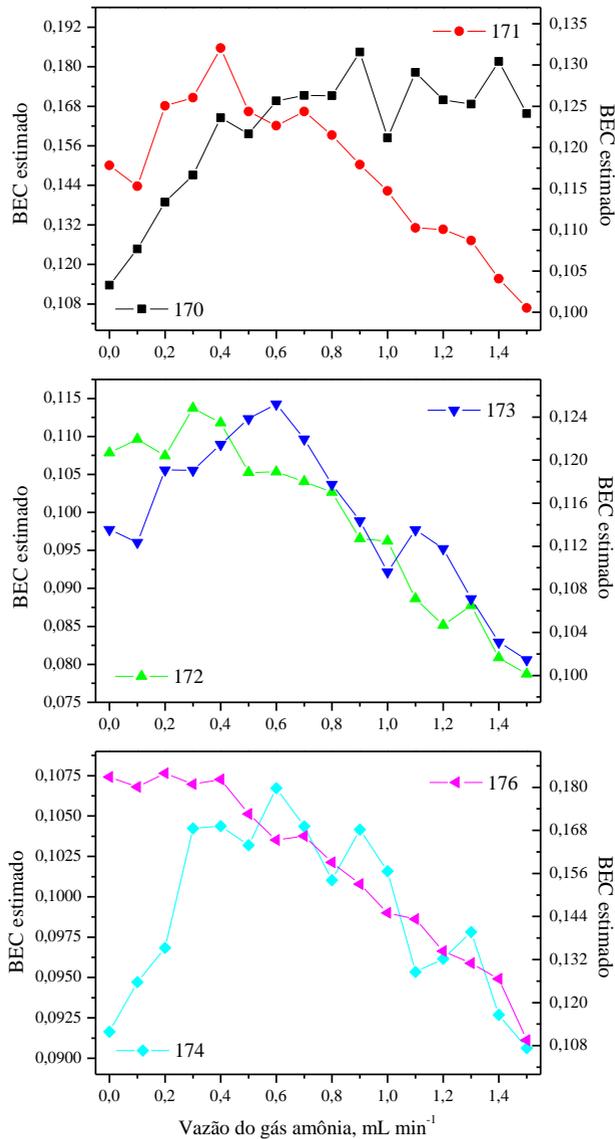


Na prática, quando se monitora a solução contendo o elemento Yb e os elementos interferentes, Figura 27 B, percebe-se que o aumento nas intensidades é bem menor do que o estimado. Para os isótopos  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ , o aumento nas intensidades foi de cerca de 4,0 % em comparação com a solução contendo só o elemento Yb, Figura 27 A. O isótopo  $^{174}\text{Yb}$  teve um aumento de cerca de 2,8 % e o  $^{176}\text{Yb}$ , 11,6 %. As interações que ocorrem no ambiente do plasma quando o elemento Yb e os elementos interferentes estão presentes ou favorecem a redução na formação dos poliatômicos com as mesmas razões m/z dos isótopos de Yb ou favorecem a formação dos poliatômicos deste elemento causando redução nas intensidades. Um dos interferentes de Yb é o elemento Gd que conforme discutido anteriormente tem uma forte tendência a formar poliatômicos no ambiente do plasma. Por outro lado, o próprio Yb também tende fortemente a formar poliatômicos no plasma, como será discutido mais a frente. Provavelmente o que ocorre é uma competição dos isótopos destes dois elementos para formar seus próprios íons poliatômicos com os componentes da solução, resultando numa redução das interações que ocorrem no plasma para ambos os elementos, mantendo-se praticamente constante a concentração total de políons formados, ou seja, parece haver um equilíbrio na população dos íons de Yb e dos outros elementos interferentes. Consequentemente, as intensidades na razão m/z dos isótopos de Yb, para a solução contendo somente o Yb e para a solução contendo, além deste, os interferentes, mantêm-se praticamente as mesmas. Quando a solução, além de Yb e dos interferentes, contém também o padrão multielementar este equilíbrio parece ser afetado, Figura 27 C. Observa-se um aumento nas intensidades de cerca de 8,0 % nas razões m/z de  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ , de 7,0 % para  $^{174}\text{Yb}$  e de 14 % para  $^{176}\text{Yb}$ . Como as intensidades obtidas para as duas soluções, uma contendo só o elemento Yb e a outra contendo o Yb mais os elementos interferentes, são muito semelhantes, aparentemente a determinação dos elementos não seria tão afetada pela presença de íons poliatômicos. Porém na prática, amostras reais contêm não somente REE, mas uma grande diversidade de elementos, e como estes elementos parecem favorecer um aumento nas intensidades relativas às razões m/z dos isótopos de Yb, a determinação deste elemento pode sim ser afetada por interferências por íons poliatômicos.

A introdução de amônia causa redução nas intensidades das dos íons com as razões m/z dos isótopos de Yb para as três soluções, a que contém só elemento Yb, a outra contendo o elemento Yb mais os

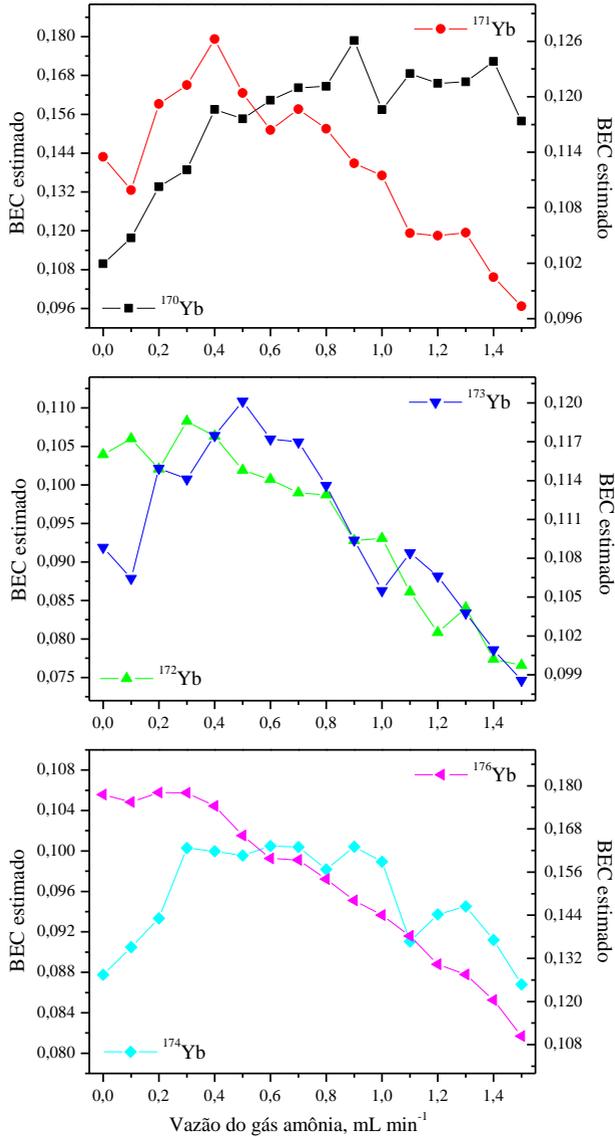
interferentes e aquela contendo além destes o padrão multielementar, mas este efeito, embora não tão significativo, parece afetar um pouco menos a solução contendo só o elemento Yb. No entanto, para verificar a eficiência do gás amônia em reduzir interferências espectrais para o elemento Yb o cálculo da concentração equivalente de fundo (BEC) deve ser realizado. O resultado para os seis isótopos de Yb encontra-se na Figura 28 calculado como a razão entre a solução de branco, aquela contendo somente os interferentes, e a solução contendo o elemento Yb mais os interferentes.

**Figura 28.** Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo (BEC) para os isótopos de Yb calculada como a razão entre as intensidades das soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb.



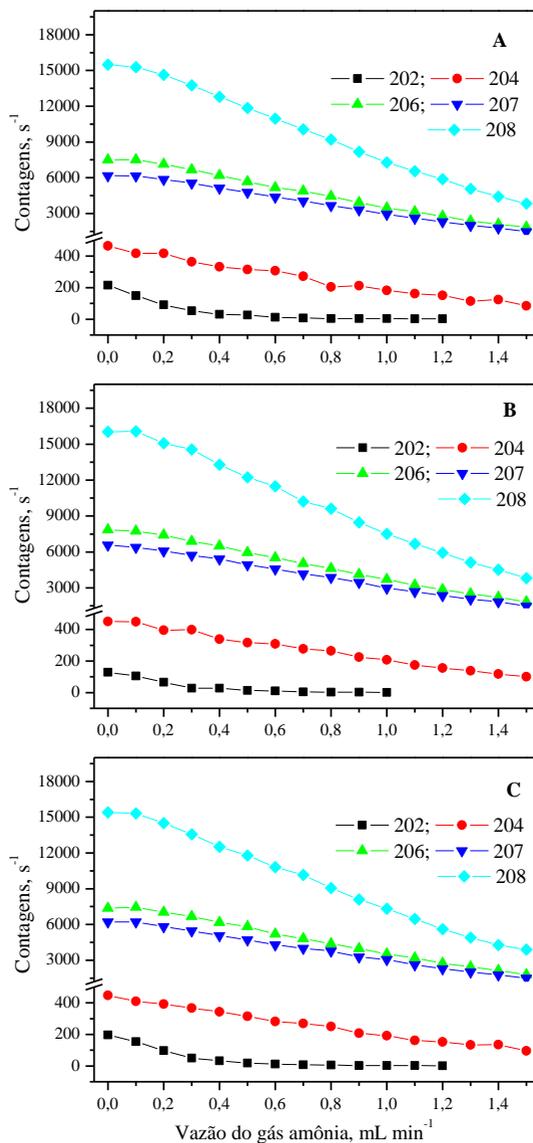
Para os isótopos  $^{170}\text{Yb}$  e  $^{174}\text{Yb}$  não se observa uma redução no BEC ao longo da faixa de vazão de gás estudada. Na realidade, para o  $^{170}\text{Yb}$  o que se vê é um aumento, indicando que o gás afeta mais o isótopo do que os íons que interferem no seu sinal. Para o isótopo  $^{174}\text{Yb}$  observa-se um aumento até a vazão de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  e depois uma queda, mas não existe um ponto mínimo em que ocorra uma redução no BEC promovida pela uso do gás. A introdução de amônia na célula de reação provoca inicialmente um aumento nos valores de BEC para os isótopos  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  e  $^{173}\text{Yb}$  até vazões de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  e  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente, e a partir daí os valores começam a cair até um ponto mínimo à vazão de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . E finalmente, o isótopo  $^{176}\text{Yb}$  é o único isótopo que apresenta queda nos valores do BEC desde a introdução de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia, mas como os demais não se observa uma tendência a se estabilizar, o ponto mínimo é à vazão de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Não se observa diferença significativa para o cálculo de BEC quando se usa a razão entre a solução de branco, contendo os elementos interferentes e a solução contendo o elemento Yb, os interferentes e o padrão multielementar, Figura 29. O efeito do gás amônia embora tenha promovido a redução de interferências por íons poliatômicos para a maioria para os isótopos de Yb não apresentou a mesma eficiência que para os isótopos de Gd e de Lu, requerendo vazões bem mais altas do gás.

**Figura 29.** Efeito do gás amônia na concentração equivalente do fundo para os isótopos de Yb calculado para soluções  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm, Tb /  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm, Tb e padrão multielementar.



A Figura 30 apresenta a formação de íons poliatômicos correspondentes às razões  $m/z$  de  $\text{YbO}_n$ ,  $\text{Yb(OH)}_n$  ou  $\text{Yb(NH}_3)_n$  para  $n = 1, 2, 3$  e  $4$  para (A) solução de branco contendo os elementos interferentes de Yb, (B) solução contendo somente o elemento Yb e (C) solução contendo o elemento Yb mais os elementos interferentes. Os resultados para as duas soluções que contêm também o padrão multielementar não são apresentados porque todas as intensidades obtidas para possíveis íons poliatômicos dos isótopos de Yb coincidiam com razões  $m/z$  de elementos presentes no padrão multielementar. Assim não foi possível obter informações sobre como a presença de multielementos interfere na formação de íons poliatômicos dos isótopos de Yb nem como afetam as interações na célula de reação.

**Figura 30.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $\text{Yb}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ , ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Dy, Gd, Sm e Tb; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Yb, Dy, Gd, Sm e Tb.



Para as três soluções avaliadas observou-se a formação de cinco íons poliatômicos correspondentes às razões m/z 202, 204, 206, 207 e 208 correspondentes aos poliíons de Yb apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Íons poliatômicos de Yb correspondentes às razões m/z de YbOn, Yb(OH)n ou Yb(NH<sub>3</sub>)n para n = 1, 2, 3 e 4 formados no ambiente do plasma e/ou na célula de reação.

202	$^{170}\text{Yb}^{16}\text{O}_2$
204	$^{170}\text{Yb}(^{16}\text{O}^1\text{H})_2$ ; $^{170}\text{Yb}(^{16}\text{N}^1\text{H}_3)_2$ , $^{172}\text{Yb}^{16}\text{O}_2$
206	$^{172}\text{Yb}(^{16}\text{O}^1\text{H})_2$ ; $^{172}\text{Yb}(^{16}\text{N}^1\text{H}_3)_2$ , $^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}_2$
207	$^{173}\text{Yb}(^{16}\text{O}^1\text{H})_2$ ; $^{173}\text{Yb}(^{16}\text{N}^1\text{H}_3)_2$ , $^{175}\text{Yb}^{16}\text{O}_2$
208	$^{174}\text{Yb}(^{16}\text{O}^1\text{H})_2$ ; $^{174}\text{Yb}(^{16}\text{N}^1\text{H}_3)_2$ , $^{176}\text{Yb}^{16}\text{O}_2$

Os resultados obtidos para as três soluções foram muito semelhantes, apresentando intensidades muito próximas para quase todos os íons poliatômicos obtidos, exceto para o íon de razão m/z 202. A formação dos íons poliatômicos de razão m/z 206 a 208 para a solução contendo somente o elemento Yb corresponde a intensidades que variam de 15 % a 50 % das intensidades obtidas para os isótopos que formam estes íons. O íon m/z 202 apresentou intensidades 33 % menores para a solução contendo o elemento Yb, Figura 30 B, em comparação com a solução contendo só os interferentes, Figura 30 A. Como a solução contendo só os interferentes contem quatro REE que formam íons com três oxigênios, ou hidroxilas ou NH<sub>3</sub>, parece haver um favorecimento à formação destes íons em comparação com os com poliíons de Yb com dois oxigênios, Figura 30 B. Já em comparação com a solução contendo os elementos interferentes mais o Yb, Figura 30 C, as intensidades para o íon m/z 202 foram cerca de e de 42 % menores. As intensidades obtidas para esta solução referem-se à contribuição dos íons formados com o Yb e daqueles formados com os interferentes, Dy, Gd, Sm e Tb. Os demais íons apresentaram, de uma maneira geral, um pequeno aumento nas intensidades para a solução contendo somente o elemento Yb em comparação as outras duas soluções.

A introdução de amônia na célula de reação afeta de modo similar os íons poliatômicos para todas as soluções como se observa

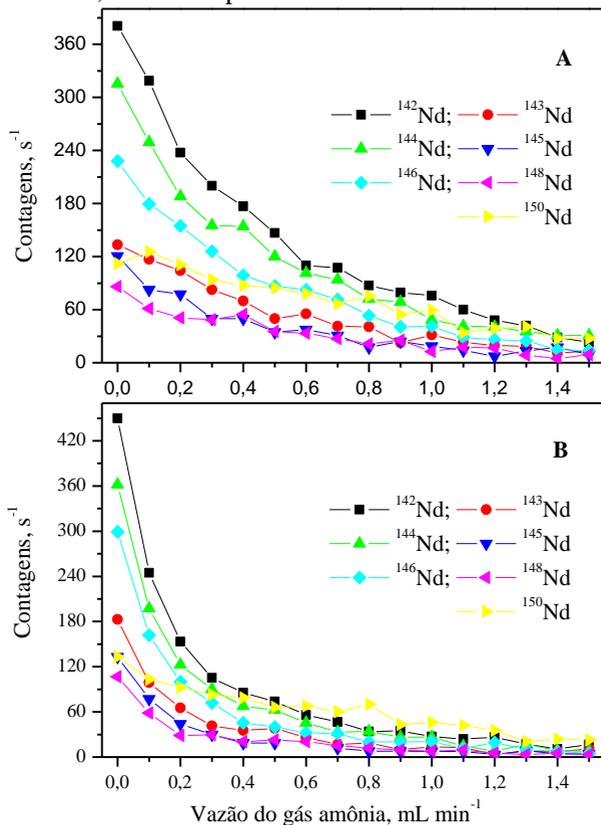
pelos perfis das curvas, cujas reduções ocorrem de maneira semelhantes ao longo de toda a faixa de gás estudada.

As investigações realizadas para a formação de íons poliatômicos referentes ao elemento Yb mostraram que os elementos interferentes podem contribuir com aumentos que variam de 4 % a 11,6 % nas intensidades dos isótopos do elemento. Por outro lado, a formação de íons com o próprio elemento pode contribuir com aumentos que vão até 50 % dependendo do isótopo. O uso de amônia afeta de maneira significativa as interferências geradas pelos interferentes dos isótopos  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$  e  $^{176}\text{Yb}$ , como se pode ver pelo cálculo do BEC, mas é necessário vazões mais altas do gás, quando se compara o efeito da amônia na redução de interferências dos isótopos dos elementos Gd e Lu.

#### *4.3.4. Estudo de interferências por íons poliatômicos para neodímio*

O último elemento cujas interferências por íons poliatômicos foram investigadas foi o Nd. Neste estudo foram utilizadas soluções de branco, uma contendo os elementos interferentes, Ba, Ru, e Te, e a outra contendo além dos interferentes um padrão multielementar. Também foram usadas três outras soluções uma contendo só o elemento Nd e outras duas com os mesmos elementos dos dois brancos com adição de Nd. A concentração de todos os elementos presentes nas soluções foi de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e o teor de  $\text{HNO}_3$  1,0 % v/v. O monitoramento dos íons formados no plasma bem como o comportamento destes na célula de reação para a solução de branco contendo somente os interferentes de Nd e para o branco contendo os interferentes mais o padrão multielementar encontra-se na Figura 31.

**Figura 31.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Nd para soluções de branco contendo: (A) 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te; (B) 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te e padrão multielementar.

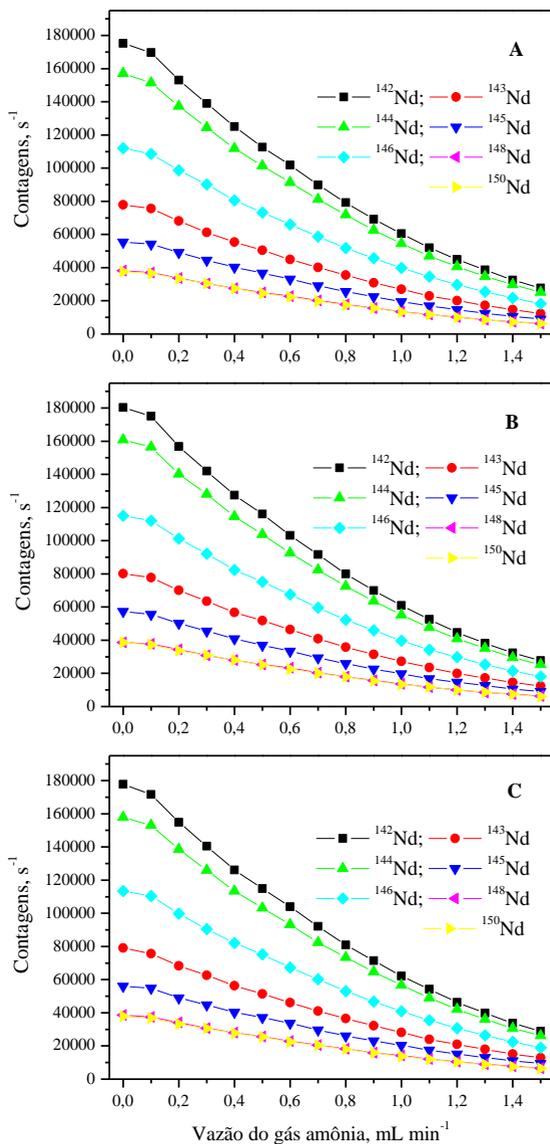


Dos quatro REE usados nas investigações de interferências por íons poliatômicos em ICP-MS o Nd foi o que apresentou a menor formação de íons interferentes no ambiente do plasma para as soluções de branco, tanto aquela contendo só os elementos interferentes quanto para a outra contendo além dos interferentes o padrão multielementar. Isto é bastante interessante, visto que, dos quatro elementos usados neste estudo o Nd é o único que entre os interferentes não há REE. O íon com a mesma razão  $m/z$  do isótopo  $^{142}\text{Nd}$ , que corresponde a  $^{126}\text{Te}^{16}\text{O}^+$ , foi o que apresentou intensidades mais expressivas e o  $^{148}\text{Nd}$ , que pode corresponder a  $^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$  ou  $^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ , as menores intensidades para a solução dos interferentes, Figura 31 A. Para a solução contendo além

dos interferentes o padrão multielementar, Figura 31 B, observa-se que ocorre um aumento nas intensidades correspondentes às razões  $m/z$  de todos os isótopos de Nd. Como no caso do Lu a introdução de multi elementos provoca um aumento na formação de íons poliatômicos no ambiente do plasma. No entanto, se compararmos as intensidades obtidas para estas duas soluções de branco com as obtidas para as soluções contendo o elemento Nd estes valores são de fato insignificantes. Entretanto é importante observar que, embora não haja formação significativa de íons poliatômicos que apresentem intensidades nas razões  $m/z$  dos isótopos de Nd, para estas duas soluções, outros íons poliatômicos com os elementos interferentes são formados no ambiente do plasma, conforme será discutido mais a frente.

A Figura 32 apresenta os resultados das investigações de interferências por íons poliatômicos nas razões  $m/z$  dos isótopos de Nd para as soluções contendo (A) somente o elemento Nd, (B) o elemento Nd mais os elementos interferentes e (C) o elemento Nd, os interferentes e o padrão multielementar. Numa comparação entre a Figura 31 A, intensidades obtidas para as soluções contendo os interferentes, e a Figura 32 A, intensidades da solução contendo apenas o analito, no ponto zero do eixo X das curvas, a estimativa do aumento provocado pelos íons interferentes nos isótopos de Nd seria completamente insignificante. No entanto, o monitoramento da solução contendo o Nd e os elementos interferentes, Figura 32 B, apresenta aumentos nas intensidades dos isótopos de cerca de 3 % em comparação com as intensidades obtidas para a solução contendo só o Nd.

**Figura 32.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos isótopos de Nd para soluções contendo: (A)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd; (B)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te; (C)  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te e padrão multielementar.



Considerando que nem a solução de branco contendo só os elementos interferentes de Nd, nem o branco contendo os interferentes mais o padrão multielementar apresentaram contagens significativas podemos concluir que a presença de multi elementos não provoca aumento na formação de íons poliatômicos com os elementos interferentes. Nem tampouco os elementos interferentes contribuem significativamente para a formação de íons, com as mesmas razões  $m/z$  dos isótopos de Nd. Sendo assim, este aumento que ocorre para a solução contendo os interferentes mais o elemento Nd, em comparação com a solução contendo só o Nd, poderia ser devido a uma redução na formação de íons poliatômicos no plasma do o próprio elemento Nd com os componentes da solução. Como já discutido anteriormente para outros elementos, o aumento no número de espécies no ambiente do plasma parece causar um impedimento nas interações entre os elementos e os componentes da solução,  $H_2O$  e  $HNO_3$ , reduzindo a formação de íons poliatômicos e conseqüentemente provocando um aumento nas intensidades dos isótopos. De fato o Nd apresenta uma forte tendência a formar íons poliatômicos conforme será discutido mais à frente. E embora os elementos interferentes não formem poliatômicos com as mesmas  $m/z$  dos isótopos de Nd eles formam outros íons poliatômicos, portanto podem competir com os componentes da solução para formarem estes poliíons contribuindo para a formação de íons do Nd.

A introdução do padrão multielementar à solução contendo o elemento Nd mais os elementos interferentes, Figura 32 C, provoca uma redução nas intensidades dos isótopos de Nd em comparação com a solução contendo os interferentes mais o Nd, Figura 31 B, considerando o ponto zero do eixo X das curvas. Se o aumento causado nas intensidades dos isótopos de Nd para a solução contendo o elemento mais os interferentes for devida à competição destes para formarem os seus poliatômicos com os componentes da solução, a introdução de multielementos pode afetar a formação destes íons favorecendo a formação de poliatômicos do elemento Nd, novamente reduzindo o sinal dos isótopos de Nd.

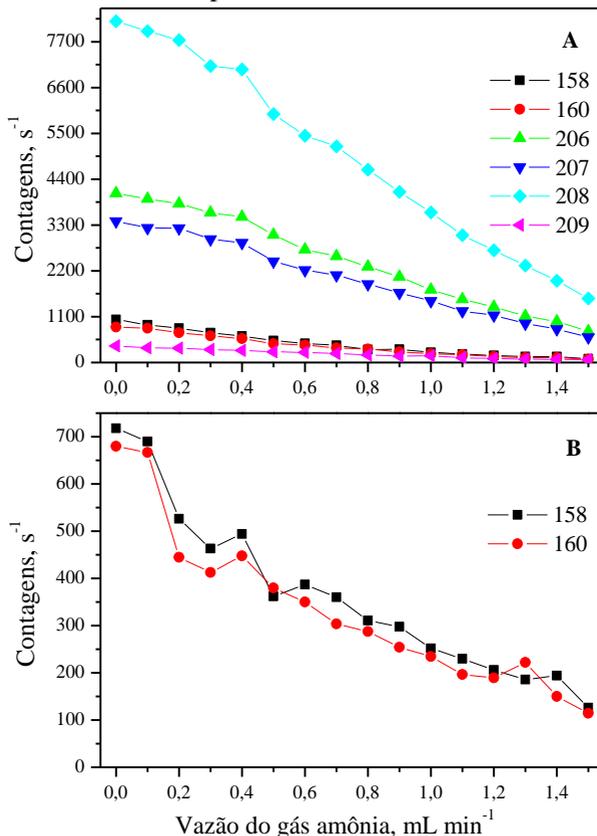
A introdução de amônia, afeta de maneira muito similar as três soluções avaliadas, a que contém somente o elemento Nd, a que contém o Nd e os interferentes e a que contém o Nd, os interferentes e o padrão multielementar. Ao longo da faixa de vazões de amônia estudada as diferença entre as intensidades obtidas para as soluções é praticamente constante. Uma redução um pouco mais acentuada é observada para a solução contendo o Nd e os elementos interferentes que apresenta uma diferença de cerca de 1,0 % nas intensidades dos isótopos, em

comparação com a solução contendo somente o Nd, quando a vazão de amônia é de aproximadamente  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ .

As concentrações equivalentes de fundo (BEC) para os isótopos de Nd não foram calculadas porque as intensidades obtidas, nas razões  $m/z$  dos isótopos de Nd, para as soluções de branco foram muito baixas em comparação com as intensidades obtidas para os isótopos de Nd nas soluções contendo só o elemento e, portanto aparentemente não causam interferências significativas nos sinais dos isótopos. Assim gráficos que mostram a ação do gás amônia na redução de interferências como razão entre as intensidades dos interferentes e dos isótopos de Nd não serão apresentados. Porém mesmo que interferências por íons poliatômicos nos sinais dos isótopos do elemento Nd não sejam expressivas, causando aumentos significativos nas intensidades destes isótopos, a formação de íons poliatômicos com o próprio elemento parece ter um efeito bastante significativo.

A investigação de íons poliatômicos com razões  $m/z$  correspondentes óxidos, ou hidróxidos e/ou aqueles formados com  $\text{NH}_3$  usando as soluções de branco, uma contendo só os interferentes e outra contendo os interferentes mais o padrão multielementar, apresentou formação significativa de alguns poliíons, conforme se pode observar na Figura 33, que apresenta os resultados deste estudo. Foram monitoradas razões  $m/z$  de íons desde a massa 158 correspondente a  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ , até a massa 218 que corresponde a  $^{150}\text{Nd}(^{16}\text{O}^1\text{H})_4$  ou  $^{150}\text{Nd}(^{16}\text{N}^1\text{H}_3)_4$ .

**Figura 33.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $m/z$  para  $\text{Nd}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Lu}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3, \text{ou } 4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba, Ru e Te e padrão multielementar.



A solução contendo apenas os elementos interferentes de Nd, Figura 33 A, apresentou intensidades para seis íons poliatômicos formados no ambiente do plasma, ponto zero do eixo X das curvas, e para alguns deles as intensidades foram bem expressivas. Os íons de  $m/z$  206 a 209 correspondem a poliatômicos formados provavelmente com o Ba e componentes da solução no ambiente do plasma. Os íons de razões  $m/z$  158, correspondente a  $^{126}\text{Te}(^{16}\text{O}^+)_2$ , e 160 que pode corresponder a  $^{126}\text{Te}(^{16}\text{O}^+\text{H}^+)_2$  ou  $^{126}\text{Te}(^{14}\text{N}^+\text{H}_3^+)_2$  ou ainda a  $^{128}\text{Te}^{16}\text{O}_2^+$ , apresentaram intensidades menos significativas, mas ainda assim expressivas se comparamos com a formação de íons interferentes nas razões  $m/z$  dos

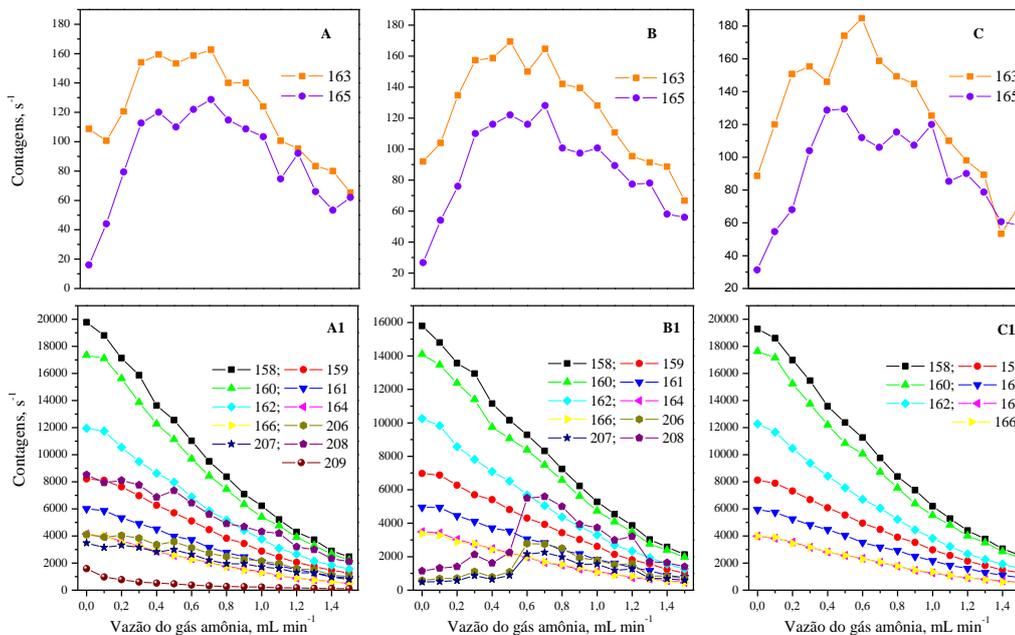
isótopos de Nd, que na maioria são formados com um oxigênio, ou uma hidroxila ou uma  $\text{NH}_3$ . Parece haver uma tendência maior destes elementos a formar polióxidos do que monóxidos. A formação destes íons dos elementos interferentes pode justificar o aumento observado nas intensidades dos isótopos de Nd para a solução contendo este elemento mais os elementos interferentes, Figura 32 B, pois eles podem competir com os componentes da solução provocando redução na formação dos poliatômicos de Nd.

A Figura 33 B apresenta as intensidades dos íons formados para a solução contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar. Só são apresentados os íons poliatômicos cujas intensidades não se sobrepõem a nenhum elemento presente na solução multielementar, ou seja, dois íons correspondentes às razões  $m/z$  158 e 160. Comparando as intensidades desta solução com aquela contendo só os elementos interferentes, Figura 32 A, observa-se que há uma redução nas intensidades destes íons provocada pela presença de múltiplos elementos, provavelmente por um impedimento nas interações entre os interferentes e os componentes da solução, ou pela competição de outros elementos presentes no padrão multielementar para formarem os seus próprios óxidos ou ainda pode ser que haja favorecimento à formação dos íons dos isótopos de Nd, conforme observado na redução das intensidades para a solução contendo Nd, os elementos interferentes mais o padrão multielementar em comparação com a solução contendo o Nd e os interferentes, Figura 32 A e B.

A introdução de amônia na célula de reação causa a redução nas intensidades de todos os íons poliatômicos ao longo de toda a faixa estudada para as duas soluções, no entanto, observa-se que o efeito é bem mais acentuado para a solução contendo os elementos interferentes mais o padrão multielementar do que para a solução contendo somente os interferentes.

A Figura 34 apresenta a formação de íons poliatômicos com as razões  $m/z$  de íons formados com o elemento Nd e oxigênio, hidroxila ou  $\text{NH}_3$ , no ambiente do plasma e/ou na célula de reação para a solução contendo apenas o elemento Nd, para a solução contendo Nd mais os elementos interferentes e para a solução contendo Nd, os interferentes e o padrão multielementar. Foram monitorados todos os possíveis íons de Nd, com um, dois, três ou quatro oxigênios, hidroxilas e/ou  $\text{NH}_3$ . Para uma melhor visualização do comportamento dos íons, aqueles que apresentaram contagens menores numa mesma solução, foram colocados em gráficos separados daqueles que apresentaram contagens maiores.

**Figura 34.** Efeito da vazão do gás amônia no sinal dos íons poliatômicos correspondentes a  $m/z$  para  $\text{Nd}(\text{O})_n$  e/ou  $\text{Nd}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3,$  ou  $4$ ) para soluções contendo: (A)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd; (B)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te; (C)  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Nd, Ba, Ru e Te e padrão multielementar.



A solução contendo somente o elemento Nd, Figura 34 A e A1, apresentou intensidades para treze íons poliatômicos com razões m/z variando de 158 a 166, correspondentes a íons formados pelos isótopos de Nd com um óxido, ou uma hidroxila ou um amônio, e de 206 a 209 que correspondem respectivamente aos íons formados com quatro oxigênios,  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ ,  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ ,  $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$  e  $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ . Os íons de m/z 163 e 165, Figura 34 A, que correspondem respectivamente a  $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  e  $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ , embora tenham apresentado intensidades bem menos significativas em comparação com os demais, Figura 34 A1, apresentaram um comportamento bem interessante. À medida que amônia é introduzida na célula e a vazão aumenta ocorre um aumento nas intensidades destes íons ao longo de metade da faixa de vazão estudada e a partir de então passam a reduzir. O comportamento dos íons de massa 163 e 165 é muito semelhante para as outras duas soluções.

Os demais íons, Figura 34 A1, apresentaram intensidades bem mais elevadas, variando de 1580 contagens para o íon de m/z 209, correspondente a  $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ , a cerca de 19700 contagens para de m/z 158, que corresponde a  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ , indicando uma forte tendência dos isótopos de Nd à formação de óxidos no ambiente do plasma. Estas intensidades correspondem a aproximadamente 10 % das intensidades obtidas para os isótopos de Nd. Os isótopos  $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$  e  $^{145}\text{Nd}$ , além da forte tendência a formar monóxidos também formam tetraóxidos muito facilmente, como se pode observar pelas intensidades dos íons de m/z 206, 207 e 208, correspondentes a  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ ,  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ ,  $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$  e  $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}_4^+$ .

A introdução dos elementos interferentes à solução contendo somente Nd causou redução nas intensidades de todos os íons poliatômicos de Nd, exceto o de m/z 165, formados na ambiente do plasma. Para os íons de razão m/z 158 a 164 e 166 a redução variou de 14 % a 20 %, mas para os de m/z 206 a 208 a redução foi de aproximadamente 86 % e o íon 209 nem apresentou contagens expressivas. Esta redução provocada pelos elementos interferentes na formação dos poliatômicos de Nd justifica o aumento observado nas intensidades dos isótopos deste elemento, Figura 32 B. A Figura 34 C e C1 apresenta as intensidades dos íons poliatômicos de Nd para a solução contendo o elemento, mais os interferentes e o padrão multielementar. As intensidades correspondentes às razões m/z 206 a 209 não são mostradas porque estas massas se sobrepõem a elementos presentes no padrão multielementar. As intensidades obtidas para esta solução foram muito semelhantes àquelas obtidas para a solução contendo somente o

elemento Nd. Como já mencionado anteriormente parece que o padrão multielementar afeta o equilíbrio de formação de óxidos, favorecendo a formação de poliatômicos de Nd e desfavorecendo a formação de íons com os elementos interferentes.

A introdução de amônia afeta de maneira muito similar os poliíons de  $m/z$  158 a 166 formados para as duas soluções, a contendo somente o Nd e a contendo o Nd, os interferentes e o padrão multielementar, Figura 34 A1 e C1. Os íons de  $m/z$  206 a 208, formados para a solução contendo somente o Nd, apresentaram um comportamento diferente dos demais, sofrendo uma redução bem menos acentuada ao longo da faixa de vazões de gás reativo. Já o íon 209 é mais fortemente afetado pela introdução de amônia, sofrendo uma redução bastante acentuada a baixas vazões do gás. O efeito do gás amônia foi menos efetivo para a solução contendo o elemento Nd e os interferentes, Figura 34 B1, que apresentou uma redução menos acentuada para os íons poliatômicos do que as outras duas soluções em baixas vazões do gás. Além disso, para esta mesma solução, os três íons de razão  $m/z$  206, 207 e 208 apresentaram um comportamento bastante peculiar com um aumento significativo, cerca de mais de 350 %, nas suas intensidades a partir da introdução de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  de amônia.

O estudo de formação de íons poliatômicos interferentes do elemento Nd mostrou que os elementos potencialmente formadores de interferências não apresentam intensidades que contribuam significativamente para um aumento no sinal dos isótopos. No entanto, quando presentes juntamente com o elemento Nd parecem favorecer a redução na formação de poliíons deste elemento. Por outro lado a formação de íons poliatômicos com os isótopos de Nd apresentaram intensidades que correspondem a 10 % das intensidades dos isótopos do elemento, algo que poderia comprometer os resultados de uma determinação deste elemento em amostras ambientais.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto um método para determinação de elementos terras raras em amostras de catalisadores gastos provenientes da indústria de refino de petróleo por ICP-MS, usando uma célula de reação e gás amônia para a redução de interferências por íons poliatômicos no sinal de quatro dos dezesseis REE determinados, Gd, Lu, Nd e Yb. Estudos foram realizados para desenvolver um procedimento de tratamento da amostra que conduzisse à completa digestão. Diversos meios para digestão de amostras foram testados em forno de micro-ondas, utilizando material de referência certificado (CRM), uma amostra de rocha diabásica TDB-1, e o método que se mostrou mais eficiente foi um utilizando  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  2:1:1 v/v/v. Porém a digestão não foi completa, restando ao final do procedimento uma quantidade de precipitado, e as determinações usando o sobrenadante conduziram a resultados concordantes para somente nove dos dezesseis elementos avaliados. Dois outros procedimentos foram testados, com diferentes quantidades de HF na etapa de digestão, visando a completa mineralização dos compostos de sílica presentes nas amostras, e uma etapa de evaporação assistida por micro-ondas com adição de ácido bórico para redissolução dos fluoretos insolúveis dos REE. O meio que utiliza 1,0 mL de HF e 8,0 mL de ácido bórico mostrou-se eficiente em promover a completa digestão da amostra e solubilização dos analitos conduzindo a soluções límpidas sem qualquer precipitado. As soluções puderam assim ser introduzidas no instrumento de ICP-MS, sem quaisquer danos aos componentes, tanto por partículas que poderiam obstruir o nebulizador como pelo HF que pode atacar os componentes manufaturados em vidro ou quartzo, possibilitando a determinação da concentração total dos analitos. Dos dezesseis elementos cujas concentrações foram determinadas apenas quatro, Gd, Lu, Nd e Yb, não tiveram os valores obtidos concordantes com os do CRM.

A otimização da vazão do gás amônia numa célula de reação foi realizada para redução de interferências por íons poliatômicos para quatro elementos, Gd, Lu, Nd e Yb, e as vazões ótimas utilizadas nas determinações foram  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  para Yb e  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  para Gd, Lu e Nd, respectivamente. A exatidão do método analítico foi avaliada pela submissão do mesmo material de referência certificado, amostra de rocha TDB-1, a todas as etapas do método e por testes de adição e

recuperação. Embora amônia tenha sido efetiva em reduzir interferências por íons poliatômicos os valores de concentração obtidos para amostra certificada só foram concordantes com os valores providos pelo CRM para dois dos quatro elementos cuja determinação foi realizada com o uso do gás. Ainda assim os valores obtidos não foram tão discrepantes. Os valores de RSD para o método utilizando HF e ácido bórico foram bem menores em comparação com o método sem HF e a etapa de evaporação com ácido bórico para redissolução dos fluoretos de REE. Os valores de RSD foram de até 15 %, exceto para o Yb, e os testes de adição e recuperação apresentaram resultados entre 87 % e 101%.

O método foi aplicado a dez amostras de catalisadores gastos provenientes de processos de refino de petróleo e os resultados obtidos para os elementos apresentaram valores de RSD numa faixa de até 15 %, indicando boas precisão e exatidão do método para a determinação de REE por ICP-MS com analisador de massa do tipo quadrupolo. Para a maioria dos elementos os valores de concentração são da mesma ordem de magnitude do material de referência, indicando que a base do catalisador é de fonte natural. Lantânio apresentou concentrações em torno de percentagem (1,8 a 3,3 %), uma evidência de que este elemento é usado no enriquecimento do catalisador, sendo necessária uma grande quantidade do elemento para melhorar as propriedades de craqueamento. Outros elementos apresentam concentrações consideráveis. As concentrações de Ce encontradas nas amostras foram cerca de 2 a 8 vezes maior que a abundância estimada na crosta terrestre. Para Gd as concentrações obtidas foram de 2 a 15 vezes mais altas que a abundância estimada. Neodímio e Sm também apresentaram concentrações significativamente altas, até 5 vezes maiores que a abundância estimada para algumas amostras. Catalisadores gastos provenientes de processos de refino de petróleo apresentam um grande potencial como matéria prima para obtenção de REE especialmente La.

Como parte deste trabalho foi realizado um estudo para avaliar a viabilidade de extrair REE das amostras de catalisadores gastos. Diversos meios extratores foram testados, bem como diferentes concentrações e temperaturas objetivando um método de extração que seja simples e a baixos custos. Dos seis meios de extração testados três foram bem efetivos em extrair os REE, ácido nítrico, que foi o meio mais eficiente no processo de extração, e ácido clorídrico e ácido cítrico que também apresentaram boas recuperações. A temperatura é um fator bastante importante no favorecimento das extrações, mas quando em temperaturas mais baixas o tempo pode ser um fator que contribui para a

recuperação dos REE. Foi verificado também que é possível aumentar o rendimento repetindo o processo de extração. Mesmo em condições bastante moderadas de extração como concentrações de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e duas extrações consecutivas de 30 minutos é possível ter um bom rendimento para obtenção de REE de amostra de catalisadores gastos.

Ainda como parte deste trabalho, foram realizadas investigações referentes à formação de íons poliatômicos interferentes de quatro REE, Gd, Lu, Nd e Yb, no ambiente do plasma, bem como o efeito do gás amônia sobre estes íons dentro de uma célula de reação objetivando avaliar a eficiência do gás na redução destas interferências. Foram avaliadas também a formação de íons poliatômicos com os isótopos dos próprios elementos, para avaliar se as intensidades dos isótopos poderiam ser afetadas pela tendência que os REE têm de formar óxidos. Para o elemento Gd, cujos íons interferentes são formados por até seis elementos, as intensidades medidas para os poliatômicos interferentes foram de aproximadamente até nove vezes para o isótopo menos abundante e de 10 % para o mais abundante. Além disso, a formação de íons poliatômicos com os isótopos de Gd apresentou intensidades de aproximadamente 10 %. Embora amônia como gás de reação interaja tanto com os íons monoelementares quanto com os poliíons, ela afeta preferencialmente os íons poliatômicos como indicado pelo cálculo da concentração equivalente de fundo, (BEC).

Para Lu a contribuição dos íons poliatômicos interferentes nas intensidades dos dois isótopos foram de aproximadamente 65 %, para o isótopo menos abundante e 6 % para o mais abundante. A formação de íons poliatômicos pelos os isótopos de Lu não foi tão insignificativa para o isótopo mais abundante, mas de aproximadamente 33 % das intensidades do isótopo menos abundante. Também no caso do Lu a amônia se mostrou eficiente em reduzir as interferências por íons poliatômicos.

A contribuição nas intensidades dos isótopos de Yb por íons poliatômicos foi menos significativa do que para Gd e Lu, com aumentos variando de 2,8 % a 11,6%. Porém as intensidades obtidas para os íons poliatômicos formados com os isótopos do próprio Yb foram correspondentes a uma faixa de 15 % a 50 % das intensidades dos isótopos do elemento. Embora a amônia tenha o efeito de reduzir as interferências por íons poliatômicos interferentes de Yb a eficiência não foi a mesma que a observada para Gd e Lu, e nem para todos os isótopos, para dois deles não se observou redução na concentração

equivalente de fundo (BEC). Além do mais, para os isótopos em que ocorre a redução no BEC, está se dá a vazões bem mais altas de amônia.

O comportamento observado para o elemento Nd no estudo de interferências por íons poliatômicos foi diferente do observado para os demais elementos. A formação de íons poliatômicos interferentes nas intensidades dos isótopos de Nd não apresentou contagens significativas. Mas, um aumento de 3 % nas intensidades dos isótopos foi observado quando a solução continha tanto o elemento Nd quanto os elementos interferentes. Isto se dá possivelmente porque os elementos interferentes contribuem para a redução na formação de íons poliatômicos com o elemento Nd. De fato, os íons poliatômicos formados com os isótopos de Nd apresentaram intensidades correspondentes à aproximadamente 10 % das contagens obtidas para os isótopos de Nd. Não foi possível estimar a concentração equivalente do fundo (BEC) para o elemento Nd. Amônia como gás de reação afeta de maneira muito similar os íons formados para todas as soluções usadas no estudo, inclusive os formados com os isótopos de Nd, mas apresenta um efeito mais acentuado para as soluções contendo os interferentes e os elementos presentes no padrão multielementar.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alam, M. A., Zuga, L., Pecht, M. G. Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. *Ceramics International*. v. 36, p. 6091 – 6098, 2012.
2. Ribas, S. A nova corrida do ouro, Portal Clipping Ministério do Planejamento, on line. Disponível em: <<http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2012/5/13/a-nova-corrída-do-ouro>>. Acesso em: 30 ago. 2012.
3. Ruidong, Y., Wei, W., Xiaodong, Z., Ling, L., Huairui, W., Miao, B., Jingxin, W. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China. *Journal of Rare Earths*. v. 26, p. 753 – 759, 2008.
4. Balaram, V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. *Trends in Analytical Chemistry*. v. 15, p. 475 – 486, 1996.
5. Bhavthankar, A. Rare Earths: The world cenario and policy options, national marine foundation. Disponível em <<http://maritimeindia.org/article/rare-earths-world-scenario-and-policy-options>>. Acesso em 21 ago. 2012.
6. Humphries, M. Rare Earth Elements: The global supply chain. Congressional Research Service. CRS Report for Congress. Junho de 2012.
7. Graedel, T. E., Lorenz, E. Will metal scarcity impede routine industrial use? *MRS Bullentin*. v. 37, p. 325 – 331, 2012.
8. Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* v. 51, p. 1 – 22, 2013.
9. Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., Sitko, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 26 , p. 2373 – 2390, 2011.

10. Zhanheng, C. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Elements*. v. 29, p. 1 – 6, 2011.
11. Khadijeh, R. E. S., Elias, S. B., Wood, A. K., Reza, A. M. Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. *Journal of Rare Earths*. v. 27, p. 1066 – 1071, 2009.
12. Chunye, L, Mengchang , H., Yanxia, L. , Linsheng, Y., Ruimin, L., Zhifeng, Y. Rare earth element content in the SPM of Daliao river system and its comparison with that in the sediments, loess and soils in China. *Journal of Rare Earths*. v. 26, p. 414 – 420, 2008.
13. Massari, S., Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resour. Policy*. v. 38, p. 36 – 43, 2013.
14. Governo Brasileiro, on line. Disponível em:  
<<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2012/05/21/governo-quer-criar-politica-para-exploracao-de-terras-raras>>. Acesso em: 30 ago. 2012.
15. Renee, C. Rare Earth Metals: Will We Have Enough? – State of the Planet, The Earth Institute, University of Columbia. Disponível em:  
< <http://blogs.ei.columbia.edu/2012/09/19/rare-earth-metals-will-we-have-enough/>> Acesso em: 02 jun. 2013.
16. Loureiro, F. E. V. Terras raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro. CETEM, 1994.
17. Produção de terras-raras no Brasil esbarra em falta de tecnologia, Agência Câmara de Notícias, on line. Disponível em:  
<<http://www2.camara.gov.br/agencia/noticias/CIENCIA-E-TECNOLOGIA/416859-PRODUCAO-DE-TERRAS-RARAS-NO-BRASIL-ESBARRA-EM-FALTA-DE-TECNOLOGIA.html>>. Acesso em: 30 ago. 2012.
18. Governo Federal, Ministério das Minas e Energias, Plano Nacional de mineração 2030. Novembro de 2010.

19. Musee, N., Lorenzen, L., Aldrich, C. New methodology for hazardous waste classification using fuzzy set theory Part I. Knowledge acquisition. *Journal of Hazardous Materials*. v. 154, p. 1040 – 1051, 2008.
20. Al-Qaydi, S., Industrial solid waste disposal in Dubai, UAE: A study in economic geography. *Cities*, v. 23, p. 140 – 148, 2006.
21. Dong, T. T. T., Lee, B-K. Analysis of potential RDF resources from solid waste and their energy values in the largest industrial city of Korea. *Waste Management*. v. 29 p. 1725 – 1731, 2009.
22. Hoornberg, D., Bhada-Tata, P. What a Waste - A Global Review of Solid Waste Management, Urban Development & Local Government Unit, World Bank report, 2012.
23. International solid waste association. Disponível em <<http://www.iswa.org/>> Acesso em: 05 set. 2012.
24. European commission: environment. Disponível em: < [http://ec.europa.eu/environment/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/index_en.htm)> Acesso em: 05 set. 2012.
25. Solid Waste Association of North America. Disponível em: < <http://www.swana.org/>> Acesso em: 05 set. 2012.
26. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>> Acesso em: 05 set. 2012.
27. National Solid Waste Association of India. Disponível em: <<http://www.nswai.com/>> Acesso em: 05 set. 2012.
28. New York State Department of Environmental Conservation. Disponível em: <<http://www.dec.ny.gov/>> Acesso em: 05 set. 2012.
29. Fundação do Meio Ambiente. Disponível em; <<http://www.fatma.sc.gov.br/>> Acesso em: 05 set. 2012.
30. Doria, M. A., Guimarães, National Policy on Solid Waste: new opportunities - International Law Office. Disponível em:

- <<http://www.internationallawoffice.com/newsletters/detail.aspx?g=d514ec03-883c-4944-a822-ce71357db114>> Acesso em 15 set. 2014  
<[www.internationallawoffice.com/newsletters/detail.aspx?g=d514ec03-883c-4944-a822-ce71357](http://www.internationallawoffice.com/newsletters/detail.aspx?g=d514ec03-883c-4944-a822-ce71357)>. Acesso em: 04 jul. 2012.
31. Governo Federal, Ministério do Meio Ambiente, Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Versão preliminar. Setembro de 2011.
32. Definition of Solid Waste for RCRA Subtitle C Hazardous Waste. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/dsw/>> Acesso em: 05 set. 2012.
33. Governo Brasileiro, Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)> Acesso em: 05 set. 2012.
34. Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31302.html>> Acesso em: 05 set. 2012.
35. Elshorbagy, W., Alkamali, A. Solid waste generation from oil and gas industries in United Arab Emirates. *Journal of Hazardous Materials*. v. B120, p. 89 – 99, 2005.
36. Study of Selected Petroleum Refining Residuals, Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency, 1996.
37. Scherzer, J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites *Applied Catalysis*. v. 75, p. 1 – 32, 1991.
38. Cerqueira, H.S. Caeiro, G. Costa, L. Ribeiro, F. R. Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 292, p. 1 – 13, 2008.
39. Estevão, L. R.M., Le Bras, M., Delobel, R., Nascimento, R. S.V. Spent refinery catalyst as a synergistic agent in intumescent formulations: influence of the catalyst's particle size and constituents. *Polymer Degradation and Stability*. v. 88, p. 444 – 455 2005.

40. Chen, H-L., Tseng, Y-S., Hsu, K-C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement & Concrete Composites*. v.26 p. 657 – 664, 2004.
41. Hosseinpour, N., Mortazavi, Y., Bazyari, A., Khodadadi, A. A. Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation. *Fuel Processing Technology*. v. 90, p. 271 – 279, 2009.
42. Behera, B., Ray, S. S. Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Catalysis Today*. v. 141, p. 195 – 204, 2009.
43. Dupain, X., Makkee, m., Moulijn, J. A. Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach. *Applied Catalysis A: General*. v .297, 198 – 219, 2006.
44. Marafi, M., Stanislaus, A. Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*. v. 130, p. 421 – 428, 2008.
45. Marafi, M., Stanislaus, A. Spent catalyst waste management: A review. Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, Conservation and Recycling*. v. 52, p. 859 – 873, 2008.
46. Al-Jabri, K., Baawain, M., Taha, R., Al-Kamyani, Z. S., Al-Shamsi, K., Ishtieh, A., Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars, *Construction and Building Materials* v. 39 p. 77 – 81, 2013.
47. Antiohos, S. K., Chouliara, E., Tsimas, S. Re-use of Spent Catalyst from Oil-Cracking Refineries as Supplementary Cementing Material *China Particuology*. v. 4, p. 73 – 76, 2006.
48. Taha, R., Al-Kamyani, Z., Al-Jabri, K., Baawain, M., Al-Shamsi, K. Recycling of waste spent catalyst in road construction and masonry blocks. *Journal of Hazardous Materials*. v. 229 – 230, p. 122-127, 2012.

49. Marafi, M., Stanislaus, A. Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. *Resources, Conservation and Recycling*. v. 53 p. 1 – 26, 2008.
50. Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L., Taylor, C. E. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. *Anal. Chem.* v. 52, p. 2283 – 2289, 1980.
51. Tseng, Y-J., Tsai, Y-D., Jiang, S-J. Electrothermal vaporization dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in biological samples. *Anal. Bioanal. Chem.* v. 387, p. 2849 – 2855, 2007.
52. Koppelaar, D. W., Eiden, G. C., Barinaga, J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 19, 561 – 570, 2004.
53. Thomas, R., *Practical Guide to ICP-MS*. New York. Marcel Dekker, Inc. 2004.
54. Tormen, L., Chaves, E. S., Saint’Pierre, T. D., Frescura, V. L. A., Curtius, A. J. Determination of trace elements in fuel ethanol by ICP-MS using direct sample introduction by a microconcentric nebulizer., *J. Anal. At. Spectrom.* v. 23, p. 1300 – 1304, 2008.
55. Pozebon, D. Dressler, V. L. Curtius, A. J. Determination of volatile elements in biological materials by isotopic dilution ETV-ICP-MS after dissolution with methylammonium hydroxide or acid digestion. *Talanta*. v. 51, p. 903 – 911, 2000.
56. Jarvis, K. E., Gray, A.L., Houk, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York. Blackie & Son, 1992.
57. Montaser, A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York. Wiley-VCH, 1998.
58. D’Ilio, S., Violante, N., Majorani, C. Petrucci, F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex

matrices: Still a challenge? A review. *Analytica Chimica Acta*. v. 698 p. 6 – 13, 2011.

59. Bednar, A. J. Determination of vanadium by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*. v. 78, p. 453 – 457, 2009.

60. Chen, K-L., Jiang, S-J. Determination of calcium, iron and zinc in milk powder by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. v. 470, p. 223 – 228, 2002.

61. Evans, E. H. Giglio, J. J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 8, p. p. 1 – 14, 1993.

62. Cubadda, F., Raggi, A., Coni, E. Element fingerprinting of marine organisms by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* v. 384, p. 887 – 896, 2006.

63. Hattendorf, B., Guenther, D. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 15, p. 1125 – 1131, 2000.

64. Feldmann, I., Jakubowski, N., Stuewer, D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I: Instrumental aspects and operational optimization. *Fresenius J Anal Chem.* v. 365, p. 415 – 421, 1999.

65. Pick, D., Leiterer, M., Einax, J. W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS. *Microchem. J.* v. 95, p. 315 – 319, 2010.

66. D'Ilio, S., Violante, N., Caimi, S., Di Gregorio, M., Petrucci, F., Senofonte, O. Determination of trace elements in serum by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. Developing of a method with a desolvating system nebulizer. *Anal. Chim. Acta*. v. 573–574, p. 432 – 438, 2006.

67. Khan, A. H., Shang, J. Q., Alam, R., Ultrasound-assisted extraction for total sulphur

measurement in mine tailing, *Journal of Hazardous Materials*. v. 235–236, p. 376 – 383, 2012.

68. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Analytica Chimica Acta*. v. 462, p. 59 – 72, 2002.

69. Muratli, J. M.; McManus, J.; Mix, A.; Chase, Z.; Dissolution of fluoride complexes following microwave-assisted hydrofluoric acid digestion of marine sediments *Talanta*. v. 89, 195 – 200, 2012.

70. Navarro, M. S., Andrade, S., Ulbrich, H., Gomes, C. B., Girardi, V. A. V. The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures. *Geostand. Geoanal. Res.* v. 32, p. 167 – 180, 2008.

71. Khosravi, K., Hoque, M. E., Dimock, B., Hintelmann, H., Metcalfe, C. D. A novel approach for determining total titanium from titanium dioxide nanoparticles suspended in water and biosolids by digestion with ammonium persulfate, *Analytica Chimica Acta*. v. 713, p. 86 – 91, 2012.

72. Szymczycha-Madeja, A., Mulak, W. Comparison of various digestion procedures in chemical analysis of spent hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. v. 164, p. 776 – 780, 2009.

73. Gupta, J. G. S., Bertrand, N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and TI, *Talanta*. v. 42, p. 1947 – 1957, 1995.

74. 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, V.

75. Alvarado, J. S., Neal, T. J., Smith, L. L., Erickson, M. D. Microwave dissolution of plant tissue and the subsequent determination of trace lanthanide and actinide elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* v. 322, p. 11 – 20, 1996.
76. Low, F., Zhang, L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES. *Talanta.* v. 101, p. 346 – 352, 2012.
77. Hu, Z., Gao, S., Liu, Y., Hu, S., Zhao, L., Lia, Y., Wang, Q., NH<sub>4</sub>F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* v. 25, p. 408 – 413, 2010.
78. KRUG, Francisco José.; Métodos de preparo de amostra – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1. ed. Piracicaba: F. J. Krug, 2008.
79. Rousseau, T. C. C.; Sonke, J. E.; Chmeleff, J.; Candaudap, F.; Lacan, F.; Boaventura, G.; Seyler, P.; Jeandel, C.; Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution – sector field ICP-MS *J. Anal. At. Spectrom.* v. 28, p. 573 – 584, 2013.
80. Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; Direct Determination of Lanthanides in Environmental Samples using Ultrasonic Nebulization and ICP OES. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 21, p. 627 – 634, 2010.
81. Henderson, P.; *Developments in Geochemistry 2 - Rare Earth Element Geochemistry*, 1. ed. Nova York, Elsevier Science Publishers B.V.: 1984.
82. Maranhão, T. A., Silva, J. S. A., Bascuñan, V. L. A .F., Oliveira, F. J. S., Curtius, A. J. Analysis of acetic acid extraction solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry for the classification of solid waste. *Microchemical Journal* v. 98, p. 32 – 38, 2011.
83. Moldoveanu, G. A., Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy.* v. 117–118, p. 71 – 78, 2012.

84. Moldoveanu, G. A., Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy*, v. 131–132, p. 158 – 166, 2013.
85. Tang, J., Karen, H. J. Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 6690 – 6705, 2010.
86. Wood, S. A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management. *Engineering Geology*, v. 34, p. 229 – 259, 1993.
87. May, E., Thoennessen, M. Discovery of cesium, lanthanum, praseodymium and promethium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, V. 98, p. 960 – 982, 2012.