



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

Klaiani Bez Fontana

**Estratégias analíticas para quantificação de elementos terras raras e
avaliação de risco ambiental em cascalho de perfuração de poços de
petróleo**

Florianópolis, SC

2023

Klaiani Bez Fontana

**Estratégias analíticas para quantificação de elementos terras raras e
avaliação de risco ambiental em cascalho de perfuração de poços de
petróleo**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Doutora em Química, com área de concentração em Química Analítica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Tatiane de Andrade Maranhão (UFSC)

Coorientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo (UFBA)

Florianópolis, SC

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fontana, Klaiani Bez

Estratégias analíticas para quantificação de elementos terras raras e avaliação de risco ambiental em cascalho de perfuração de poços de petróleo / Klaiani Bez Fontana ; orientadora, Tatiane de Andrade Maranhão , coorientador, Rennan Geovanny Oliveira Araujo, 2023.

123 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Cascalho de perfuração. 3. Elementos terras raras. 4. ICP-MS. 5. Extração sequencial. I. Maranhão , Tatiane de Andrade . II. Araujo, Rennan Geovanny Oliveira . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Klaiani Bez Fontana

**Estratégias analíticas para quantificação de elementos terras raras e
avaliação de risco ambiental em cascalho de perfuração de poços de
petróleo**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 01 de junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dr^a. Poliana Macedo dos Santos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Curitiba

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof^a Dr^a Tatiane de Andrade Maranhão
Orientadora

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof^a. Dr^a. Tatiane de Andrade Maranhão e Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo, pelos ensinamentos, amizade, confiança, incentivo e por todo o apoio com os desafios de conciliar a pesquisa com a vivência da maternidade. Muito obrigada!

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade de realizar o doutorado. Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos professores, Daniel Borges e Vera Frescura, pelos ensinamentos, incentivo e amizade.

Agradeço ao meu esposo Eduardo Chaves por todo o amor, companheirismo, apoio, por acreditar em mim e pelo constante incentivo para o meu crescimento pessoal e profissional. Ao meu filho Bernardo, que nasceu durante o doutorado, preenchendo minha vida de amor e alegria!

À minha família, em especial aos meus pais, Vitalino e Salete, e aos meus irmãos, Klalter e Klelder, pelo apoio, carinho, por sempre me incentivarem e estarem sempre presentes na minha vida. Agradeço muito tudo o que fazem por mim!

À todos os colegas e ex-colegas de laboratório (LEMA), Amauri, Gilberto, Caroline, Bárbara, Bernardo, Fabiana, Paola, Victor, Richard, Karine, Thebny, Michele, Renan, Bruno, Morgana, entre outros, pelo apoio e pelas boas conversas. Ao técnico Jairo Bez Fontana pela amizade e ajuda com os equipamentos.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os elementos de terras raras (REE) são fundamentais para a indústria de alta tecnologia e, por isso, a demanda por estes metais tem aumentado drasticamente nos últimos anos. Conseqüentemente, as questões ambientais associadas ao consumo e a destinação inadequada de resíduos contendo REE os tornam elementos de preocupação emergente. Neste contexto, o monitoramento das concentrações de REE em cascalho de perfuração (CP) tem sido fundamental tanto para evitar a contaminação ambiental quanto para auxiliar na busca de novas fontes desses elementos. Assim, este trabalho propõe estratégias analíticas para quantificação e avaliação de risco ambiental de REE em trinta e duas amostras de CP de seis poços de petróleo do polígono do pré-sal brasileiro. A determinação da concentração total de REE em cascalho de perfuração foi realizada empregando a digestão ácida assistida por micro-ondas como preparo de amostras e posterior quantificação por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Esta metodologia mostrou ser eficiente apresentando limites de quantificação (LoQ) entre $3 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Ho) e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sm). A análise dos CP coletados em diferentes profundidades (3016 - 6046 m), mostrou que as concentrações de REE tendem a variar com a profundidade e com o local de perfuração. Cério, La, Nd, Sm e Eu foram os metais mais abundantes nas amostras analisadas, sendo encontradas concentrações de Ce de até $91,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Como alternativa à digestão ácida assistida por micro-ondas, neste trabalho foi desenvolvida a extração ácida assistida por ultrassom (UAE) como preparo de amostras para posterior determinação de REE por ICP-MS. Ferramentas quimiométricas foram aplicadas para otimização da metodologia por UAE. Um planejamento fatorial completo 2^3 foi utilizado para avaliar a influência das variáveis: tempo de ultrassom, temperatura de extração e concentração de HNO_3 . Um planejamento Doehlert foi empregado para a obtenção da melhor condição de extração de REE para as variáveis tempo e temperatura do banho ultrassônico. Após otimização da metodologia por UAE, limites de quantificação foram obtidos entre $2,0$ e $8,5 \mu\text{g kg}^{-1}$. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (RSD, $n=3$), sendo encontrados valores entre $0,4$ e $25,6\%$. Com base na análise de regressão linear e teste t-pareado, com nível de confiança de 95% , a metodologia de UAE foi eficiente para a quantificação de La, Ce e Gd em CP de poços de petróleo. Para o fracionamento químico de REE nas amostras de CP foi aplicado a metodologia de extração sequencial proposta pela *European Community Bureau of Reference* (BCR). Os resultados mostraram que a concentração de REE nas frações seguiram a ordem: residual > redutível > solúvel em ácido fraco > oxidante. A fração solúvel em ácido fraco apresenta as concentrações de REE mais disponíveis, enquanto as espécies metálicas presentes no resíduo são consideradas indisponíveis. O risco ambiental associado as concentrações de REE nas amostras de CP foi avaliado pelos índices: código de avaliação de risco (RAC), fator de risco ecológico potencial (E_r^1) e índice de risco ecológico potencial (RI). Em geral, os resultados indicaram um baixo risco ecológico para as amostras analisadas.

Palavras-chaves: cascalho de perfuração, elementos terras raras, ICP-MS, extração sequencial, risco ambiental.

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are fundamental to the high-tech industry; therefore, the demand for these metals has increased dramatically in recent years. Consequently, environmental issues associated with consumption and the inappropriate disposal of waste containing REE make these elements of emerging concern. In this context, the monitoring of REE concentrations in drilling cuttings (DC) has been fundamental both to avoid environmental contamination and to help in the search for new sources of these elements. Thus, this work proposes analytical strategies to quantify and assess the environmental risk of REE in thirty-two DC samples from six oil wells in the Brazilian pre-salt polygon. Total REE concentration in drilling cuttings was determined using microwave-assisted acid digestion as sample preparation and subsequent quantification by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). This methodology proved to be efficient, presenting limits of quantification (LoQ) between $3 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Ho) and 0.2 mg kg^{-1} (Sm). The analysis of DC collected at different depths (3016 - 6046 m) of wells showed that REE concentrations tend to vary with depth and drilling location. Cerium, La, Nd, Sm and Eu were the most abundant metals in the analyzed samples, with concentrations of Ce up to 91.5 mg kg^{-1} being found. As an alternative to microwave-assisted acid digestion, in this work ultrasound-assisted acid extraction (UAE) was developed as sample preparation for subsequent determination of REE by ICP-MS. Chemometric tools were applied to optimize the methodology by UAE. A 2^3 full factorial design was performed to assess the influence of the variables: ultrasound time, extraction temperature and HNO_3 concentration. A Doehlert design was applied to find the optimal condition for the REE extraction condition for the time and temperature variables of the ultrasonic bath. After optimization of the methodology by UAE, limits of quantification were obtained between 2.0 and $8.5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Precision was expressed as relative standard deviation (RSD, $n=3$), with values between 0.4 and 25.6%. Based on linear regression analysis and paired t-test, with a confidence level of 95%, it showed that the UAE methodology was efficient for the quantification of La, Ce and Gd in DC of oil wells. For chemical fractionation of REE in DC samples, the sequential extraction methodology proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR) was applied. The results showed that the concentration of REE in the fractions followed the following order: residual > reducible > soluble in weak acid > oxidant. The fraction soluble in weak acid presents more available REE concentrations, while the metallic species present in the residue are considered unavailable. The environmental risk associated with the REE concentrations in the DC samples was assessed by: risk assessment code (RAC), potential ecological risk factor (E_r^i) and potential ecological risk index (RI). In general, the results indicated a low ecological risk for the analyzed samples.

Keywords: drill cuttings, rare earth elements, ICP-MS, sequential extraction, environmental risk.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do polígono do pré-sal na costa brasileira	20
Figura 2. Evolução da indústria de óleo e gás na perfuração de poços na costa brasileira	21
Figura 3. Representação esquemática do processo de perfuração de um poço para extração de petróleo/gás	23
Figura 4. Esquema do arranjo espacial dos pontos experimentais dos planejamentos (A) Box-Behnken e (B) Doehlert.....	34
Figura 5. (A): Ilustração da formação das primeiras componentes principais (PC1 e PC2); (B): representação gráfica da primeira componente principal (PC1) versus segunda componente principal (PC2)	36
Figura 6. Ilustração de um dendograma obtido por HCA.....	37
Figura 7. Ilustração das amostras de cascalho de perfuração provenientes de diferentes poços de extração de petróleo.....	44
Figura 8. Representação esquemática da parte experimental.....	45
Figura 9. Representação esquemática da digestão das amostras de cascalho de perfuração por MW-AD.....	47
Figura 10. Representação esquemática da extração de REEs em cascalho de perfuração por UAE.....	49
Figura 11. Representação esquemática da extração sequencial BCR.....	51
Figura 12. Otimização da vazão do gás nebulizador e da potência de radiofrequência: (A) solução padrão ($25 \mu\text{g L}^{-1}$ de REE) e (B) amostra de cascalho de perfuração digerida conforme descrito no item 4.4.1.1.....	54
Figura 13. Concentração de REE em amostras de cascalhos de perfuração de poços de petróleo	60
Figura 14. Diagramas de REE normalizados para condrito de Boyton nas amostras de cascalhos de perfuração.....	62
Figura 15. Gráfico de pesos (A) e escores (B) das amostras de cascalhos de perfuração de perfil de diferentes poços (PC1 versus PC2).....	65
Figura 16. Dendrograma das amostras de cascalho de perfuração em função da concentração de REE: calculado da distância Euclidiana com ligação interpontos com método Ward's.....	66

Figura 17. Efeito da massa de amostra na extração ácida dos REE utilizando ultrassom. Tempo de ultrassom: 50 min; temperatura de extração: 75°C; concentração de HNO ₃ : 2,8 mol L ⁻¹	68
Figura 18. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial completo 2 ³	71
Figura 19. Superfície de resposta gerada para o planejamento Doehlert para otimização das variáveis tempo de ultrassom e temperatura de extração	73
Figura 20. Gráficos de correlação entre as técnicas UAE e MW-AD para os elementos terras raras. Resultados normalizados para as concentrações dos elementos químicos através do log ₁₀	79
Figura 21. Fracionamento de REE em amostras de cascalho de perfuração utilizando o método BCR. Fração 1 – solúvel em ácido fraco (F1), Fração 2 – redutível (F2), Fração 3 – oxidante (F3) e Fração 4 – residual (F4).....	90
Figura 22. Análise do código de avaliação de risco (RAC) e fator de risco potencial (Eri) para as amostras de cascalho de perfuração	93
Figura 23. Composição química nos cascalhos de perfuração determinados por EDXRF	98
Figura 24. Matrix de correlação de Pearson entre a concentração de REE e os elementos principais constituintes dos cascalhos de perfuração.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicação da técnica de ICP-MS para determinação de REE em amostras geológicas.	30
Tabela 2. Concentração de REE no material de referência certificado de rocha NCS DC 73301 usando digestão ácida assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS.....	56
Tabela 3. Concentração de REE no material de referência certificado de rocha NCS DC 73303 usando digestão ácida assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS.....	57
Tabela 4. Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS, utilizando digestão assistida por micro-ondas	58
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central e a MR calculada. Os valores codificados das variáveis estão apresentados entre parênteses.....	70
Tabela 6. Matriz do planejamento Doehlert e a MR calculada para as concentrações de REE por ICP-MS. Os valores codificados das variáveis estão apresentados entre parênteses.....	72
Tabela 7. Valores de LoD e LoQ para a determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS, após extração assistida por ultrassom.....	74
Tabela 8. Concentração de REE nas amostras de cascalhos de perfuração B1, B2, D1 - D4 utilizando as técnicas UAE e MW-AD (valores entre parênteses).....	76
Tabela 9. Concentração de REE nas amostras de cascalhos de perfuração B1, B2, D1 - D4 utilizando as técnicas UAE e MW-AD (valores entre parênteses).....	77
Tabela 10. Análise de regressão linear para comparação das técnicas UAE e MW-AD. Os valores entre parênteses referem-se aos intervalos de confiança com confiabilidade de 95%	80
Tabela 11. Valores do limite de quantificação (LoQ) e desvio padrão relativo (RSD) para fracionamento de REE em cascalho de perfuração após o procedimento de extração sequencial (F1, F2, F3 e F4) e quantificação por ICP-MS.....	83

Tabela 12. Concentração de REE em diferentes frações após análise do CRM de rocha (NCS DC 73303) utilizando o procedimento de extração sequencial BCR e as concordâncias comparadas com os respectivos valores certificados.....	85
Tabela 13. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D1 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas	87
Tabela 14. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D3 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas	88
Tabela 15. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D7 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas	89
Tabela 16. Composição mineralógica dos cascalhos de perfuração determinados por DRX.....	96
Tabela 17. Composição química no material de referência certificado de rocha de rocha NCS DC 73303 por EDXRF	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância (<i>analysis of variance</i>)
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
CIT	Carbono inorgânico total
COT	Carbono orgânico total
CP	Cascalho de perfuração
CRM	Material de referência certificado (<i>certified reference material</i>)
CT	Carbono total
E_r^i	Fator de risco ecológico potencial
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raio-X de energia dispersiva (<i>energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry</i>)
HCA	Análise hierárquica de dados (<i>hierarchical cluster analysis</i>)
HREE	Elementos terras raras pesados (<i>heavy rare earth elements</i>).
HR-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado de alta resolução (<i>high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICP-DRC-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela de reação dinâmica (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry with dynamic reaction cell</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IOBF	Fluidos internos à base de olefinas (<i>internal olefin-based fluids</i>)
LA-ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação à laser (<i>laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
LoD	Limite de detecção (<i>limit of detection</i>)
LoQ	Limite de Quantificação (<i>limit of quantification</i>)
LREE	Elementos terras raras leves (<i>light rare earth elements</i>)
MR	Função múltipla resposta
MSR	Metodologia de superfície de resposta
MW-AD	Digestão assistida por micro-ondas (<i>microwave-assisted digestion</i>)
PC1	Primeira componente principal

PC2	Segunda componente principal
PCA	Análise de componentes principais (<i>principal component analysis</i>)
RAC	Código de avaliação de risco (<i>risk assessment Code</i>)
REE	Elementos terras raras (<i>rare earth elements</i>).
RI	Índice de risco ecológico potencial
RSD	Desvio Padrão Relativo (<i>relative standard deviation</i>)
UAE	Extração assistida por ultrassom (<i>ultrasound assisted extraction</i>)
DRX	Espectrômetro de difração de raio-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS	19
2.2. CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	22
2.3. ELEMENTOS TERRAS RARAS	25
2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS.....	27
2.5. PREPARO DE AMOSTRA.....	31
2.6. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS.....	33
2.7. AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DE REE EM CASCALHOS DE PERFURAÇÃO	38
3. OBJETIVOS	41
3.1. OBJETIVO GERAL.....	41
3.2. Objetivos Específicos.....	41
4. EXPERIMENTAL	42
4.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	42
4.2. AMOSTRAS.....	43
4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES	44
4.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
4.4.2 Extração Sequencial BCR	49
4.4.3. Avaliação de risco ambiental	51
4.4.4 Caracterização dos cascalhos de perfuração	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ESPECTRÔMETRO	53
5.2. DETERMINAÇÃO DE REE UTILIZANDO A DIGESTÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	55
5.2.1. Exatidão	55
5.2.2. Parâmetros de desempenho analítico	57
5.2.3. Quantificação de REE em cascalhos de perfuração	59
5.2.4. Análise multivariada de dados	64

5.3. EXTRAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CASCALHO	67
5.3.1. Otimização das condições experimentais de extração ácida	67
5.3.2. Parâmetros de desempenho analítico	73
5.3.3. Aplicação da extração ácida assistida por ultrassom	75
5.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	82
5.4.1. Parâmetros de desempenho analítico	82
5.4.2. Fracionamento de REE em cascalhos de perfuração	86
5.4.3. Avaliação de risco ambiental	92
5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	95
5.5.1. Determinação da composição mineralógica por DRX	95
5.5.2. Determinação da composição química por EDXRF	97
5.5.3. Determinação dos teores de carbono	99
5.5.4. Análise de correlação	100
CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS.....	103
APÊNDICE A – Concentração de REE para a otimização multivariada utilizando a extração assistida por ultrassom.....	117
APÊNDICE B – Difractogramas de raios-X das amostras de cascalho de perfuração.....	118

1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações com o aumento da demanda por energia de fontes não renováveis tem sido com os resíduos gerados pelas indústrias no setor de óleo e gás, em especial, os resíduos provenientes da perfuração de poços de extração de petróleo e gás. Entre os resíduos gerados dessa atividade extrativista, o cascalho de perfuração (CP) pode causar grandes impactos ambientais, principalmente em função da grande quantidade gerada e da presença de potenciais contaminantes. O CP tem sido majoritariamente constituído por fragmentos de rochas trituradas e fluido de perfuração, apresentando constituintes inorgânicos e orgânicos, que podem ser danosos ao meio ambiente e a saúde dos animais, em especial aos seres humanos.

As características físico-químicas dos CP dependem, principalmente, da composição química da rocha perfurada e do tipo de fluido de perfuração utilizado. As rochas e minerais são fontes de diversos elementos químicos, e, dentre eles, temos os elementos terras raras (REE). Os REE possuem grande valor econômico devido a sua aplicação em diversos setores da indústria, principalmente na de alta tecnologia. Entretanto, devido à crescente demanda industrial por estes elementos e, conseqüentemente, o aumento do aporte antropogênico, os REE têm sido classificados como contaminantes de preocupação emergente (Squadrone et al., 2019; Gwenzi et al., 2018).

A determinação da disponibilidade de REE no ambiente é fundamental para avaliar o possível deslocamento do equilíbrio do ciclo biogeoquímico dessas espécies, causado pelo enriquecimento antropogênico. Nesse sentido, procedimentos de extração sequencial como Tessier e da *Community Bureau of Reference* (BCR), que simulam as condições ambientais mais relevantes, têm sido amplamente utilizados para avaliação da mobilidade e da disponibilidade de metais em amostras de interesse ambiental (MITTERMÜLLER, et al., 2016). O procedimento BCR avalia a disponibilidade de espécies em quatro frações que apresentam diferentes graus de disponibilidade: solúvel/permutável (fração 1), redutível (fração 2), oxidável (fração 3) e residual (fração 4).

Embora estudos sobre fracionamento químico e avaliação de risco ambiental de metais, em diferentes matrizes ambientais, sejam amplamente

explorados na literatura, estudos associados aos REE ainda são limitados. Assim, considerando a crescente produção de petróleo em áreas *offshore* e a grande quantidade de CP gerada, a investigação do fracionamento químico e avaliação do risco ambiental de REE em CP é de grande importância. Além disso, a determinação de REE nestas amostras é importante para auxiliar na busca por novas fontes destes elementos químicos, contribuindo assim na busca por ações que visem o desenvolvimento sustentável.

Entretanto, para se avaliar a concentração de REE em CP é necessário a aplicação de técnicas analíticas sensíveis e que possibilitem determinação multielementar. Entre as técnicas analíticas empregadas para a determinação de REE destaca-se a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), especialmente porque esta oferece vantagens como a alta sensibilidade, ampla faixa linear, frequência analítica alta e a possibilidade de determinação multielementar.

A análise por ICP-MS tem sido convencionalmente realizada através da introdução da amostra na forma líquida e utilização de nebulização, o que requer a conversão de amostras sólidas em uma forma compatível com o sistema de introdução da amostra. Essa etapa de preparo das amostras é considerada crucial em um processo analítico, principalmente em amostras geológicas, as quais são, geralmente, de difícil decomposição. Amostras geológicas são de difícil decomposição devido à presença de minerais resistentes, sendo necessário a aplicação de condições drásticas, tornando esta etapa desafiadora e laboriosa.

A digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) é uma das técnicas mais utilizadas para o preparo de amostras geológicas para posterior determinação de REE, pois esta oferece vantagens como a alta eficiência de decomposição e frequência analítica. Contudo, entre as principais limitações desta técnica estão a utilização de equipamento específico de alto custo e a utilização de grandes volumes ácidos concentrados de alta pureza. Além disso, devido à complexidade dos materiais geológicos, procedimentos de digestão por MW-AD são, geralmente, trabalhosos e perigosos, devido ao uso de ácidos minerais concentrados e corrosivos (BALARAM; SUBRAMANYAM, 2022; SILVA *et al.*, 2022; ZUMA *et al.*, 2022). Assim, metodologias que possibilitem o preparo

mínimo de amostras, minimizando os riscos de contaminação, perdas de analito e que utilizem uma estratégia simples e sustentável tornam-se cada vez mais relevantes. Considerando esse breve cenário apresentado, a extração assistida por ultrassom (UAE) torna-se uma alternativa interessante para o pré-tratamento de amostra em matrizes sólidas devido a vantagens como o uso de condições menos drásticas de temperatura e pressão, baixo custo, utilização de ácidos diluídos, além de ser uma técnica simples e versátil.

Neste contexto, o desenvolvimento de metodologias para determinação de REE em CP de poços de petróleo localizados no pré-sal brasileiro é oportuno, por auxiliar a caracterizar esse resíduo e, permitindo assim, uma outra ótica sobre esse resíduo, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Assim, a presente pesquisa visou a determinação de REE em amostras de CP de perfis de poços de petróleo da região do pré-sal brasileiro utilizando a técnica de ICP-MS. A quantificação de REE nos cascalhos de perfuração por ICP-MS foi realizada utilizando a digestão ácida assistida por micro-ondas para o preparo das amostras. A análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) foram empregadas para avaliar tendências e similaridades entre amostras em diferentes profundidades. A aplicabilidade da extração assistida por ultrassom como técnica alternativa a MW-AD foi avaliada com auxílio de ferramentas quimiométricas as quais desempenharam um papel importante tanto para a otimização dos parâmetros experimentais quanto na interpretação dos resultados. Além disso, a avaliação do risco ambiental associado aos REE presentes em CP foi realizada com base em índices que forneceram informações fundamentais para o tratamento/descarte adequado desse resíduo.

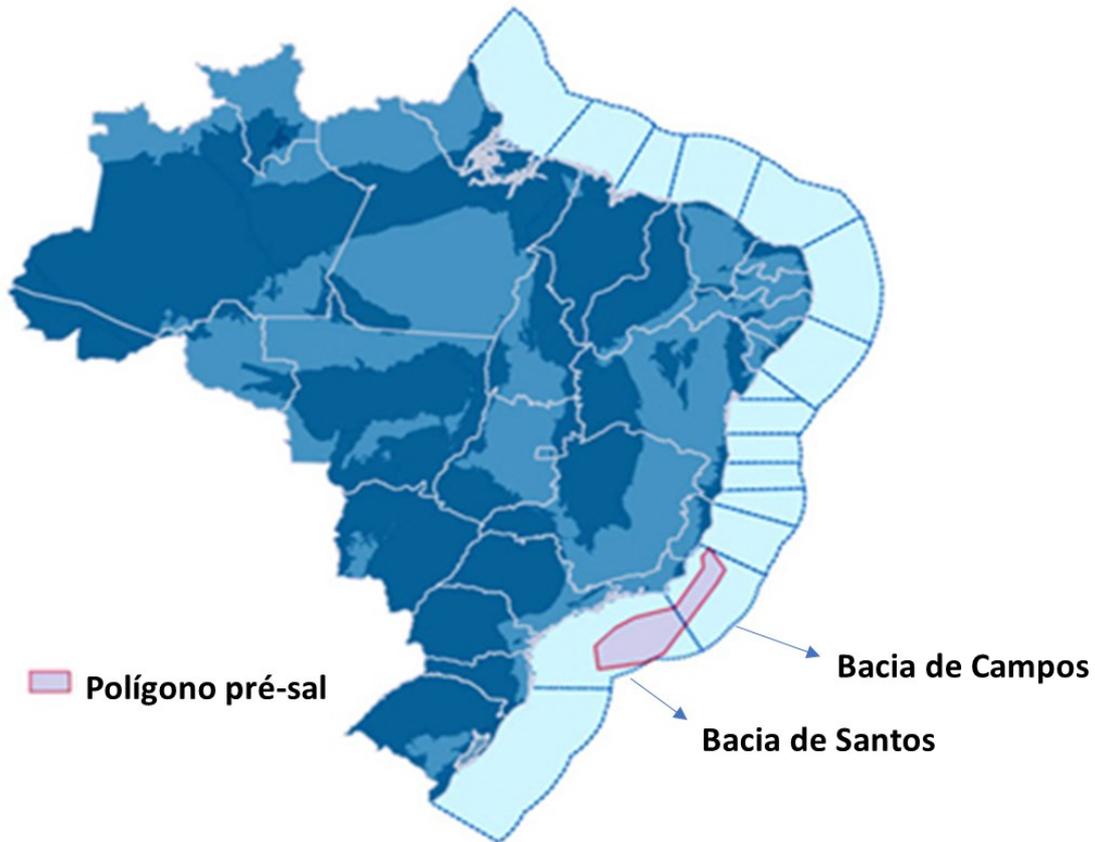
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS

Apesar de ser um recurso natural não renovável, o petróleo é a principal fonte energética utilizada pela sociedade contemporânea. Inicialmente, a extração de petróleo era realizada em poços *onshore* (em terra), mas no findar do século XIX, na costa marítima da Califórnia, Estados Unidos da América, começaram as primeiras explorações em poços *offshore* (no mar). A exploração *offshore* é atualmente de grande importância para produção mundial de petróleo e gás. (DE MORAIS; 2013; MOLISANI *et al.*, 2013; CORDES *et al.*, 2016).

A exploração de petróleo e gás em bacias petrolíferas marinhas na costa brasileira é uma atividade econômica, com grande impacto na economia e no meio ambiente. A descoberta da reserva de petróleo no pré-sal em 2006 está entre as mais importantes do mundo, posicionando o Brasil entre os países detentores das maiores reservas mundiais (DE SOUZA; SGARBI, 2019). A região do pré-sal compreende uma faixa que se estende do litoral sul do estado do Espírito Santo ao estado de Santa Catarina, com largura de até 200 km estendendo-se por cerca de 800 quilômetros da plataforma marítima brasileira, como mostrado na Figura 1.

Figura 1. Localização do polígono do pré-sal na costa brasileira



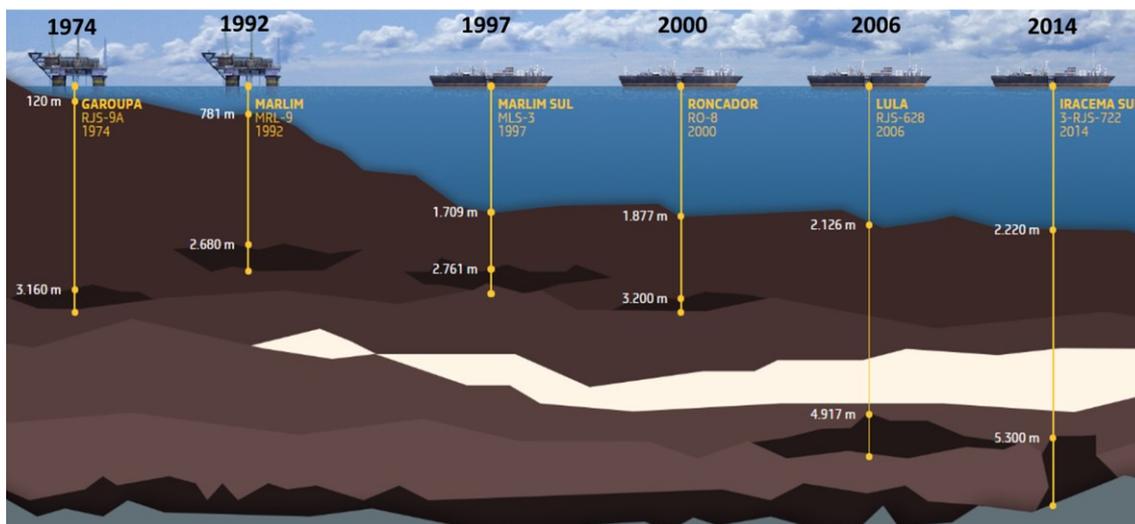
Fonte: Adaptado da ANP (2013)

A exploração de petróleo e gás no pré-sal gerou um enorme desafio por se localizar a 300 km da costa, com lâmina d'água atingindo 2200 m de profundidade e os reservatórios chegando a 5000 m abaixo do leito marinho, incluindo a camada de sal com aproximadamente 2000 m de espessura. (DE MORAIS, 2013; PETROBRAS, 2015).

No entanto, o avanço da tecnologia e do conhecimento geológico está permitindo a perfuração de poços profundos em regiões cada vez mais desafiadoras. Em 2021, a Petróleos do Brasil (PETROBRAS) perfurou no pré-sal o poço mais profundo do Brasil com aproximadamente 7.700 m e a camada de sal mais espessa perfurada até o presente ano, com aproximadamente 4.850 m (PETROBRAS, 2021a). A Figura 2 ilustra a evolução da indústria de óleo e gás na perfuração de poços na costa brasileira, desde as primeiras descobertas

em águas profundas, na Bacia de Campos, nos anos 70, até a exploração no pré-sal nos anos 2000 (PETROBRAS, 2015).

Figura 2. Evolução da indústria de óleo e gás na perfuração de poços na costa brasileira



Fonte: PETROBRAS (2015)

A Bacia de Santos (região indicada na Figura 1) constitui uma das principais bacias produtoras de petróleo do Brasil. Em 2019, os campos de Lula, Búzios e Sapinhoá, localizados na Bacia de Santos, representaram aproximadamente 51,5% da produção brasileira (ANP, 2019). Com a constante descoberta e entrada em operação de novos poços, a produção de petróleo e gás natural na região do pré-sal veem estabelecendo recordes de produção e, atualmente, é responsável por aproximadamente 74,10% do total da produção nacional (ANP, 2021).

Entretanto, em meio a todo esse avanço tecnológico, a etapa de exploração do petróleo é considerada a fase da produção mais impactante ao meio ambiente, principalmente devido à grande quantidade de resíduos gerados nessa fase (FOROUTAN *et al.*, 2018). A exploração, desenvolvimento e produção de petróleo e gás natural apresentam processos complexos, os quais são compostos por várias operações tecnológicas que podem causar perturbações físicas, químicas e biológicas no meio ambiente (ALVES E JUNIOR, 2021; KOVALEVA *et al.*, 2021; NEFF, 2005). Muitos estudos têm

mostrado os impactos ambientais relacionados ao descarte dos resíduos de perfuração em ambiente marinho (CUI *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022; REYNIER *et al.*, 2015).

A quantidade de resíduos de perfuração gerados em cada poço varia dependendo da profundidade e do diâmetro do poço, além das características geológicas da região perfurada, sendo os principais resíduos produzidos nesse processo o fluido e o cascalho de perfuração (CP) (ISMAIL, 2017; SANDOUK-LINCKE *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2023). O volume produzido desses resíduos anualmente pode ser elucidado analisando-se alguns dados. Em 2019, considerando apenas uma das empresas de exploração de petróleo e gás, a produção total de cascalhos e fluidos de perfuração, nos processos de exploração e produção, foi de 5 mil toneladas (PETROBRAS, 2019). Em 2021, essa empresa gerou 1,7 mil toneladas de cascalhos e fluidos de base aquosa e 13,5 mil toneladas de cascalhos e fluidos de base não aquosa (PETROBRAS, 2021b). Portanto, o gerenciamento desses resíduos representa um dos desafios enfrentados pela indústria de petróleo e gás, para evitar a poluição e o impacto causado aos seres humanos e ao meio ambiente.

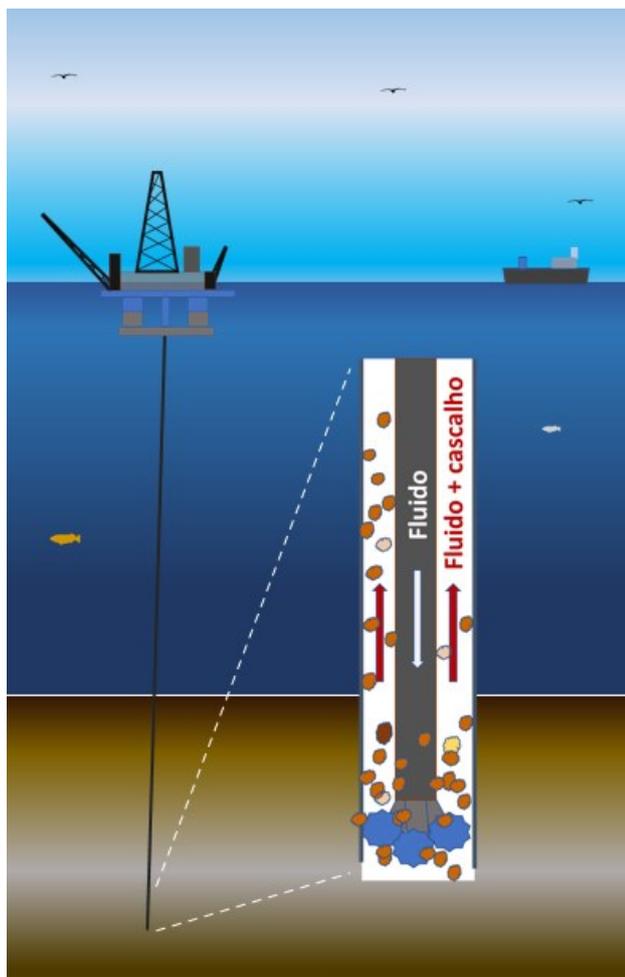
2.2. CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

O cascalho de perfuração é gerado em grande quantidade na perfuração dos poços e causa enorme preocupação ambiental pela concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas, com potencial grau de toxicidade (LEONARD; STEGEMANN, 2010). Esse resíduo é composto por fragmentos de rocha triturada pela broca durante a perfuração do poço, com tamanho variando desde partículas de ~0,002 mm (do tamanho de argila) até >30 mm (cascalho grosso), que são levados à superfície pelo fluido de perfuração (NJUGUNA *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2014).

A Figura 3 ilustra o processo de perfuração de um poço onde pode-se observar a condução do CP para a superfície pelo fluido de perfuração. Na superfície, o fluido de perfuração é separado dos cascalhos por processos de separação sólido-líquido, e o fluido retorna para o poço, reduzindo, assim, os custos da operação (ALVES; JUNIOR, 2021; FOROUTAN *et al.*, 2018; HU *et al.*,

2021). No entanto, no final do procedimento de separação, uma parte do fluido de perfuração ainda permanece aderida ao cascalho, contaminando-o (STUCKMAN *et al.*, 2019).

Figura 3. Representação esquemática do processo de perfuração de um poço para extração de petróleo/gás para extração de petróleo/gás



Fonte: A autora (2023)

As propriedades físicas e químicas dos CP variam de acordo com a localização de um poço de petróleo e a tecnologia de perfuração aplicada (KOVALEVA *et al.*, 2021). Durante a perfuração de um poço, diferentes formações geológicas são encontradas, gerando com isso fragmentos de rochas com características distintas, cuja composição, tamanho e textura se modificam de acordo com a profundidade e a composição mineralógica da rocha perfurada. Assim, a composição química dos CP reflete a geoquímica da formação rochosa

e a composição do fluido de perfuração utilizado (KADYROV *et al.*, 2022; PETRI JR *et al.*, 2017).

Além de conduzir os cascalhos do poço para a superfície, o fluido desempenha outras funções relevantes no processo de perfuração como o resfriamento da broca, a lubrificação da coluna e a estabilização da coluna de perfuração. Esse fluido tem sido composto por uma mistura de líquidos, sólidos e produtos químicos e pode ser classificado em: fluido de base aquosa, oleosa e sintético (DE MORAIS, 2013). Entretanto, aditivos como barita, polímeros, sais inorgânicos, entre outros, são adicionados ao fluido de perfuração para ajustar suas propriedades como densidade, viscosidade e reatividade, conforme desejado (PETRI JR *et al.*, 2017; PISZCZ-KARAS *et al.*, 2016; STUCKMAN *et al.*, 2019).

Os fluidos de base aquosa possuem baixo impacto ambiental, baixo custo e são constituídos por água misturada com argila, barita e outros aditivos. Já os fluidos de perfuração de base oleosa são considerados os mais prejudiciais ao meio ambiente, devido a presença de diesel/óleo mineral e baixa degradabilidade. Porém, os fluidos de base oleosa apresentam características mais adequadas para uso nas perfurações mais complexas.

Os fluidos sintéticos, por sua vez, combinam as vantagens dos fluidos base oleosa e aquosa apresentando alto desempenho, baixa toxicidade e maior biodegradabilidade, porém apresentam alto custo. A base dos fluidos sintéticos é constituída por compostos orgânicos sintetizados não possuindo, portanto, os componentes tóxicos encontrados em óleos refinados, como compostos aromáticos (JWSL, 2009; KOGBARA *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018b). Os fluidos internos à base de olefinas (IOBFs), são, atualmente, os fluidos de perfuração sintéticos mais empregados. IOBF são extensivamente utilizados na perfuração *offshore*, principalmente, por causa de sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (USEPA, 2000; VISSER *et al.*, 2004).

Assim, o aumento da geração e descarte de cascalhos de perfuração impregnado com IOBF é esperado com o aumento da produção mundial de petróleo e gás, visto que os combustíveis fósseis estão previstos para permanecer na matriz energética mundial pelos próximos 10 a 20 anos (IEA, 2019).

Infelizmente, a expansão da exploração de petróleo e gás nem sempre foi acompanhada por uma legislação que reflete as práticas de conservação ambiental. Apesar das regulamentações mais restritivas, o destino mais comum para os CP é o descarte em alto mar com regulamentação variável em todo o mundo (DE ALMEIDA *et al.*, 2017; BALL, 2012; LIU *et al.* 2022).

Na Europa, a Diretiva Europeia de Resíduos (*European Waste Directive*) considera os cascalhos e fluidos de perfuração de base oleosa como resíduos perigosos (FRASER, 2009). A Comissão Oslo/Paris (OSPAR) proíbe o descarte no mar de CP contendo mais de 1% em massa de fluido de base oleosa (OSPAR COMMISSION, 2000). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US EPA) estabelece que o conteúdo orgânico dos CP produzidos *offshore* não deve ultrapassar 6,9% em massa (SANTOS, 2018a).

No Brasil, a Instrução Normativa nº 1, de 2 de janeiro de 2018, estabelece que o descarte dos CP no mar só é permitido se atender critérios, como biodegradabilidade e teor de base orgânica aderida no cascalho, inferior ao estabelecido pela lei. O teor de base orgânica não deve exceder o limite de 6,9% para n-parafinas, olefinas e fluidos a base de óleo mineral tratados ou de 9,4% para ésteres, éteres e acetais (BRASIL, 2018).

Assim, com milhares de toneladas de CP sendo produzidos, torna-se crítico e indispensável o monitoramento da composição química para um correto tratamento/descarte desse resíduo, além de possibilitar uma contribuição para uma revisão da legislação e também uma avaliação da exploração desse resíduo como uma possível fonte de elementos de interesse econômico.

2.3. ELEMENTOS TERRAS RARAS

As rochas e minerais são fontes de diversos elementos químicos, e, entre eles, encontram-se os REE. Estes metais compreendem os 15 lantanídeos e, juntamente, o ítrio (Y) e escândio (Sc) são incluídos neste grupo por apresentarem propriedades químicas semelhantes. Os REE são comumente agrupados em dois grupos: os elementos químicos leves (LREE) que compreende lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm) e samário (Sm), e os elementos pesados (HREE) compreendendo o

európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (PEREIRA *et al.*, 2019; ABDELNOUR *et al.*, 2019).

Os LREE são mais abundantes na crosta terrestre do que os HREE. Os elementos terras raras mais abundantes podem ser encontrados na crosta terrestre em concentrações semelhantes a outros elementos químicos, como níquel (Ni), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), estanho (Sn) e tungstênio (W). Por exemplo, Ce, o elemento químico mais comum da classificação, apresenta abundância superior ao chumbo. Por outro lado, o Lu, um dos elementos terras raras menos comum e, ainda assim, possui uma concentração na crosta terrestre de cerca de 200 vezes maior que a de ouro (VONCKEN, 2016; SWAIN *et al.*, 2019).

Os REE podem ser encontrados em mais de 250 compostos minerais, entretanto, a maioria apresenta baixos teores (JORDENS *et al.*, 2013). Os minerais monazita, bastnasita e xenotímio são algumas das fontes mais expressivas de REE sendo que alguns minerais podem incorporar, preferencialmente determinados REE dependendo da química dos cristais. A monazita e a bastnasita, por exemplo, apresentam quantidades maiores de LREE enquanto o xenotímio contém principalmente HREE (JAIRETH *et al.*, 2014; VONCKEN, 2016).

Estes metais possuem grande valor econômico devido a sua ampla aplicação em diversas indústrias, principalmente a de alta tecnologia devido às suas excelentes propriedades ópticas e magnéticas (BALARAM, 2019; KLINGER, 2018; SQUADRONE *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019). As suas aplicações vão desde produtos da vida cotidiana, como baterias e capacitores que são amplamente utilizados em aparelhos eletrônicos, até produtos sofisticados como satélites de comunicação, radares e estruturas de aeronaves.

Assim, na busca por um futuro mais sustentável neste século XXI, os elementos terras raras são considerados cruciais por serem fundamentais na elaboração de produtos ecologicamente amigáveis. Por exemplo, as tecnologias atualmente existentes para os carros híbridos e energia eólica dependem diretamente dos elementos disprósio e neodímio (GANJALI *et al.*, 2016; SWAIN *et al.*, 2019).

Entretanto, existe uma dificuldade na exploração de REE pelo fato desses elementos serem encontrados, geralmente, juntos na natureza e em minerais cujas concentrações não são economicamente viáveis para exploração (JORDENS, 2013). Assim, para atender a grande demanda por esses elementos, pesquisas vêm sendo desenvolvidas na exploração de REE de fontes secundárias (SWAIN *et al.*, 2019; JOWITT *et al.*, 2018; LOY *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017). A exploração de REE em resíduos não apenas contribui para atender a demanda destes elementos pela indústria como também evita uma possível contaminação no meio ambiente.

A determinação das concentrações de REE em amostras de interesse ambiental é importante para avaliar tanto o risco ambiental quanto seu efeito a saúde humana (BISPO *et al.* 2021; GWENZI *et al.* 2018). Informações sobre esses elementos em materiais geológicos são importantes para os processos de exploração e para o monitoramento no meio ambiente, e são considerados essenciais em estudos geoquímicos, bioquímicos e ambientais (BALARAM, 2019). Ademais, os REE estão surgindo como contaminantes de preocupação emergente devido a sua crescente demanda industrial e, conseqüentemente, o aumento do aporte antropogênico destes elementos. Estudos mostram que a exposição prolongada, mesmo a baixas concentrações de REE, pode ser prejudicial à saúde, afetando o sistema respiratório, nervoso, digestivo, entre outros (ZUMA *et al.*, 2022). Assim, devido à similaridade entre os REE e, geralmente, a baixa concentração desses elementos em amostras geológicas, técnicas analíticas sensíveis, com boa precisão e exatidão são necessárias para a determinação de REE (PINTO *et al.*, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011; ZUMA *et al.*, 2022).

2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

Entre as técnicas analíticas existentes, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a análise por ativação neutrônica (NAA) e a fluorescência de raios-X (XRF) são as técnicas mais utilizadas para a determinação de REE (GANJALI *et al.*, 2016; ZAWISZA *et al.*, 2011). A técnica de ICP-MS destaca-se pela capacidade de análise

multielementar sequencial rápida, alta sensibilidade e ampla faixa linear, destacando-se entre as técnicas empregadas para determinação de REE (PINTO *et al.*, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011; ZUMA *et al.*, 2022).

Na ICP-MS, diferentes sistemas de introdução de amostras podem ser utilizados, contudo, a maneira mais comum de introduzir amostras no ICP-MS é por meio da nebulização pneumática de amostras líquidas. Neste sistema, a solução é aspirada e introduzida através de um nebulizador onde um fino aerossol é formado pela ação de um gás (normalmente o argônio). As gotículas menores são selecionadas na câmara de nebulização e transportadas para o plasma, enquanto as gotas maiores são descartadas. Na alta temperatura do plasma, o aerossol é seco e volatilizado e, na sequência, ocorre a atomização e ionização dos átomos do analito, predominantemente, como íons monovalentes positivos. Esses íons são amostrados e direcionados através de uma interface para o espectrômetro de massa. Como a partir da interface o instrumento é mantido sob vácuo, os íons são extraídos por diferença de pressão. No analisador de massa, os íons de interesse são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) pela aplicação de campos elétricos. Esses campos modificam as trajetórias dos íons permitindo que apenas uma determinada razão massa/carga passe livremente pelo quadrupolo, sendo direcionado para o detector, onde é gerado um sinal elétrico proporcional à quantidade dos íons que alcançam o detector (THOMAS *et al.*, 2008; AMMANN *et al.*, 2007; SNEDDON *et al.*, 2008).

A ocorrência de interferências espectrais do tipo isobáricas monoatômicas e poliatômicas para vários elementos é uma das principais dificuldades encontradas em análises utilizando ICP-MS. Na análise de REE por ICP-MS, as interferências isobáricas dos REE constituem uma das principais limitações, principalmente, relacionadas a bário e aos LREE. Espectrômetros de alta resolução (HR-ICP-MS), que se baseiam na separação eletrônica e magnética dos íons, ou equipados com célula de colisão e reação (ICP-DRC-MS) que considera a introdução de gás He para colisão ou NH_3 para reação com isótopos interferentes antes do analisador de massas, são algumas das alternativas utilizadas para contornar esse problema. No entanto, devido ao alto custo desses equipamentos, alternativas para minimizar essa interferência, como a aplicação

de equações de correção são muito empregadas (BARRAT *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2022; TROMMETTER *et al.*, 2020; ZAWISZA *et al.*, 2011). Em rotinas de análise química, o ICP-MS é aplicado em diversas áreas como química ambiental, indústrias, ciência forense e arqueologia (HE *et al.*, 2017; D'ILIO *et al.*, 2011).

A técnica de ICP-MS é amplamente empregada para a determinação de REE em amostras geológicas, como ilustrado na Tabela 1. Observa-se que diferentes estratégias são adotadas na etapa de preparo de amostras para contornar as dificuldades relacionadas às amostras geológicas, assim como a eficiência da técnica de ICP-MS para a determinação de REE. Zhang e colaboradores (2021), otimizaram o procedimento de digestão empregando NH_4HF_2 para determinação de REE utilizando um equipamento de ICP-MS equipado com sistema de reação octopolar. Para suprimir a formação de fluoretos insolúveis, os pesquisadores avaliaram algumas estratégias e concluíram que a inclusão de uma etapa adicional de aquecimento em micro-ondas foi a mais eficiente. Slukovskii e colaboradores (2022) utilizaram a técnica de ICP-MS para avaliar o fracionamento químico de REE em amostras de sedimento de lago, obtendo limites de detecção (LoD) considerados adequados para a metodologia proposta ($0,001 - 0,020 \text{ mg kg}^{-1}$). Portanto, a técnica de ICP-MS apresenta grande aplicabilidade para determinação de REE. Entretanto, em se tratando de amostras geológicas, as etapas de preparo de amostras são requeridas e, em muitos casos, ainda são um dos grandes desafios para a realização da análise química.

Tabela 1. Aplicação da técnica de ICP-MS para determinação de REE em amostras geológicas.

Amostra	Preparo da amostra	Técnica	Referência
CRM de rochas	Digestão (NH ₄ HF ₂) + micro-ondas	ICP-MS*	Zhang <i>et al.</i> , 2021
Granito	Extração sequencial BCR	ICP-MS	Tohar e Yunus, 2020
Bauxita	-	LA-ICP-MS	Zhu, <i>et al.</i> , 2019
Rochas carbonáceas	Extração assistida por ultrassom	ICP-MS**	Diehl <i>et al.</i> , 2018
CRM de rochas	Digestão (HF e HNO ₃) + tratamento com HNO ₃ , HClO ₄ e H ₃ BO ₃	HR-ICP-MS	Okina <i>et al.</i> , 2018
Meteoritos e CRM de rocha	Digestão assistida por micro-ondas / chapa de aquecimento (HF, HNO ₃ e HClO ₄)	ICP-MS	Ebihara <i>et al.</i> , 2020
CRMs de sedimentos de rio, estuariano e marinho	Digestão (HF, HNO ₃ e água régia)	ICP-MS*	Trommetter <i>et al.</i> , 2020
Sedimento pelágico	Digestão (HNO ₃ , HF, HClO ₄ e água régia)	ICP-MS**	Zawadzki <i>et al.</i> , 2020
Rochas compostas principalmente por bastnasita	Digestão HF + HNO ₃ / biolixiviação	ICP-MS**	Zhang <i>et al.</i> , 2018
Sedimentos de lago	Digestão (HClO ₄ , HF, HNO ₃ , HCl e H ₃ BO ₃)	ICP-MS	Slukovskii <i>et al.</i> , 2022
Sedimentos de rio	Digestão HF e HNO ₃	HR-ICP-MS	Kumar <i>et al.</i> , 2019
Itaberito silicoso	Pérola fundidas (Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂)	LA-ICP-MS	Sousa <i>et al.</i> , 2020
Sedimento de mar profundo	Digestão (HNO ₃ , HF, HClO ₄)	LA-ICP-MS	Liao <i>et al.</i> , 2022

*Equipado com sistema de reação octopolar / **Equipado com célula de reação dinâmica

Fonte: A autora (2023)

2.5. PREPARO DE AMOSTRA

Como mencionado, a análise por ICP-MS é convencionalmente realizada através da introdução da amostra na forma líquida, salvo as possibilidades de acoplamento da técnica com outras técnicas de introdução de amostras voltadas para análise direta de sólidos. Portanto, quando se trata da análise de amostras sólidas considerando instrumentos com sistema de introdução de amostras líquidas, geralmente por nebulização, o preparo de amostra é necessário para tornar a amostra compatível com o sistema de introdução no instrumento. Essa etapa de preparo das amostras é crucial do processo analítico, principalmente em amostras de difícil decomposição como as geológicas. Os materiais geológicos são de difícil decomposição devido à presença de minerais resistentes a tratamento com ácidos em temperatura e pressão ambiente, sendo necessário o uso de condições drásticas o que torna essa etapa complicada e demorada. (BALARAM; SUBRAMANYAM, 2022; PINTO *et al.*, 2012).

A digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) é uma das técnicas amplamente utilizadas para decomposição de amostras em diversas matrizes, pois oferece vantagens como a alta eficiência de digestão do material e frequência analítica. Contudo, entre as principais limitações associadas a esta técnica está a necessidade da utilização de equipamento específico de alto custo (BALARAM; SUBRAMANYAM, 2022; SILVA *et al.*, 2022). A MW-AD é uma das técnicas mais utilizadas para o preparo de amostra para determinação de REE (ZAWISZA, *et al.*, 2011; ZUMA *et al.*, 2022). A utilização de ácidos concentrados de alta pureza, como HNO_3 , HCl , e HF , são necessários para decompor as amostras, além da adição de H_2O_2 (SILVA *et al.*, 2022). A complexidade dos materiais geológicos, principalmente amostras de rochas, requerem o uso de HF na maioria dos procedimentos de digestão por MW-AD devido à sua capacidade de dissolver os silicatos. No entanto, a utilização de HF pode levar a precipitação de REE como fluoretos, tornando necessário uma etapa adicional para solubilizar esses precipitados (BALARAM; SUBRAMANYAM, 2022; SILVA *et al.*, 2014). A adição de H_3BO_3 após a digestão das amostras com ácidos é, geralmente, utilizada para contornar esse problema. Porém, essa etapa adicional

torna o preparo de amostras por MW-AD demorada, dificultando as análises de rotina (BALARAM; SUBRAMANYAM, 2022; PINTO *et al.*, 2012).

Assim, pesquisas em busca de metodologias que utilizam um preparo mínimo de amostras e que reduzam os riscos de contaminação, perdas de analito com um processo simples e sustentável são cada vez mais abordadas. A extração assistida por ultrassom (UAE) vem aumentando nos últimos anos porque, além das vantagens inerentes à técnica, ela está conexa com os princípios da Química Verde, contribuindo para o desenvolvimento de métodos com procedimentos de preparo de amostras mais sustentáveis (CHEMAT *et al.*, 2017; GAMELA *et al.*, 2019; ZUMA *et al.*, 2022). A UAE apresenta vantagens para o pré-tratamento de amostra em matrizes sólidas, tais como: uso de condições brandas de temperatura e pressão, baixo custo operacional, utilização de ácidos diluídos, além de ser uma técnica simples e versátil. Na UAE, a irradiação ultrassônica promove a formação de microbolhas de cavitação. Essas microbolhas crescem e entram em colapso gerando zonas pontuais de alta temperatura e pressão. Os microjatos gerados nesses colapsos favorecem o contato entre o sólido e a solução extratora aumentando a eficiência de extração (DIEHL *et al.*, 2018; KORN *et al.*, 2008). A UAE é amplamente aplicada em diversas áreas devido à sua eficácia na extração de muitos elementos e compostos em diferentes tipos de amostras. No entanto, apesar de crescentes pesquisas relacionadas à utilização da UAE no preparo de amostras, dados relacionados a extração de REE por UAE em amostras geológicas para determinação por ICP-MS ainda são limitados. Gatiboni e colaboradores (2019) e Diehl e colaboradores (2018) propuseram métodos para extração de REE em rochas carbonáceas utilizando a UAE e ICP-MS. Os pesquisadores avaliaram a eficiência de extração de REE utilizando diferentes sistemas de ultrassom (banho de ultrassom, *cup horn* e sonda) e ácidos diluídos (3% v/v e 3% v/v HNO₃ + 2% v/v HCl, respectivamente) como solução extratora. Os pesquisadores concluíram que a UAE pode ser considerada uma técnica alternativa eficiente para extração de REE em rochas carbonáceas, com a sonda de ultrassom apresentando maior eficácia para extração de REE.

No entanto, assim como as demais técnicas, diversas variáveis podem afetar o processo de extração, entre as quais o tipo e a concentração da solução

extratora, temperatura, frequência e amplitude do ultrassom. A obtenção de medidas precisas e exatas está relacionada com uma correta avaliação/otimização dos parâmetros que possam influenciar nos resultados analíticos. Neste contexto, as ferramentas quimiométricas desempenham um papel fundamental, tanto na etapa de planejamento dos experimentos quanto na interpretação dos resultados da otimização de métodos analíticos e a análise multivariada de dados, respectivamente.

2.6. FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

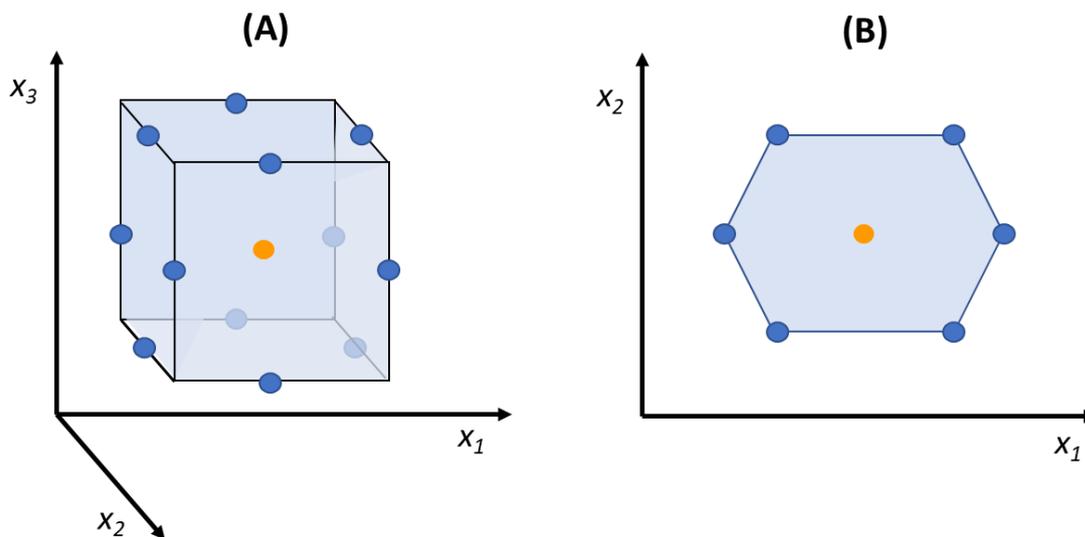
A otimização univariada tem como principal limitação o fato de não avaliar o efeito da interação entre as variáveis a serem otimizadas (fatores) e, assim, pode levar a uma condição ótima não condizente com a realidade. Desta forma, a otimização multivariada se destaca por ser uma ferramenta que permite a avaliação simultânea de vários fatores, a significância estatística de cada um, assim como a interação entre eles.

A otimização multivariada se inicia geralmente com planejamentos fatoriais completos ou fracionários, analisando os fatores em dois níveis, 2^k , (k é o número de fatores). Esses planejamentos permitem estimar a significância dos fatores em estudo e suas interações sobre a resposta escolhida. A adição de pontos centrais no planejamento fatorial possibilita avaliar informações importantes como o erro experimental e a existência de uma curvatura significativa, que reflete na observância de um domínio sobre os níveis escolhidos para avaliação. Após verificar os fatores significativos, metodologias de superfície de resposta (MSR) são amplamente utilizadas para se obter as condições ideais para uma máxima resposta. As MSR são modelos matemáticos empíricos que descrevem a relação entre as variáveis possibilitando avaliar graficamente o comportamento na região estudada e encontrar a região de melhor resposta.

Para elucidar essas metodologias, pode-se citar os planejamentos Doehlert e Box-Behnken (Figura 4), ambos muito difundidos e que analisam os fatores em mais de dois níveis, sendo empregados para otimização de vários

sistemas (FERREIRA *et al.*, 2007a; ZOLGHARNEIN *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2007b). O planejamento Box-Behnken é esférico e consiste no ponto central e nos pontos médios das arestas de um cubo com pontos experimentais distribuídos de forma equidistantes do ponto central. O Box-Behnken é amplamente utilizado para avaliação das variáveis em três níveis (Figura 4A), sendo possível estudar três ou mais variáveis. A matriz Doehlert, diferentemente da matriz Box-Behnken, apresenta os pontos experimentais localizados nos vértices das figuras geométricas resultantes de um simplex regular, além do ponto localizado na parte central da matriz. O Doehlert apresenta a forma de um hexágono para duas variáveis, esférico para três variáveis e hiperesférico para mais de três variáveis. A matriz Doehlert apresenta como característica variáveis com números diferentes de níveis. Dessa forma, é possível avaliar a variável mais significativa sobre a resposta em um número maior de níveis. A Figura 4B apresenta uma matriz Doehlert para duas variáveis em que o número de níveis para variáveis corresponde a 3 e 7 (BEZERRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2007b).

Figura 4. Esquema do arranjo espacial dos pontos experimentais dos planejamentos (A) Box-Behnken e (B) Doehlert



Fonte: Adaptado de Riswanto (2019)

Além do planejamento de experimentos, a análise multivariada de dados também é muito útil na interpretação dos dados analíticos. A análise de

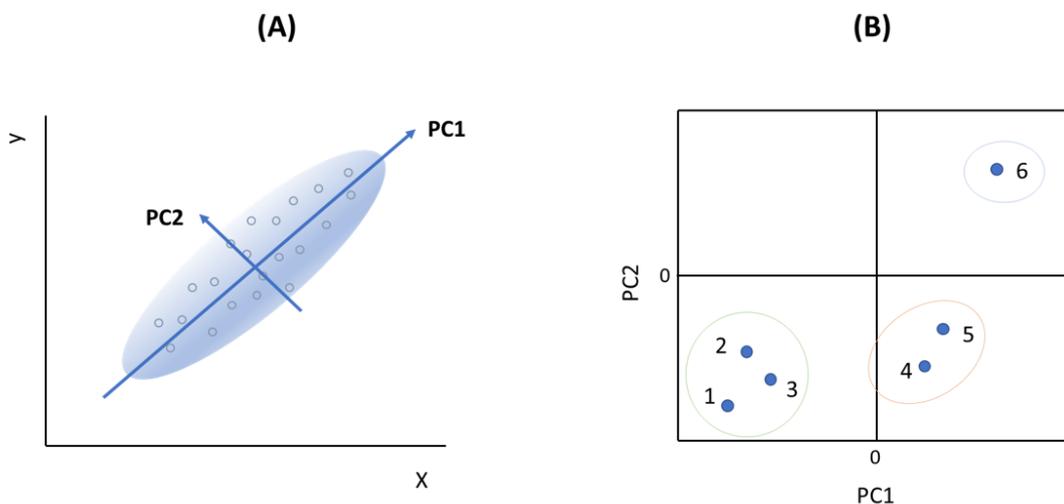
componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de dados (HCA) são ferramentas quimiométricas que possibilitam avaliar grandes volumes de dados, verificando similaridades e identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas das informações originais (MILLER; MILLER, 2010).

Aplicando a PCA, a grande quantidade de dados a serem analisados são projetados num espaço de dimensão menor do que o espaço inicial, com uma perda mínima de informação. Essa redução na dimensionalidade é feita a partir de combinações lineares das variáveis originais, gerando assim um número pequeno de componentes, chamadas de componentes principais (PC) (MILLER; MILLER, 2010).

A primeira componente principal (PC1) é projetada na direção em que apresenta a maior variância dos dados ao longo desse eixo, conforme demonstrado na Figura 5A. A segunda componente principal (PC2), no entanto, é projetada ortogonalmente a PC1 e descreve a maior variação dos dados restantes. As demais componentes principais são obtidas da mesma maneira, ortogonais em relação as duas primeiras componentes, mas apresentam uma variância menor dos dados (BEEBE *et al.*, 1998; MILLER; MILLER, 2010).

A Figura 5B ilustra a visualização gráfica do agrupamento dos resultados analisados por PCA. Neste exemplo, observa-se o agrupamento das amostras conforme as suas similaridades. As amostras 1, 2 e 3 formam um grupo, portanto apresentam maior similaridade entre si, enquanto as amostras 4 e 5 se separam em outro aglomerado. A amostra 6 apresenta características distintas, separando-se das demais amostras.

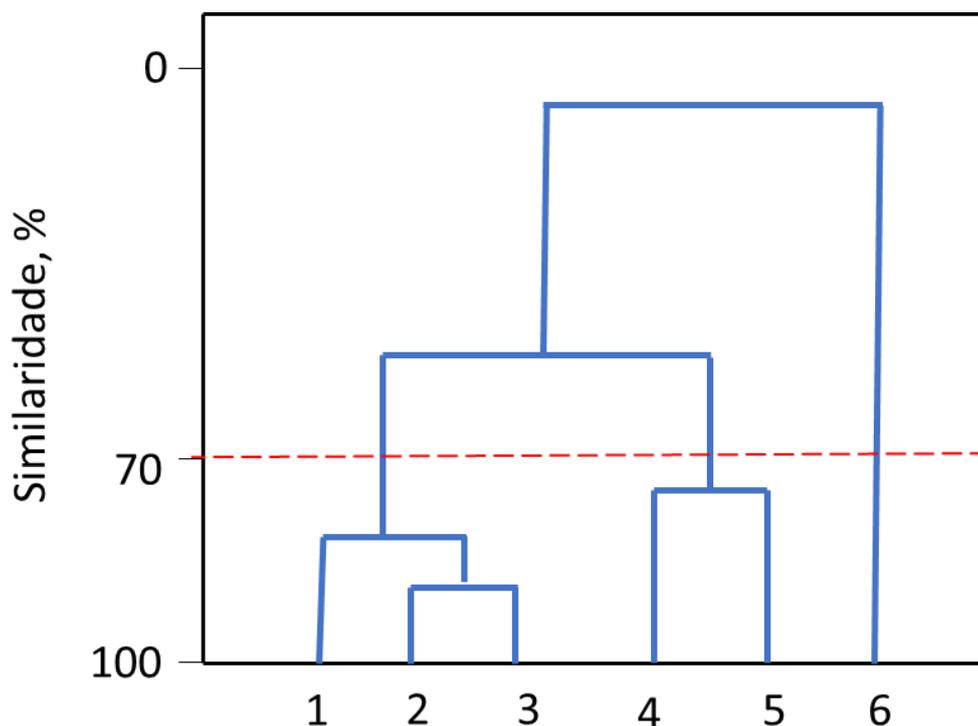
Figura 5. (A): Ilustração da formação das primeiras componentes principais (PC1 e PC2); (B): representação gráfica da primeira componente principal (PC1) versus segunda componente principal (PC2)



Fonte: Adaptado de Miller e Miller (2010)

Além da PCA, a análise de agrupamento hierárquico (HCA) também possibilita a análise de uma quantidade grande de dados possibilitando a análise discriminatória das amostras. Na HCA, a similaridade entre as amostras é avaliada examinando a distância entre elas. São essas distâncias que definem se as amostras são similares ou diferentes, mostrando se há a formação de grupos entre as amostras ou se uma determinada amostra apresenta um comportamento distinto. Assim, considerando os dados ilustrados na Figura 5B, as informações de uma HCA podem ser também representadas na forma de um gráfico bidimensional denominado dendrograma que facilita a interpretação dos resultados (Figura 6) (BEEBE *et al.*, 1998; MILLER; MILLER, 2010).

Figura 6. Ilustração de um dendrograma obtido por HCA



Fonte: Adaptado de Miller e Miller (2010)

Analisando o dendrograma, observa-se a formação de grupos entre as amostras. Com um nível de similaridade de 70%, três grupos são formados: sendo o primeiro formado pelas amostras 1, 2 e 3, o segundo formado pelas amostras 4 e 5 e, novamente, observa-se a amostra 6 separada das demais, apresentando pouca semelhança. Outra informação interessante fornecida pela HCA é a avaliação das variáveis que são responsáveis pela similaridade ou diferença entre as amostras.

Desta forma, diante da importância do tema abordado e tendo em vista a escassez de dados na literatura com relação à caracterização inorgânica do CP, provenientes de diferentes profundidades na extração de petróleo no polígono do pré sal brasileiro, torna-se imprescindível a avaliação de REE nesse resíduo, tanto para avaliação do risco ambiental proporcionado por esses elementos quanto para auxiliar na busca por novas fontes destes elementos, contribuindo, desta forma, para um desenvolvimento sustentável.

2.7. AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DE REE EM CASCALHOS DE PERFURAÇÃO

Uma das principais preocupações ambientais refere-se à biodisponibilidade dos REE no ambiente devido ao possível deslocamento do equilíbrio do ciclo biogeoquímico dessas espécies causado pelo enriquecimento antropogênico (RAO *et al.*, 2010). Informações sobre a potencial mobilidade e biodisponibilidade das espécies são comumente obtidas por meio do fracionamento das espécies empregando procedimentos de extração sequencial (MITTERMÜLLER, *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2021; TOLLER *et al.*, 2022). Esses procedimentos consistem na extração de elementos em diferentes frações aplicando uma sequência de extração com extratores de força crescente que simulam condições ambientais relevantes. As frações apresentam grau diferentes de biodisponibilidade e fornecem informações mais detalhadas sobre a disponibilidade das espécies nas diferentes fases geoquímicas (MITTERMÜLLER, *et al.*, 2016; RAO *et al.*, 2010).

Existem diferentes procedimentos de extração sequencial que se diferenciam principalmente em relação as soluções extratoras e ao número de frações. A extração sequencial proposta pela *Community Bureau of Reference* (BCR) é um dos procedimentos mais utilizados para avaliar a disponibilidade das espécies e apresenta vantagens em relação aos demais procedimentos como a rapidez e reprodutibilidade (LU; KANG, 2018; PARK *et al.*, 2021; TOLLER *et al.*, 2022). O procedimento BCR consiste em quatro frações: solúvel/permutável (fração 1), redutível (fração 2), oxidável (fração 3) e residual (fração 4) (PARK *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021). A fração 1 apresenta os elementos mais biodisponíveis. Nessa fração são extraídos os elementos solúveis em água, ligados a carbonatos e os permutáveis. Na fração 2 são extraídos os elementos associados a óxidos de ferro e manganês que são instáveis sob condições redutoras enquanto na fração 3 os elementos ligados a matéria orgânica e sulfetos são extraídos pela simulação de um ambiente oxidante. A fração 4 contém as espécies que estão fortemente ligadas às estruturas cristalinas e, portanto, são consideradas indisponíveis. As espécies presentes nessa fração residual representam um risco ambiental muito baixo em comparação com os

elementos mais biodisponíveis presentes nas frações solúveis. (EREN *et al.*, 2021; KUMKRONG *et al.*, 2021; MITTERMÜLLER *et al.*, 2016; TOLLER *et al.*, 2022).

Assim, as informações fornecidas pelas extrações sequenciais são importantes para avaliar a biodisponibilidade das espécies e o risco ambiental associado. Na literatura estão disponíveis índices como o código de avaliação de risco (RAC), fator de risco ecológico potencial (E_r^i) e índice de risco ecológico potencial (RI), que auxiliam na avaliação do nível de contaminação e risco ambiental em diferentes ambientes. O RAC é um índice amplamente utilizado para avaliar o risco relacionado a mobilidade das espécies. Esse índice considera a fração com os elementos permutáveis e associados a carbonatos (fração 1 do procedimento BCR) em que os elementos estão fracamente ligados na fase sólida e, assim, apresentam um maior risco ambiental (NEMATİ *et al.*, 2011; NKINAHAMIRA *et al.*, 2019). O E_r^i é utilizado para avaliar o grau de poluição dos metais e considera, além dos valores de background, o fator de toxicidade de cada elemento (CHEN *et al.*, 2020). O índice RI, por sua vez, considera a soma do E_r^i de cada elemento, permitindo avaliar o risco resultante da exposição a múltiplos elementos (CHEN *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2022). A classificação de risco para os índices RAC, E_r^i e RI estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos índices código de avaliação de risco (RAC), fator de risco ecológico potencial (E_r^i) e índice de risco ecológico potencial (RI)

Índice	Valores	Nível de risco
RAC	< 1	Sem risco
	1 – 10	baixo
	11 – 30	médio
	31 – 50	alto
	> 50	altíssimo
E_r^i	< 20	Baixo
	20 - 40	Médio
	40 - 80	elevado
	80 - 160	alto
	≥ 160	Muito alto
RI	< 110	Baixo
	110 - 220	Médio
	220 - 440	elevado
	≥ 440	alto

Fonte: A autora (2023)

Embora estudos sobre o fracionamento químico e avaliação de risco ambiental de metais em diferentes matrizes sejam amplamente explorados na literatura (EREN *et al.*, 2021; KUMKRONG *et al.*, 2021, LIU *et al.*, 2021; PIGNOTTI *et al.*, 2018,), estudos relacionados aos REE são ainda escassos (MIHAJLOVIC *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2021).

Assim, analisando o crescente aumento da produção de petróleo *offshore* e a quantidade de CP gerada, a investigação do fracionamento químico e avaliação de risco ambiental de REE em cascalhos de perfuração é de grande importância.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estabelecer estratégias analíticas para quantificação e avaliação de risco ambiental de elementos terras raras em cascalho de perfuração de poços de petróleo do polígono do pré-sal brasileiro, utilizando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ferramentas quimiométricas.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar a concentração de REE em cascalho de perfuração de diferentes campos de perfuração do pré-sal brasileiro, utilizando ICP-MS após digestão ácida assistida por micro-ondas;
- Avaliar a distribuição de REE em função da profundidade, por meio da análise multivariada de dados, aplicando PCA e HCA;
- Desenvolver metodologia para determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS, utilizando a extração assistida por ultrassom e planejamentos de experimento para otimização da metodologia;
- Avaliar o fracionamento químico de REE em cascalhos de perfuração, aplicando o procedimento de extração sequencial BCR;
- Estimar o risco ambiental dos REE por meio do código de avaliação de risco (RAC), fator de risco ecológico potencial (E_r^i) e índice de risco ecológico potencial (RI).

4. EXPERIMENTAL

4.1. INSTRUMENTAÇÃO

A digestão das amostras foi realizada em forno micro-ondas com frasco de politetrafluoroetileno (Milestone, MLS 1200 Mega Sorisole, Itália). Para os procedimentos de extração foi utilizado balança analítica (modelo ATX224, Shimadzu, Brasil) e centrífuga (modelo Q222TM216, Quimis, Brasil). Para a extração assistida por ultrassom foi utilizado um banho ultrassônico (modelo 30LTS, Thornton, Brasil) e, para a extração sequencial, um agitador (modelo NT 712, Nova Técnica, Brasil).

As determinações de REE foram realizadas empregando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo Elan 6000, Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) com gás argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) para geração do plasma e para sistema de introdução da amostra. Os parâmetros operacionais do espectrômetro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Potência RF	1100 W
Fluxo gás nebulizador	1,1 L min ⁻¹
Voltagem das lentes	9,5 V
<i>Dwell time</i>	50 ms
Sweeps/Reading	40
Nebulizador/	Pneumático de fluxo cruzado/
Câmara de nebulização	Duplo passo
Cones amostrador e skimmer	Pt
Isótopos estáveis	La ^{138.906} , Ce ^{139.905} , Eu ^{152.929} , Gd ^{157.924} , Tb ^{158.925} , Dy ^{163.929} , Ho ^{164.93} , Er ^{165.93} , Tm ^{168.934} , Yb ^{173.939} , Lu ^{174.941} , Sm ^{151.92} , Pr ^{140.907} , Nd ^{141.908} , Rh ^{102.905} ,

Fonte: A autora (2023)

A determinação da composição química principal dos cascalhos de perfuração (CP) de poços de petróleo foi determinada em um espectrômetro de

fluorescência de raio-X de energia dispersiva, equipado com tubo de Paládio e detector de Si-Li (modelo S2 Ranger, Bruker, Germany).

Os teores de carbono total (COT) e carbono orgânico total (CIT) foram determinados em um analisador elementar CHNS/O (modelo 2400 Séries II, PerkinElmer, EUA). Para a análise mineralógica foi utilizado um espectrômetro de difração de raio-X (modelo MiniFlex 600, Rigaku, Japão) equipado com fonte de radiação de cobre.

4.2. AMOSTRAS

Trinta e duas amostras de cascalho de perfuração, provenientes de diferentes campos da Bacia de Santos, foram fornecidas por uma empresa brasileira do setor de óleo e gás. As profundidades entre 3016 e 6046 m das amostras de CP referentes aos seis poços estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4. Poços e profundidades das amostras de cascalho de perfuração

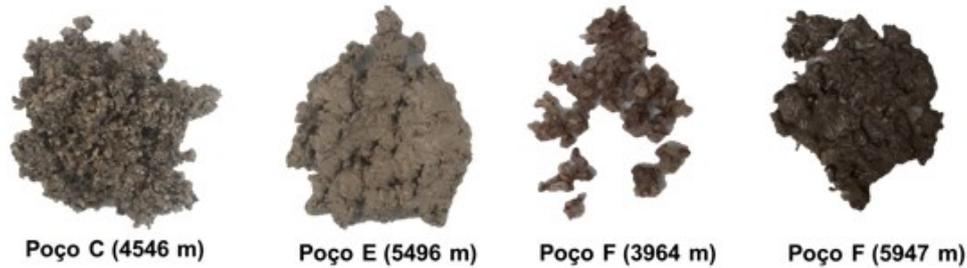
Profundidades das amostras de cascalho de perfuração, m					
Poço A	Poço B ^a	Poço C	Poço D	Poço E	Poço F ^a
5649	5652	4432	3016	5380	3964
5712	5735	4489	3157	5438	4619
5776	5818	4546	3190	5496	5650
5839		4603	3278	5554	5749
5902		4660	3366	5611	5848
			3453		5947
			3541		6046

^a Poços pertencentes ao mesmo campo de extração.

Fonte: A autora (2023)

As amostras de CP estavam impregnadas com fluido internos à base de olefinas (IOBF) e apresentavam características distintas que variam com o campo e profundidade de perfuração, conforme pode ser observado na Figura 7.

Figura 7. Ilustração das amostras de cascalho de perfuração provenientes de diferentes poços de extração de petróleo



Fonte: A autora (2023)

Para a digestão ácida das amostras assistida por micro-ondas (MW-AD), primeiramente, os cascalhos foram homogeneizados e macerados em gral de ágata com pistilo. Por outro lado, para os processos de extração assistida por ultrassom e extração sequencial, as amostras foram secas em estufa, maceradas em gral de ágata e peneiradas em malha de nylon de 100 μm .

4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água deionizada foi produzida utilizando um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) com resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$. A solução de ácido nítrico 65 % m m^{-1} (Vetec, Rio de Janeiro) e ácido clorídrico 37% m m^{-1} (Neon, São Paulo) foram destilados abaixo do ponto de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Alemanha). A solução de ácido fluorídrico 50 % m m^{-1} (Química Moderna, São Paulo) também foi destilado abaixo do ponto de ebulição em um sistema politetrafluoroetileno (PTFE, Kürner Analysentechnik, Alemanha). Os reagentes peróxido de hidrogênio 30% m m^{-1} (Neon) e de ácido bórico P.A. (Neon) foram utilizados no processo de digestão das amostras. Para a extração sequencial também foram utilizados ácido acético P.A. (Merck, Alemanha), cloridrato de hidroxilamina P.A. (Merck) e acetato de amônio P.A. (Carlo Erba, Itália).

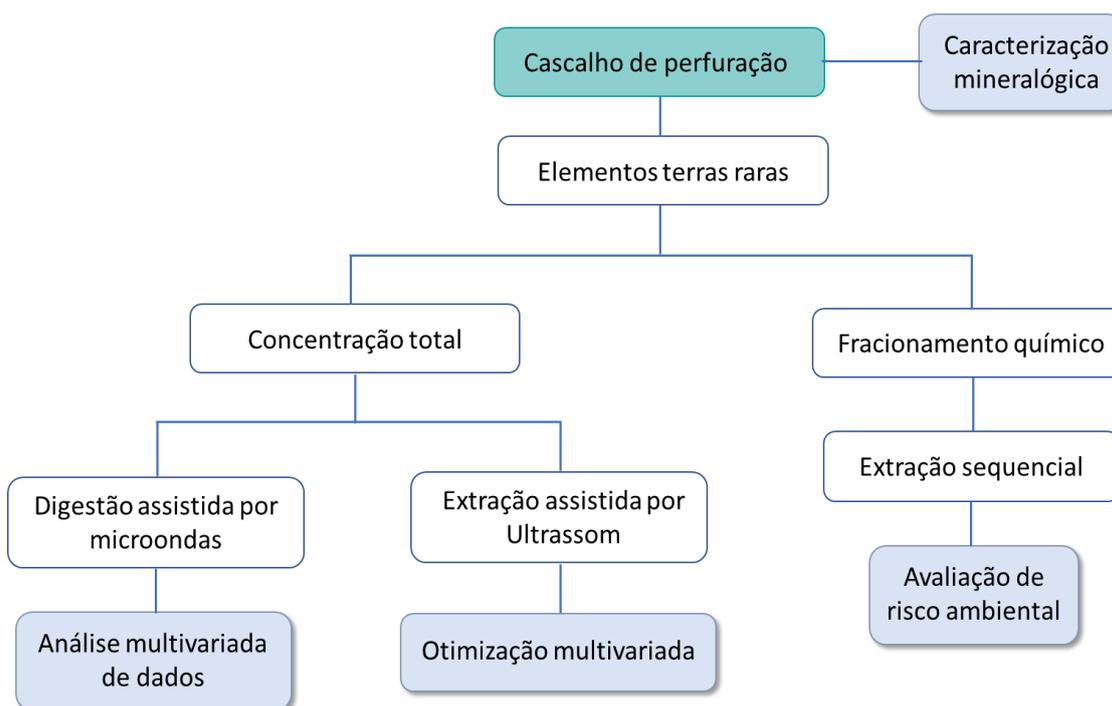
Soluções de ródio (Sigma-Aldrich, Steinheim, Suíça) e irídio (Sigma-Aldrich, Steinheim, Suíça) foram utilizados como padrões internos na concentração de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Soluções padrão de referência de elementos terras

raras foram preparadas a partir de uma solução estoque multielementar de REE (Sigma-Aldrich, Suíça) de concentração de 50 mg L⁻¹. Materiais de referência certificados (CRMs) de rocha (NCS DC 73301 e NCS DC 73303 – China National Analysis Center for Iron and Steel) foram utilizadas para avaliação da exatidão e precisão das metodologias.

4.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A presente pesquisa apresenta duas abordagens principais para avaliação das concentrações de REE em amostras de cascalho de perfuração por ICP-MS: determinação da concentração total e fracionamento químico de REE, conforme está esquematicamente apresentado na Figura 8.

Figura 8. Representação esquemática da parte experimental



Fonte: A autora (2023)

Para a determinação da concentração total de REE por ICP-MS foi avaliado duas técnicas de preparo de amostras: digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD) e extração ácida assistida por ultrassom (UAE). O fracionamento químico dos REE foi avaliado aplicando a extração sequencial

utilizando o procedimento BCR (Mittermüller *et al.* 2016). Além disso, ferramentas quimiométricas foram empregadas quando pertinente para otimização das metodologias e para análise dos resultados. Desta forma, os procedimentos experimentais são descritos conforme essa lógica.

Para o processamento dos dados experimentais foi utilizado o software Statistica® versão 6.0 (StatSoft, Tulsa, EUA).

4.4.1. Determinação da concentração total de REE

4.4.1.1. Digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD)

Para a digestão das amostras de CP por MW-AD foi utilizado um procedimento adaptado de Silva e colaboradores (2014). Uma massa de 50 mg de amostra foi pesada no vaso de digestão, adicionado 4,0 mL de HNO₃ 65% m m⁻¹, 1,0 mL de HCl 37% m m⁻¹ e 1,0 mL de H₂O₂ 30% m m⁻¹. Após repouso de uma hora, foi adicionado 0,5 mL de HF 40% m m⁻¹, e as amostras submetidas a digestão assistida por micro-ondas (programa 01). Após o resfriamento, foi adicionado uma massa de 0,3 g de H₃BO₃ e as amostras levadas novamente ao forno micro-ondas (programa 02). Os programas de digestão em forno micro-ondas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Programas do forno micro-ondas para amostras de cascalho de perfuração

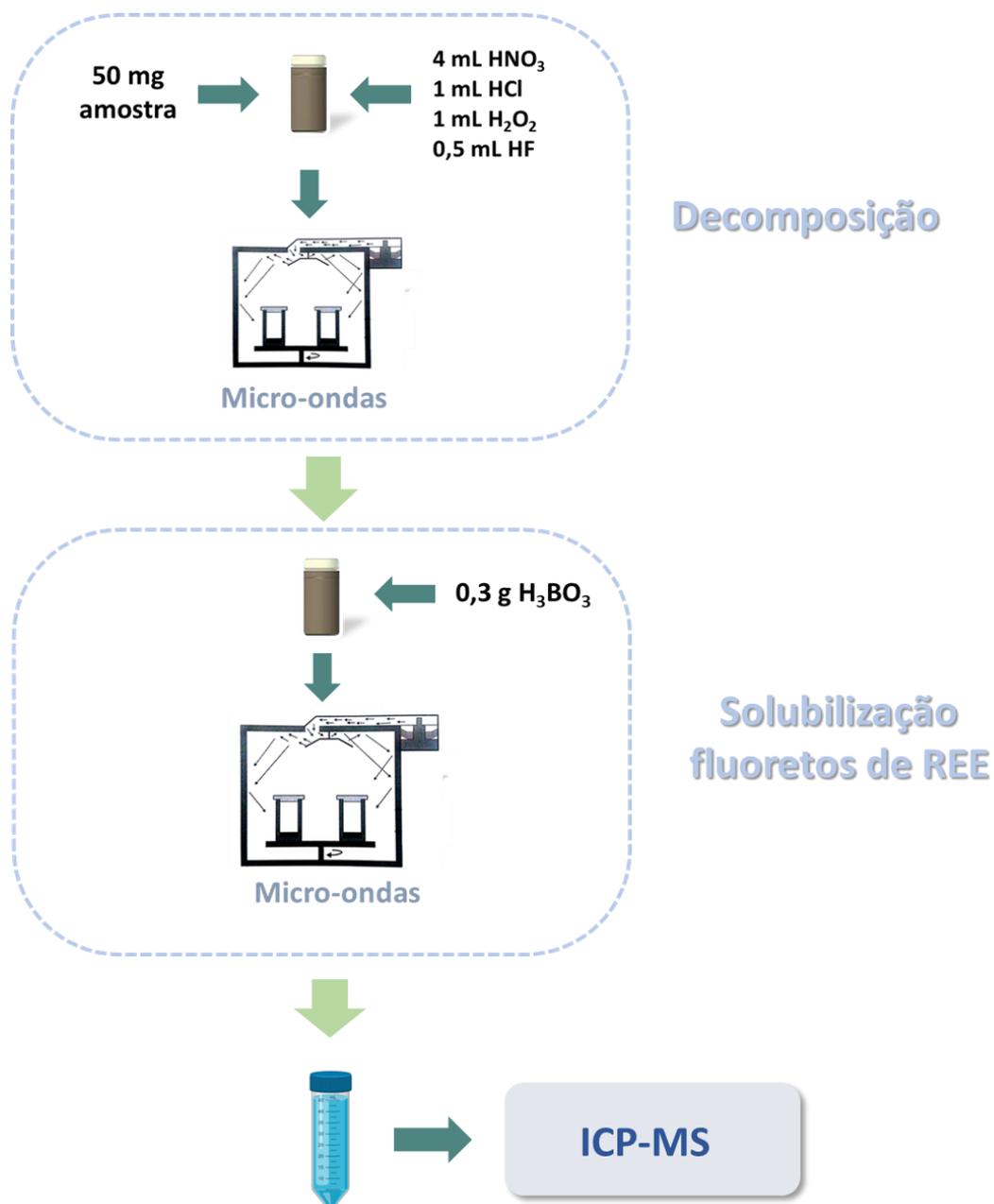
<i>Programa 01</i>		<i>Programa 02</i>	
Tempo, min	Potência, W	Tempo, min	Potência, W
2	250	3	200
2	0	2	0
6	250	2	400
6	400		500
6	650		
6	250		

Fonte: A autora (2023)

Após a digestão, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume completado para 50 mL com água deionizada. Todos

os experimentos foram realizados em triplicata. A Figura 9 apresenta uma representação esquemática das etapas da digestão das amostras por MW-AD.

Figura 9. Representação esquemática da digestão das amostras de cascalho de perfuração por MW-AD



Fonte: A autora (2023)

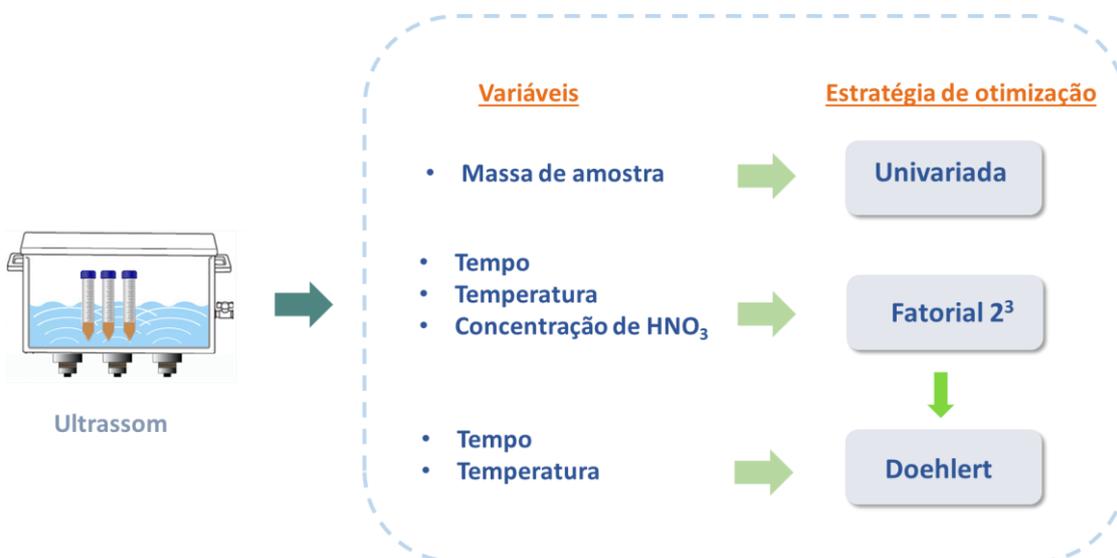
4.4.1.2 Extração ácida assistida por ultrassom (UAE)

A influência da massa de amostra (25, 50, 75, 110, 125 e 150 mg) foi avaliada de modo univariado, utilizando 50 min de ultrassom, temperatura de extração de 75°C e concentração de HNO₃ de 2,8 mol L⁻¹. Na sequência, foi aplicado um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central em triplicata para identificar a significância das seguintes variáveis na extração de REE por UAE: tempo de ultrassom (5 - 55 min), temperatura do banho ultrassônico (25 – 75 °C) e concentração de HNO₃ (2,8 – 11,2 mol L⁻¹). Após, foi empregada uma metodologia de superfície de resposta com planejamento Doehlert para a obtenção da melhor condição de extração. Os seguintes intervalos foram avaliados: tempo de ultrassom (30 - 90 min) e temperatura do banho ultrassônico (40 - 80 °C). As amostras foram pesadas em tubos de polipropileno, adicionado 2 mL do extrator (HNO₃) e levadas ao ultrassom a uma temperatura controlada. Em seguida, o volume foi completado para 10 mL, centrifugado e o sobrenadante diluído adequadamente. As concentrações de REE foram determinadas por ICP-MS. Como resposta para os planejamentos fatorial e Doehlert foi utilizada a função múltipla resposta (MR), que permite combinar as respostas das concentrações de REE (SOUZA *et al.*, 2019). A função MR foi calculada de acordo com a equação 1.

$$MR = \left(\frac{REE_1}{REE_{1\ max}} \right) + \left(\frac{REE_2}{REE_{2\ max}} \right) + \dots + \left(\frac{REE_n}{REE_{n\ max}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde REE_n é a concentração individual de REE em cada experimento e REE_{n max} é a concentração máxima de cada REE no conjunto de experimentos. A Figura 10 constituiu uma representação esquemática da extração de REE em CP por UAE.

Figura 10. Representação esquemática da extração de REEs em cascalho de perfuração por UAE



Fonte: A autora (2023)

4.4.2 Extração Sequencial BCR

O procedimento de extração sequencial BCR foi realizado de acordo com o descrito por Mittermüller *et al.* (2016). As extrações foram realizadas em triplicata e as respectivas soluções dos brancos analíticos, obtidos de acordo com o procedimento descrito para cada fração, foram considerados para o cálculo da concentração de REE em cada etapa.

Fração permutável e solúvel em ácido fraco (Fração 1): uma massa de 1 g de amostra foi pesada em um tubo de centrifuga de 50 mL e adicionados 40 mL de ácido acético (0,11 mol L⁻¹). A mistura foi mantida sob agitação constante por 16 h a temperatura ambiente. Após, as misturas foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min e o sobrenadante separado para posterior análise. Ao resíduo sólido foram adicionados 10 mL de água e agitado por 15 min. O resíduo foi separado por centrifugação e sobrenadante descartado.

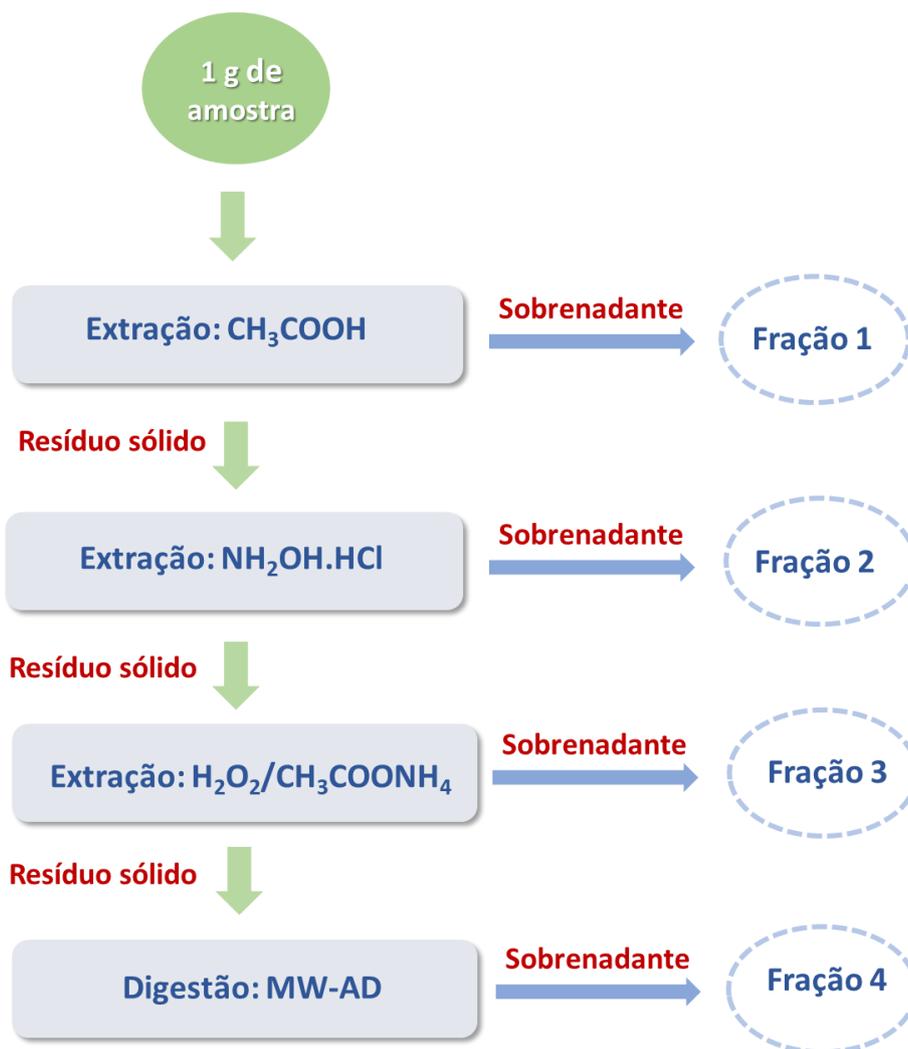
Fração redutível (Fração 2): Ao resíduo sólido resultante da Fração 1 foram adicionados 40 mL de cloridrato de hidroxilamina (0,5 mol L⁻¹). A mistura

resultante foi submetida a agitação e centrifugação da suspensão, assim como o procedimento de lavagem, de acordo com o descrito na Fração 1.

Fração oxidável (Fração 3): Ao resíduo sólido resultante da Fração 2 foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio 30 m m⁻¹(lentamente em pequenas alíquotas para evitar uma reação forte). A mistura foi mantida à temperatura ambiente durante 1 h com agitação manual ocasional. Em seguida, a mistura foi aquecida em banho maria a 85 °C até redução do volume para 2-3 mL. Na sequência, foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio e a mistura mantida a 85 °C até o volume reduzir quase completamente. Então, à temperatura ambiente, foram adicionados 40 mL de acetato de amônio (1,0 mol L⁻¹) e a mistura foi submetida a agitação e centrifugação, assim como o procedimento de lavagem, de acordo com o descrito na Fração 1.

Fração residual (Fração 4): O resíduo sólido proveniente da fração 3 foi digerido de acordo com o procedimento descrito no item 4.4.1.1 deste trabalho. Uma representação esquemática das etapas da extração sequencial BCR está apresentada na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática da extração sequencial BCR



Fonte: A autora (2023)

4.4.3. Avaliação de risco ambiental

Os índices código de avaliação de risco (RAC), fator de risco ecológico potencial (E_r^i) e índice de risco ecológico potencial (RI) foram aplicados nas amostras de CP para a avaliação de risco ambiental de acordo com as equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$RAC = \left(\frac{F1}{F1+F2+F3+F4} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$E_r^i = Ti \times \frac{C}{Cb} \quad \text{Equação 3}$$

$$RI = \sum E_r^i$$

Equação 4

em que, F1, F2, F3 e F4 são as frações solúvel/permutável, redutível, oxidável e residual, respectivamente, do procedimento de extração sequencial BCR, T_i é o fator de toxicidade biológico para cada REE, C é a concentração de REE na amostra e C_b é a concentração do *background*. Os valores de T_i utilizados no cálculo foram descritos por Chen *et al.* (2020): La = 1, Ce = 1, Pr = 5, Nd = 2, Sm = 5, Eu = 10, Gd = 5, Tb = 10, Dy = 5, Ho = 10, Er = 5, Tm = 10, Yb = 5, Lu = 20. Os valores de C_b utilizados foram reportados por GANJALI *et al.* (2016): La = 30 ppm, Ce = 60 ppm, Pr = 8 ppm, Nd = 29 ppm, Sm = 0,3 ppm, Eu = 6 ppm, Gd = 2 ppm, Tb = 1 ppm, Dy = 1 ppm, Ho = 2,5 ppm, Er = 3,2 ppm, Tm = 1 ppm, Yb = 3 ppm, Lu = 0,8 ppm.

4.4.4 Caracterização dos cascalhos de perfuração

Para determinação do teor de carbono orgânico total (COT), as amostras foram previamente tratadas com uma solução de ácido clorídrico para remoção do carbono inorgânico total (CIT), de acordo com o procedimento descrito por Stuckman *et al.* (2019). Aproximadamente, uma massa de 0,50 (\pm 0,02) g de amostra foram medidas em tubo de centrifuga, sendo adicionados 2,5 mL de água deionizada e 2,5 mL de HCl 3,0 mol L⁻¹. As amostras foram levadas à banho maria sob ebulição por 1 h. Após, estas foram resfriadas, centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e o sobrenadante descartado. Ao resíduo sólido foram adicionados 5 mL de água deionizada, agitado por 30 min, centrifugado e o sobrenadante descartado. O sólido foi seco em estufa e realizado a análise elementar. O teor de CIT foi obtido indiretamente através da diferença entre o teor de carbono total (CT) e COT.

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada em um espectrômetro de difração de raios x (DRX) utilizando um porta amostra de vidro. As análises foram realizadas a 2° min⁻¹ de 5 a 90° e passo 0,02°. Para identificação das fases foi utilizado o *software HighScore Plus*. As análises por DRX foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de

Nanoestruturas (LINDEN), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Trindade, Florianópolis, SC.

Para a determinação da composição química por EDXRF, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas. Para obtenção das pastilhas foram medidas uma massa de 1,4 g de amostra e 0,6 g de ácido bórico, sendo misturados e prensados em uma prensa hidráulica a aproximadamente 2×10^2 MPa por 2 minutos.

A correlação da concentração de REE nas amostras de cascalho de perfuração e os óxidos principais determinados por EDXRF foi realizada por meio da matriz de correlação de Pearson. A matriz de correlação foi obtida com o *software Excel* (Microsoft 365®).

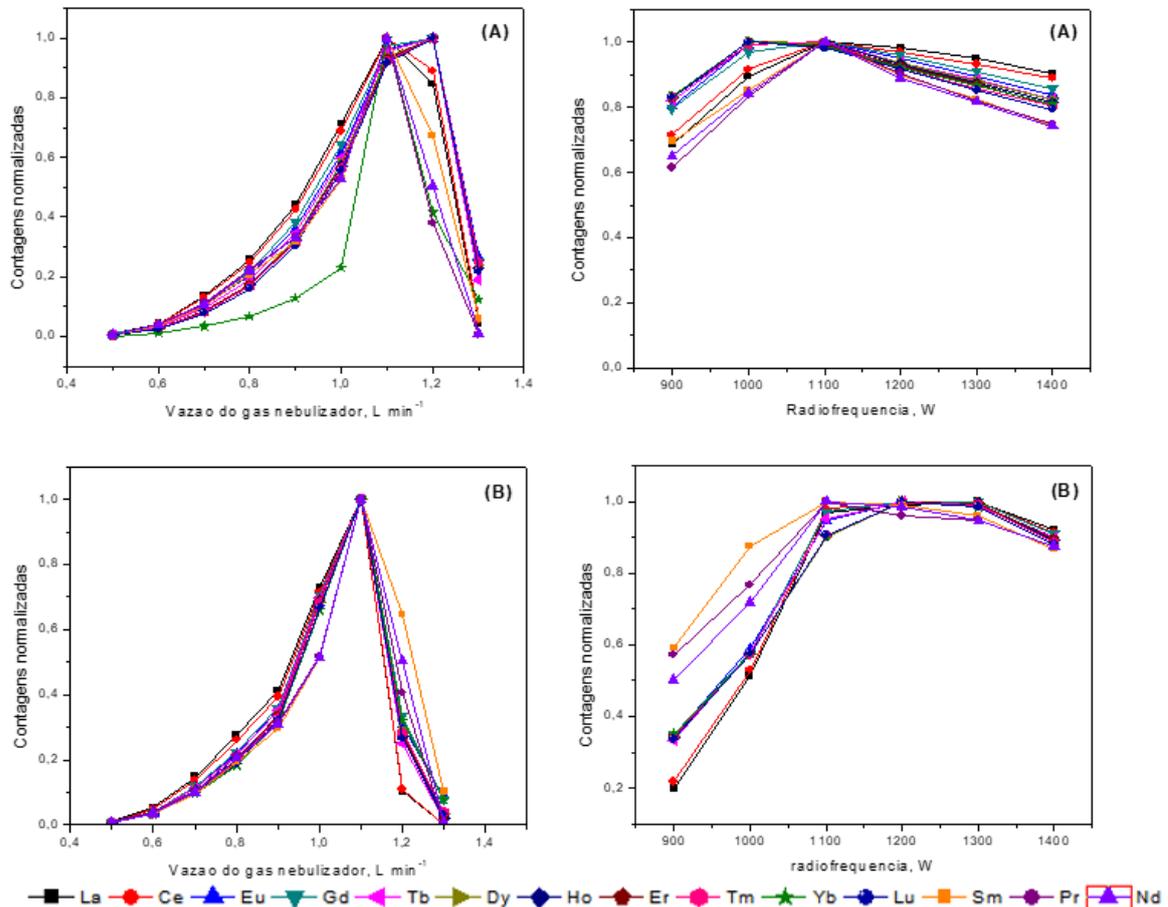
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ESPECTRÔMETRO

Possíveis interferências isobáricas podem ocorrer afetando a multi-determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS. Desta forma, para minimizar esse problema e garantir a qualidade dos resultados, algumas estratégias foram utilizadas, tais como: a otimização da potência do plasma, aplicação de equações matemáticas de correção, escolha de isótopos estáveis de REE livres de interferência, diluição adequada dos padrões e amostras, além da análise de amostras com valores certificados de REE (CRM).

As condições de operação do espectrômetro de massa com plasma indutivamente foram otimizadas para obter o maior sinal analítico de compromisso para os isótopos estáveis de REE selecionados. A vazão do gás nebulizador ($0,5 - 1,3 \text{ L min}^{-1}$) e a potência de radiofrequência ($900 - 1400 \text{ W}$) foram otimizados e os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12. Otimização da vazão do gás nebulizador e da potência de radiofrequência: (A) solução padrão (25 µg L⁻¹ de REE) e (B) amostra de cascalho de perfuração digerida conforme descrito no item 4.4.1.1.



Fonte: A autora (2023)

A vazão do gás nebulizador e a potência de radiofrequência apresentaram influência expressiva na intensidade do sinal para todos os REE, com comportamentos similares dos REE para a solução do padrão em meio ácido e para a amostra digerida de cascalho. Observa-se que, com a elevação da vazão do gás nebulizador, as contagens aumentam até atingir um máximo em 1,1 L min⁻¹ e, após, decaem expressivamente. Em vazões de gás nebulizador menores, o tempo de residência dos REE no plasma foi elevado favorecendo a dupla ionização, resultando assim em baixas contagens e, vazões elevadas, podem resultar em elevados níveis dos óxidos. Na otimização da potência de radiofrequência, a amostra apresentou um comportamento distinto do padrão aquoso com acréscimo mais relevante na intensidade do sinal até 1100 W,

devido a presença da matriz (THOMAS, 2008). O aumento da potência de radiofrequência promove a dissociação dos óxidos de forma mais eficiente, resultando em sinais mais elevados, enquanto potências elevadas favorecem a dupla ionização, levando a uma redução do sinal analítico (SIMONS, 2005). Assim, a condição de compromisso estabelecida para a determinação de REE em cascalhos de perfuração foi 1,1 L min⁻¹ para a vazão de gás de nebulização, e 1100 W para a potência de radiofrequência.

5.2. DETERMINAÇÃO DE REE UTILIZANDO A DIGESTÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

5.2.1. Exatidão

A quantificação dos REE nas amostras de CP por ICP-MS foi realizada, utilizando a MW-AD para o preparo das amostras. A exatidão e precisão do método analítico foi avaliada pela análise dos CRMs de rochas NCS DC 73301 e NCS DC 73303, empregando a padronização interna. Estas amostras de CRM foram selecionadas por apresentarem a composição que mais se aproxima das amostras de CP, já que não há CRM específico para CP. A presença de Rh ou Ir como padrão interno (PI) na concentração de 5 µg L⁻¹ foi avaliada para determinações de REE.

Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentados os resultados obtidos da análise dos CRMs de rochas (NCS DC 73301 e NCS DC 73303), sem e com a calibração com padronização interna, avaliados pela aplicação do teste *t-student* com um nível de confiança de 95% considerando os valores certificados. Verificou-se que apenas as concentrações de REE obtidas, utilizando Rh como PI, não apresentaram diferença significativa com os valores certificados, confirmando a exatidão da metodologia aplicada. Quando utilizado a calibração sem PI ou com Ir, alguns elementos químicos apresentaram valores de $t_{\text{calculado}}$ superiores ao valor de t_{tabelado} ($t = 4,3$), portanto, foram considerados significativamente diferentes dos valores certificados. Assim, o uso de Rh como padrão interno na calibração foi considerado nas determinações de REE em CP por ICP-MS.

Tabela 2. Concentração de REE no material de referência certificado de rocha NCS DC 73301 usando digestão ácida assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS

NCS DC 73301 - Rocha				
REE	Valor certificado, mg kg ⁻¹	Valor encontrado, mg kg ⁻¹		
		Sem PI	Rh	lr
La	54 ± 4	52 ± 1	54 ± 2	53 ± 2
Ce	108 ± 7	91 ± 12	101 ± 19	99 ± 18
Eu	0,85 ± 0,07	0,81 ± 0,06	0,89 ± 0,10	0,87 ± 0,09
Gd	9,3 ± 0,7	11,6 ± 1,2	9,6 ± 0,8	12,0 ± 0,6*
Tb	1,65 ± 0,09	1,32 ± 0,08*	1,56 ± 0,27	1,55 ± 0,25
Dy	10,2 ± 0,4	8,5 ± 0,7*	9,1 ± 1,4	9,0 ± 1,3
Ho	2,05 ± 0,17	1,58 ± 0,08*	1,77 ± 0,19	1,77 ± 0,22
Er	6,5 ± 0,3	5,5 ± 0,5	5,8 ± 0,7	5,7 ± 0,8
Tm	1,06 ± 0,09	0,84 ± 0,08*	0,92 ± 0,08	0,90 ± 0,08
Yb	7,4 ± 0,5	6,1 ± 0,5	6,5 ± 0,7	6,3 ± 0,7
Lu	1,15 ± 0,09	0,91 ± 0,09*	0,99 ± 0,09	0,96 ± 0,10
Sm	9,8 ± 0,8	19,6 ± 7,5	9,5 ± 1,0	9,6 ± 0,4
Pr	12,7 ± 0,8	19,9 ± 4,1	12,5 ± 1,2	11,9 ± 0,8
Nd	47 ± 4	70 ± 14	44 ± 4	43 ± 3

Resultados expressos média ± desvio padrão (n=3) // *Valores considerados estatisticamente diferentes do valor certificado pela aplicação do teste *t-student* considerando um nível de confiança de 95% (n=3)

Fonte: A autora (2023)

Tabela 3. Concentração de REE no material de referência certificado de rocha NCS DC 73303 usando digestão ácida assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS

NCS DC 73303 – Rocha				
REE	Valor certificado, mg kg ⁻¹	Valor encontrado, mg kg ⁻¹		
		Rh	Ir	Sem PI
La	56 ± 5	52 ± 2	62 ± 2*	80 ± 18
Ce	105 ± 8	102 ± 4	122 ± 4*	157 ± 35
Eu	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,9 ± 0,3	4,8 ± 1,1
Gd	8,5 ± 0,6	8,7 ± 0,3	10,1 ± 0,4*	14,6 ± 3,3
Tb	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1*	1,8 ± 0,4
Dy	5,6 ± 0,3	5,4 ± 0,3	5,6 ± 0,2	8,1 ± 1,8
Ho	0,88 ± 0,04	0,86 ± 0,06	0,99 ± 0,04*	1,28 ± 0,29
Er	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,0 ± 0,7
Tm	0,28 ± 0,04	0,24 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,31 ± 0,04
Yb	1,5 ± 0,4	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1*	1,8 ± 0,4
Lu	0,19 ± 0,05	0,20 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,31 ± 0,07
Sm	10,2 ± 0,5	9,9 ± 0,5	10,6 ± 0,6	14,8 ± 3,32
Pr	13,2 ± 1,3	12,2 ± 0,6	15,4 ± 0,5*	18,8 ± 4,2
Nd	54 ± 4	48 ± 3	52 ± 2	76 ± 17

Resultados expressos média ± desvio padrão (n=3) // *Valores considerados estatisticamente diferentes do valor certificado pela aplicação do teste *t-student* considerando um nível de confiança de 95% (n=3)

Fonte: A autora (2023)

5.2.2. Parâmetros de desempenho analítico

Os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) foram obtidos multiplicando três e dez vezes o desvio padrão de 10 medições das soluções dos brancos analíticos, dividido pela inclinação da curva de calibração externa para cada REE, respectivamente (LISTER, 2005). Os valores de LoD e LoQ obtidos para a determinação de REE por ICP-MS, após digestão ácida assistida por micro-ondas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 4. Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS, utilizando digestão assistida por micro-ondas

Analito	LoD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD (%)	R ²
La	8	26	1 – 11	0,9999
Ce	50	165	1 – 9	0,9999
Eu	3	10	1 – 13	0,9999
Gd	7	23	2 – 20	0,9999
Tb	2	7	2 – 16	0,9998
Dy	6	20	2 – 19	0,9999
Ho	1	3	3 – 16	0,9999
Er	6	20	2 – 17	0,9999
Tm	4	13	2 – 22	0,9998
Yb	5	17	2 – 14	0,9999
Lu	2	7	3 – 13	0,9998
Sm	60	198	1 – 10	0,9998
Pr	5	17	1 – 13	0,9999
Nd	22	73	1 – 11	0,9999

Fonte: A autora (2023)

Os coeficientes de determinação (R²) obtidos foram satisfatórios (> 0,999) para todos os analitos. Considerando a complexidade da amostra, os LoDs obtidos foram adequados para determinar REE em cascalho de perfuração. Para a maioria dos analitos, os valores de LoDs obtidos com a metodologia proposta foram similares aos obtidos por Silva *et al.* (2014) na determinação de REE em catalisadores gastos, oriundos da indústria de petróleo por ICP-MS, utilizando uma célula de colisão e reação. Cabe ressaltar, que o espectrômetro usando neste trabalho não apresenta tal acessório, somente o analisador de massas quadrupolar.

A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (RSD), sendo que os valores obtidos estiveram entre 1 e 22%, considerados aceitáveis devido à complexidade das amostras de cascalho e a determinação de REE utilizando

ICP-MS com analisador de massa quadrupolar (AOAC, 2016; Rousseau *et al.* 2013).

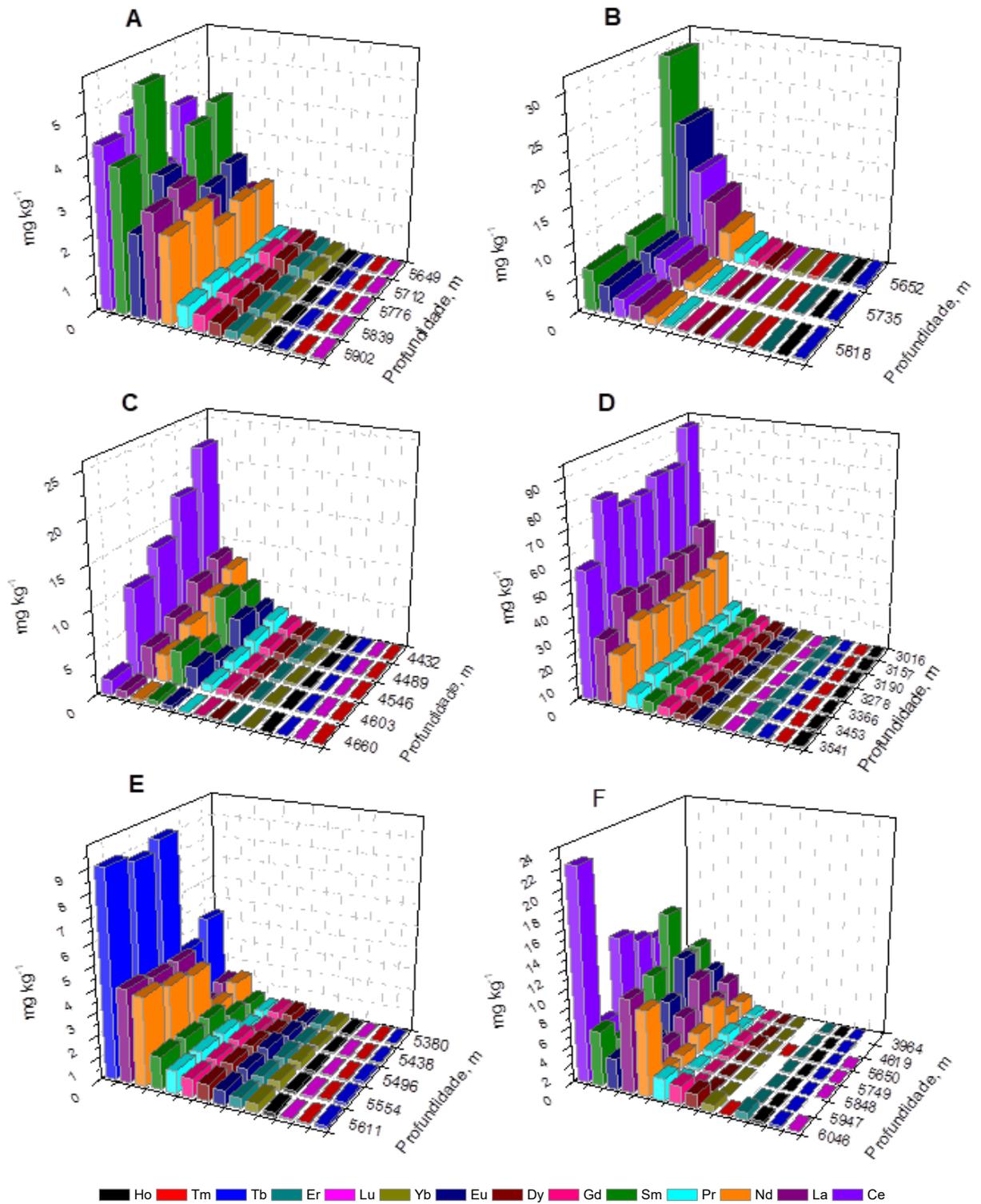
5.2.3. Quantificação de REE em cascalhos de perfuração

O método analítico foi aplicado para determinar a concentração de REE em 32 amostras de cascalhos de perfuração obtidos em seis poços de diferentes profundidades. As amostras analisadas foram coletadas durante a perfuração de sete poços de petróleo em águas ultra profundas, localizados no polígono do pré sal brasileiro e foram codificadas do poço A ao poço F.

A Figura 13 apresenta as concentrações de REE obtidas nas amostras analisadas que foram na faixa entre 0,86 – 47,36 mg kg⁻¹ para La, 1,79 – 91,54 mg kg⁻¹ para Ce, 0,40 - 20,05 mg kg⁻¹ para Eu, 0,08 – 5,45 mg kg⁻¹ para Gd, 0,02 – 0,69 mg kg⁻¹ para Tb, 0,07 – 3,54 mg kg⁻¹ para Dy, 0,01 – 0,67 mg kg⁻¹ para Ho, 0,03 – 1,90 mg kg⁻¹ para Er, 1,32 µg kg⁻¹ – 0,27 mg kg⁻¹ para Tm, 0,02 – 1,65 mg kg⁻¹ para Yb, 0,66 µg kg⁻¹ – 0,42 mg kg⁻¹ para Lu, 0,09 – 10,00 mg kg⁻¹ para Pr, 0,34 – 34,15 mg kg⁻¹ para Nd e 0,60 – 29,68 mg kg⁻¹ para Sm.

Observa-se que os elementos com concentrações mais expressivas foram Ce, La, Nd, Sm e Eu, o que era esperado pelo fato de os LREE serem mais abundantes na crosta terrestre do que os HREE (VONCKEN, 2016). As concentrações de Tm e Lu foram inferiores aos valores de LoQs em algumas profundidades do poço F (Tm: F1, F2, F4, F5 e F6; Lu: F1, F2 e F6).

Figura 13. Concentração de REE em amostras de cascalhos de perfuração de poços de petróleo



Fonte: A autora (2023)

De acordo com a Figura 13, as concentrações de REE tendem a variar de acordo com a profundidade e localização do poço perfurado. As concentrações

de Ce, por exemplo, foram na faixa de 53 a 91 mg kg⁻¹. As concentrações de REE nas amostras do poço D foram superiores aos outros poços. Nota-se que o poço D foi referente as menores profundidades de perfuração, com exploração de petróleo localizado na profundidade de cerca de 3000 m. Outro fato interessante foi que as concentrações de Sm se destacaram nas amostras dos poços B e F, que estão localizados no mesmo campo de perfuração.

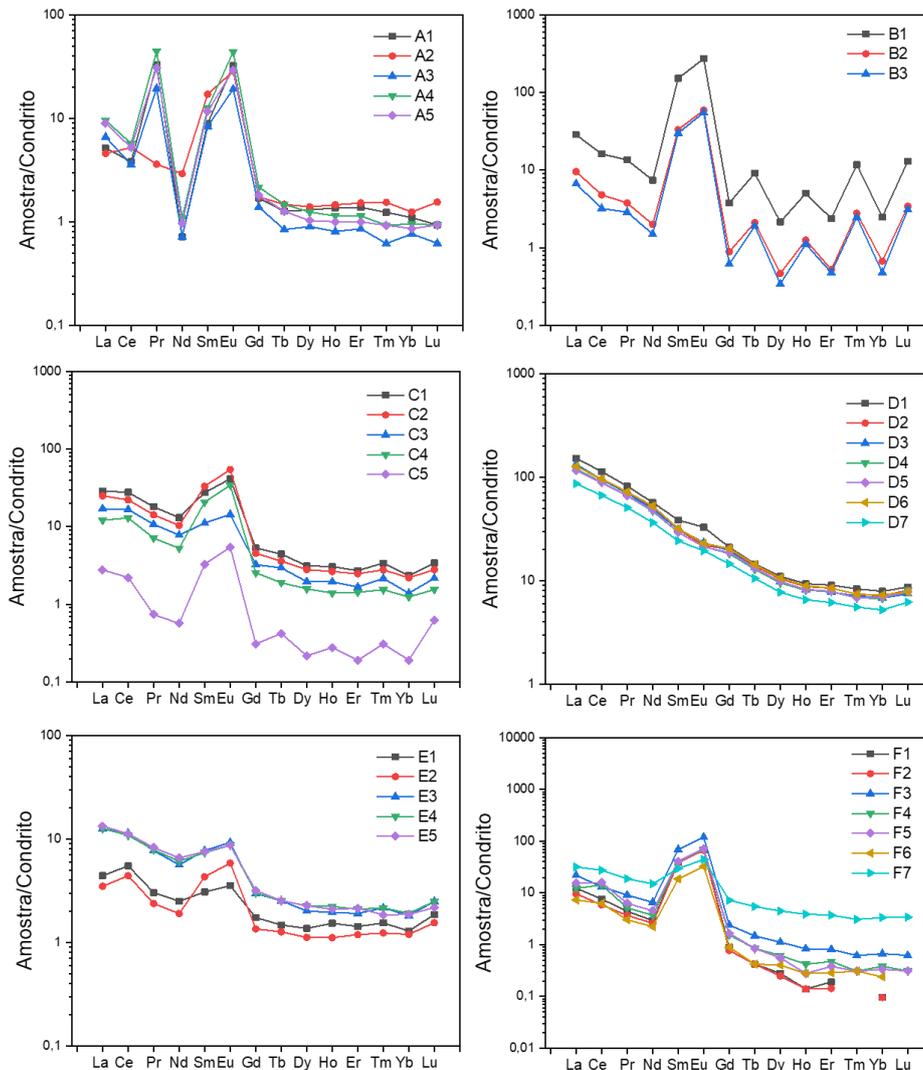
Nos perfis dos poços B, C e D, a concentração de REE tende a diminuir com o aumento da profundidade do poço. Observa-se que as concentrações de alguns REE são expressivas em todos os poços avaliados, principalmente de Ce, La, Nd, Sm e Eu, por serem os LREE mais abundantes na crosta terrestre do que os HREE. A diferença na concentração de REE obtidas para as diferentes amostras provavelmente se deve à fragmentação de rochas de camadas distintas, o que leva a obtenção de amostras com diferentes composições química.

A distribuição dos REE no ambiente pode ser observada pela normalização das concentrações individuais de REE em relação a valores de referência. A normalização elimina o efeito Oddo-Harkins, responsável pela forma *zig-zag* observada nos diagramas de abundância dos elementos em função do número atômico, permitindo a visualização de pequenas variações no padrão de distribuição dos REE. Entre os materiais de referência, as concentrações de REE em meteoritos condritos são amplamente utilizados para essa normalização por serem considerados representativos do sistema primordial da Terra (RÉTIF *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2019). Os diagramas de distribuição de REE nos CP normalizados ao condrito (os valores de normalização são de Boyton, 1984) estão apresentados na Figura 14.

Os perfis dos diagramas mostram uma inclinação negativa decrescente da esquerda para a direita, indicando o enriquecimento de LREE em relação aos HREE. Conforme observado, algumas amostras demonstraram ser fracionadas em relação ao condrito do que outras amostras. De acordo com Bhatia (1985), o índice de enriquecimento de LREE sobre HREE pode ser obtido por meio da razão dos valores normalizados de La/Yb. Observou-se que as amostras F1 e F2 apresentaram maior enriquecimento de LREE sobre HREE, com valores para a relação La/Yb de 130 e 101, respectivamente, muito superiores às demais

amostras (< 46). Na Figura 14, observa-se claramente que as amostras do poço D apresentaram um perfil distinto das demais amostras, sem a presença relevante de anomalias. Este perfil foi característico da formação geológica da crosta continental, mostrando que a composição mineralógica destas rochas (perfil de profundidade 3016 a 3540 m) são diferentes das amostras de rochas provenientes de grandes profundidades. A maioria das amostras apresentou anomalias, principalmente para Eu e Sm, mostrando o enriquecimento significativo desses elementos em comparação com os outros REE. Os padrões de abundância de REE podem ser considerados uma impressão digital do processo geológico durante a formação da rocha. (TANAKA *et al.*, 2007).

Figura 14. Diagramas de REE normalizados para condrito de Boyton nas amostras de cascalhos de perfuração



Fonte: A autora (2023)

A concentração total de REE em cascalho de perfuração variou entre 4,4 a 207 mg kg⁻¹. Para comparação, a concentração de REE encontrada em amostras de carvão e xisto norte-americano foi de aproximadamente 60 mg kg⁻¹ e 180 mg kg⁻¹, respectivamente (GRANITE *et al.*, 2016; HOWER *et al.*, 2016; ROTH *et al.*, 2017).

As faixas de concentração obtidas para os REE não são diferentes ao encontrado em sedimentos marinhos, como nos estudos realizados por Astakhov *et al.* (2019) em amostras coletadas em mares Chukchi (62 mg kg⁻¹ a 169 mg kg⁻¹) e East Siberian no Oceano Ártico (123 mg kg⁻¹ a 200 mg kg⁻¹), e por Tranchida *et al.* (2011) em sedimentos do mar mediterrâneo (valor médio de 163,4 mg kg⁻¹). Entretanto, as amostras de sedimentos marinhos são coletadas em camadas superficiais, enquanto as amostras de cascalho analisadas no presente estudo foram coletadas em camadas rochosas em águas ultra profundas, permitindo uma avaliação da distribuição de REE em camadas rochosas no subsolo marinho. Amostras provenientes da exploração *offshore* de petróleo também foram avaliadas por Akinlua *et al.* (2016). Os pesquisadores avaliaram a concentração de REE em amostras de rochas geradoras de petróleo coletadas em diferentes profundidades em campos de petróleo no Delta do Níger. As amostras apresentaram concentrações elevadas de Gd (aproximadamente 300 mg kg⁻¹), seguido por Ce (aproximadamente 100 mg kg⁻¹). Neodímio, entretanto, apresentou a menor concentração entre os REE nas amostras analisadas.

Ainda nesse trabalho, as concentrações de REE nas amostras de CP avaliadas foram notavelmente menores do que as observadas em fontes convencionais, como monazita, solos e alguns resíduos sólidos (HASSANIEN *et al.*, 2014, HEWEDY *et al.*, 2013; AZEVEDO *et al.*, 2019). Entretanto, esses dados são importantes para a caracterização desse resíduo, contribuindo para compreensão da constituição química dessas rochas. Além do mais, os resultados de REE nos CP parecem promissores porque: (a) eles aderem aos objetivos sustentáveis número 12 e 15 das Nações Unidas (UN, 2015); (b) cascalhos de perfuração são gerados em grandes quantidades como material de descarte, devendo ser realizadas determinações de fatores-chave para manutenção da saúde do trabalhador, segurança do processo e proteção

ambiental e; (c) pesquisa por rotas para agregar valor aos materiais de descarte pode contribuir nos custos globais de produção.

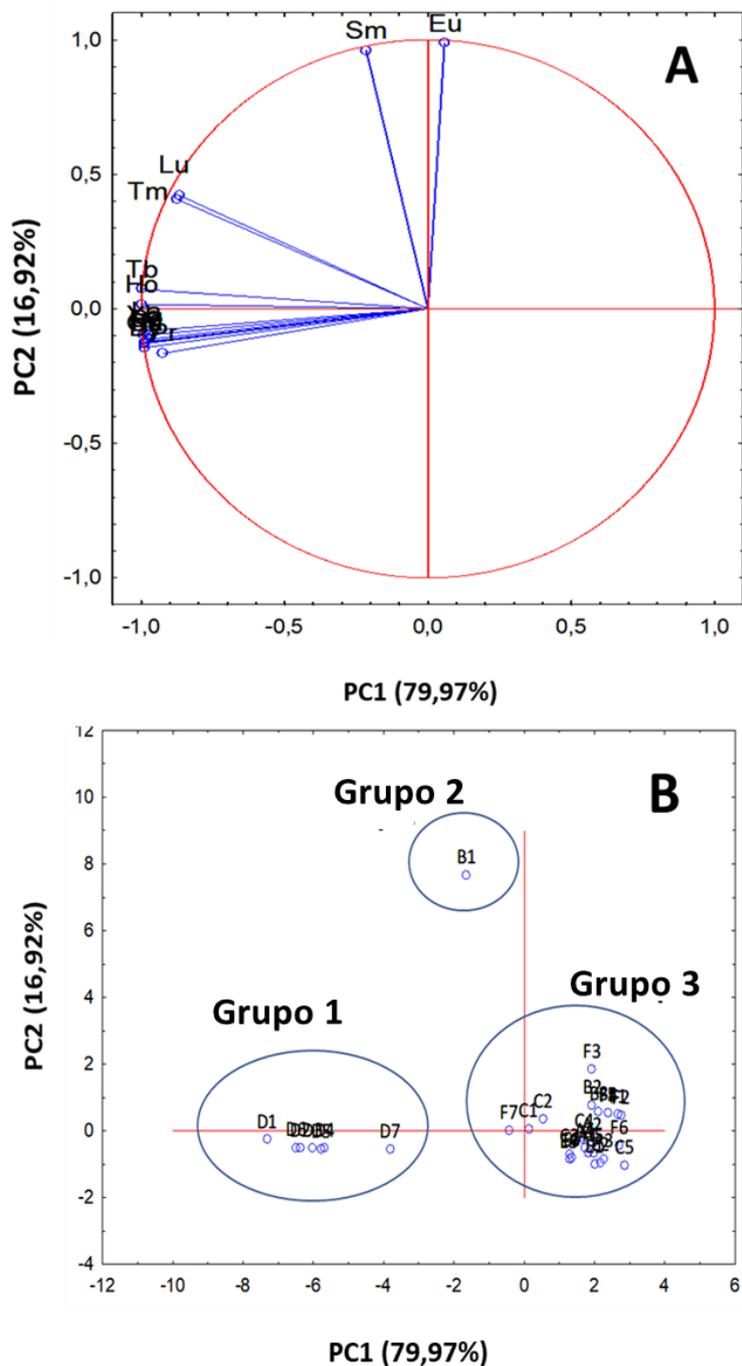
5.2.4. Análise multivariada de dados

A análise multivariada de dados foi aplicada nos resultados da determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS para auxiliar na interpretação dos dados. A análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) são comumente empregadas para avaliar tendências e similaridades entre amostras em um conjunto de dados de amostras ambientais, respectivamente (FREITAS *et al.*, 2016; DE SOUZA *et al.*, 2016; GOK *et al.*, 2015).

Primeiramente, os dados foram pré processados através do autoescalamento e, então, colocados em colunas usando as concentrações dos elementos químicos, e em linhas de acordo com a profundidade das amostras. Aplicando a PCA, as duas primeiras componentes principais descrevem 96,89% da variabilidade total dos dados, indicando uma boa tendência entre as amostras e a profundidade. A PC1 acumulou 79,97% da variância total dos dados, seguida pela percentagem de 16,92% descrita pela PC2. Os gráficos de escores e pesos para as duas primeiras componentes principais estão apresentados na Figura 15.

De acordo com o gráfico de pesos (Figura 15A), as concentrações de Sm e Eu são as variáveis que apresentaram maior influência na separação da amostra B1 observada no gráfico de escores. O gráfico de escores, PC2 *versus* PC1 (Figura 15B), sugere a formação de três agrupamentos de acordo com a concentração dos REE. O primeiro grupo foi formado pelo poço D em suas diferentes profundidades (D1, D2, D3, D4, D5, D6 e D7), o segundo grupo foi composto apenas pela profundidade B1 do poço B e as demais amostras formando o terceiro grupo.

Figura 15. Gráfico de pesos (A) e escores (B) das amostras de cascalhos de perfuração de perfil de diferentes poços (PC1 versus PC2)



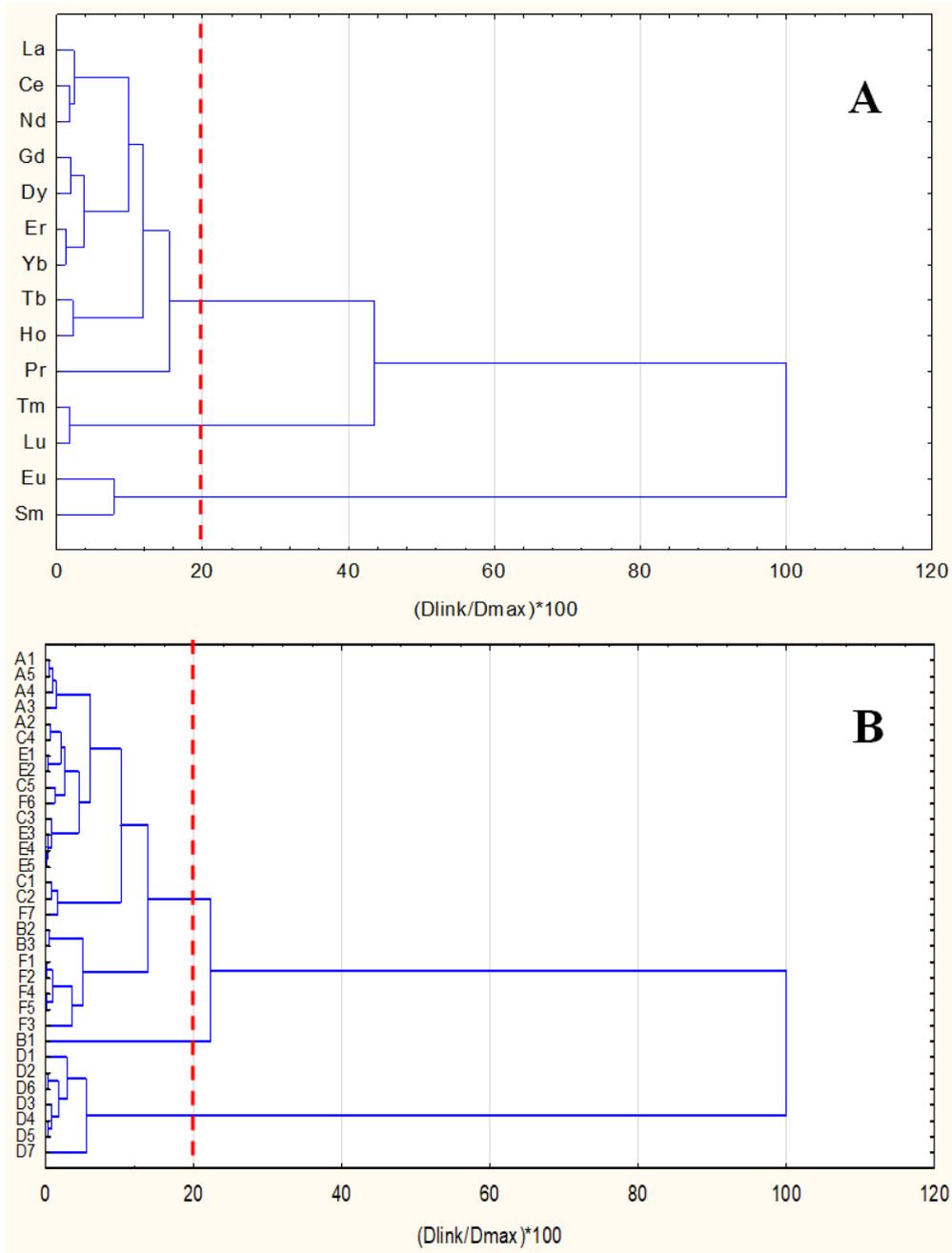
Fonte: A autora (2023)

As tendências e agrupamentos das amostras observadas através da PCA foram corroboradas através do dendrograma obtido pela HCA, como ilustrado na Figura 16. Os dendrogramas foram obtidos utilizando a distância Euclidiana e o método de Ward's para ligação interpontos. A distância Euclidiana é a medida

entre duas amostras de coordenadas (X_1, Y_1) e (X_2, Y_2) calculada conforme a equação 5 (HAIR *et al.*, 2009):

$$\text{Distância euclidiana} = \sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2} \quad (5)$$

Figura 16. Dendrograma das amostras de cascalho de perfuração em função da concentração de REE: calculado da distância Euclidiana com ligação interpontos com método Ward's



Fonte: A autora (2023)

Na Figura 16A, observa-se três grupos distintos com 80% de similaridade de forma que o primeiro grupo apresenta Eu e Sm como elementos marcadores enquanto, o segundo grupo Lu e Tm e o terceiro grupo com os demais elementos. Na Figura 16B nota-se a formação de três grupos distintos de amostra de cascalho de perfuração, conforme observado anteriormente pela PCA. O poço D e a amostra correspondendo a menor profundidade do poço B (B1), separando-se completamente das demais amostras.

A partir dos resultados apresentados, o emprego da MW-AD no preparo de amostras de CP para a determinação de REE por ICP-MS mostrou ser eficiente, corroborando as informações já descritas na literatura (Khorasanipour; Rashidi, 2020; Ni, *et al.*, 2017; Nóbrega, *et al.*, 2017; ZUMA *et al.*, 2022). No entanto, em virtude das limitações envolvendo a MW-AD, a avaliação de técnicas alternativas de preparo de amostras com custo reduzido e conexas com a química verde é oportuna (ZUMA *et al.*, 2022). Atualmente, a UAE é uma das técnicas que vem ganhando aplicabilidade para o preparo de diversas matrizes (CHEMAT, *et al.*, 2017; GATIBONI *et al.*, 2019; KUMIRSKA, *et al.*, 2019; THILAKARATHNA, *et al.*, 2023). Dessa forma, o próximo item apresenta os resultados da parte do trabalho que avaliou a viabilidade da UAE para determinação de REE em CP por ICP-MS.

5.3. EXTRAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CASCALHO

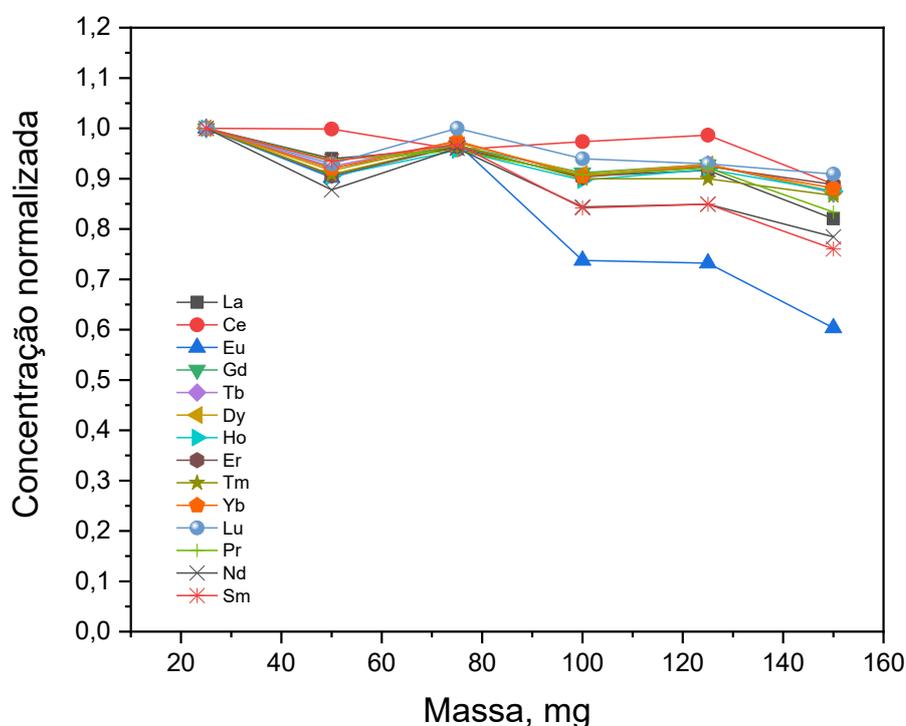
5.3.1. Otimização das condições experimentais de extração ácida

A eficiência da extração ácida de metais por ultrassom depende de variáveis relacionadas a amostra, solução extratora e ao sistema de ultrassom utilizado (DOS SANTOS, *et al.*, 2019; GATIBONI *et al.*, 2019). Considerando trabalhos prévios referentes a aplicação da extração de metais e as características inerentes do banho ultrassônico, nesse estudo, foram selecionadas as seguintes variáveis para a etapa de otimização: massa de amostra, tempo de ultrassom, temperatura de extração e concentração de HNO₃

na solução extratora (DIEHL *et al.*, 2018; DOS SANTOS, *et al.*, 2019; GATIBONI *et al.*, 2019).

Primeiramente, a otimização do procedimento de extração foi realizada de forma univariada, avaliando da influência da massa da amostra entre 25 e 150 mg para a extração de REE e detecção por ICP-MS. Os resultados para esta otimização estão apresentados na Figura 17.

Figura 17. Efeito da massa de amostra na extração ácida dos REE utilizando ultrassom. Tempo de ultrassom: 50 min; temperatura de extração: 75°C; concentração de HNO₃: 2,8 mol L⁻¹



Fonte: A autora (2023)

A análise estatística dos dados foi realizada aplicando a análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey, com um nível de confiança de 95%. Os resultados da ANOVA, baseados no teste F para comparar a igualdade das variâncias entre as médias das amostras, indicaram uma diferença significativa entre as concentrações de REE na variação das massas. No entanto, a ANOVA não especifica quais médias diferem estatisticamente. Para esta finalidade, foi aplicado o teste de Tukey que considera a diferença mínima

significante para comparar os pares de médias. Logo, o teste de Tukey indicou que as concentrações de REE obtidas para massas de 25, 50 e 75 mg não apresentaram diferença significativa entre si, enquanto massas superiores mostraram diferenças significativas para nível de 95% de confiança. Assim, optou-se por utilizar a maior massa avaliada (75 mg) para as otimizações subsequentes, uma vez que esta condição contribui para obtenção de menores LoD e LoQ.

A otimização da metodologia foi realizada utilizando um planejamento fatorial completo 2^3 para identificar a significância das variáveis ($p < 0,05$) e suas interações nos intervalos selecionados (MILLER; MILLER, 2010; Teófilo; Ferreira, 2006). A triplicata do ponto central foi adicionada ao planejamento para estimar o erro experimental e verificar a curvatura (Teófilo; Ferreira, 2006). Valores de ponto central distante do plano dos pontos fatoriais indicam que o modelo não é linear e, portanto, existe o efeito de uma curvatura (de máximo ou de mínimo) na região entre os valores inferiores e superiores. Como reposta do planejamento foi utilizada a função múltipla resposta (MR) calculada de acordo com a equação 1 (MELO *et al.*, 2020). As concentrações de REE utilizadas no cálculo da MR estão apresentadas Tabela A1 (APÊNDICE A). A matriz do planejamento fatorial completo 2^3 e a MR calculada estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central e a MR calculada. Os valores codificados das variáveis estão apresentados entre parênteses

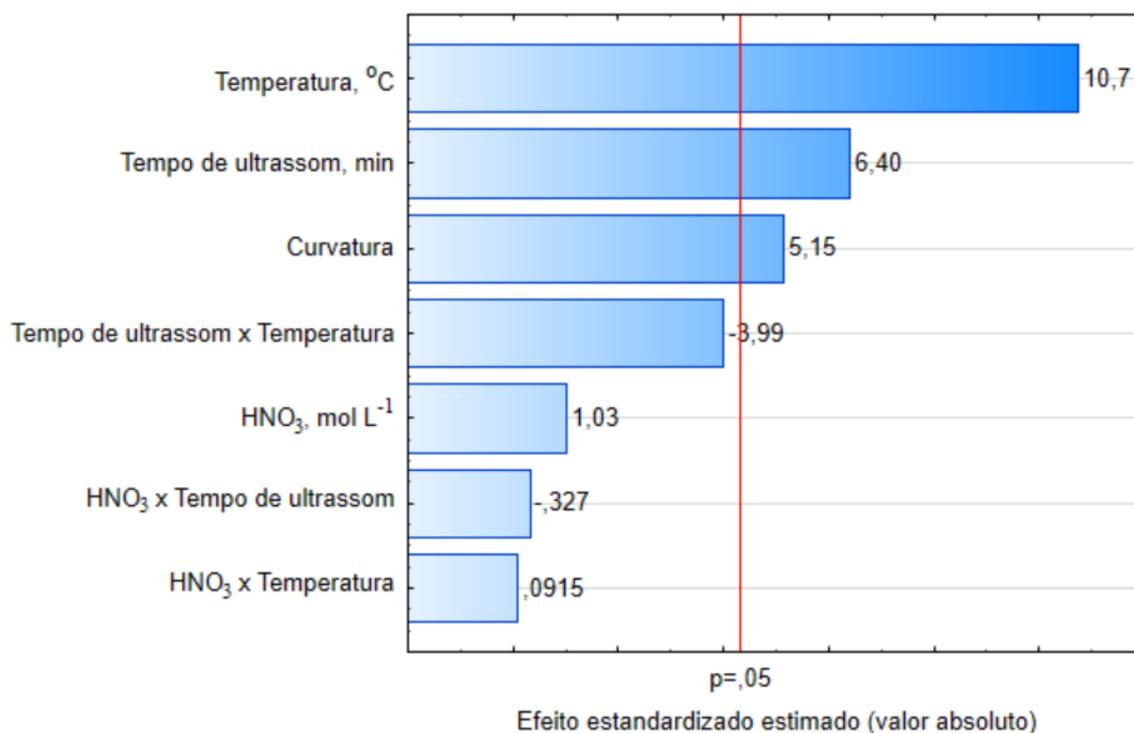
Experimento	HNO ₃ , mol L ⁻¹	Tempo, min	Temperatura, °C	MR
1	2,8 (-1)	5 (-1)	25 (-1)	6,26
2	11,2 (1)	5 (-1)	25 (-1)	6,63
3	2,8 (-1)	55 (1)	25 (-1)	10,25
4	11,2 (1)	55 (1)	25 (-1)	10,60
5	2,8 (-1)	5 (-1)	75 (1)	11,75
6	11,2 (1)	5 (-1)	75 (1)	12,42
7	2,8 (-1)	55 (1)	75 (1)	12,91
8	11,2 (1)	55 (1)	75 (1)	13,10
9	7,0 (0)	30 (0)	50 (0)	12,10
10	7,0 (0)	30 (0)	50 (0)	12,03
11	7,0 (0)	30 (0)	50 (0)	13,00

Fonte: A autora (2023)

Observa-se que os menores valores de efeito das respostas foram obtidos nos experimentos 1 e 2, associados ao menor tempo de extração por ultrassom (5 min) e menor temperatura (25 °C). Entretanto, no experimento 1 a concentração de HNO₃ está relacionada ao nível inferior (2,8 mol L⁻¹) e no experimento 2 ao nível superior (11,2 mol L⁻¹). Esses resultados indicaram a importância das variáveis tempo de ultrassom e temperatura para a extração de REE utilizando banho ultrassônico.

A significância das variáveis e suas interações foi verificada analisando a ANOVA (análise de variância) e o gráfico de Pareto, empregando um nível de confiança de 95%. A Figura 18 apresenta o gráfico de Pareto para o planejamento fatorial proposto.

Figura 18. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial completo 2³



Fonte: A autora (2023)

Observa-se que a temperatura de extração foi a variável mais significativa ($p < 0,05$), seguida pelo tempo de ultrassom, ambos com efeitos positivos. Logo, o aumento da temperatura e tempo de ultrassom dos níveis inferior para superior favorece o efeito da MR para a extração de REE nas amostras de cascalho. A concentração de HNO₃, assim como as interações entre as variáveis, não apresentou efeito significativo nos níveis avaliados.

A curvatura, estatisticamente significativa ($p < 0,05$) com efeito positivo, indica a existência de uma região de máxima resposta entre os níveis inferior e superior. Desta forma, uma metodologia de superfície de resposta (MSR), utilizando matriz Doehlert (Tabela 10), foi empregada para encontrar as condições ótimas de extração, considerando as variáveis significativas: tempo de ultrassom e temperatura de extração. A concentração de HNO₃, que não apresentou efeito significativo, foi fixada no valor do ponto central (7 mol L⁻¹). A função MR aplicada para 14 elementos terras raras (Tabela A2 – APÊNDICE A) foi utilizada como resposta ao planejamento proposto.

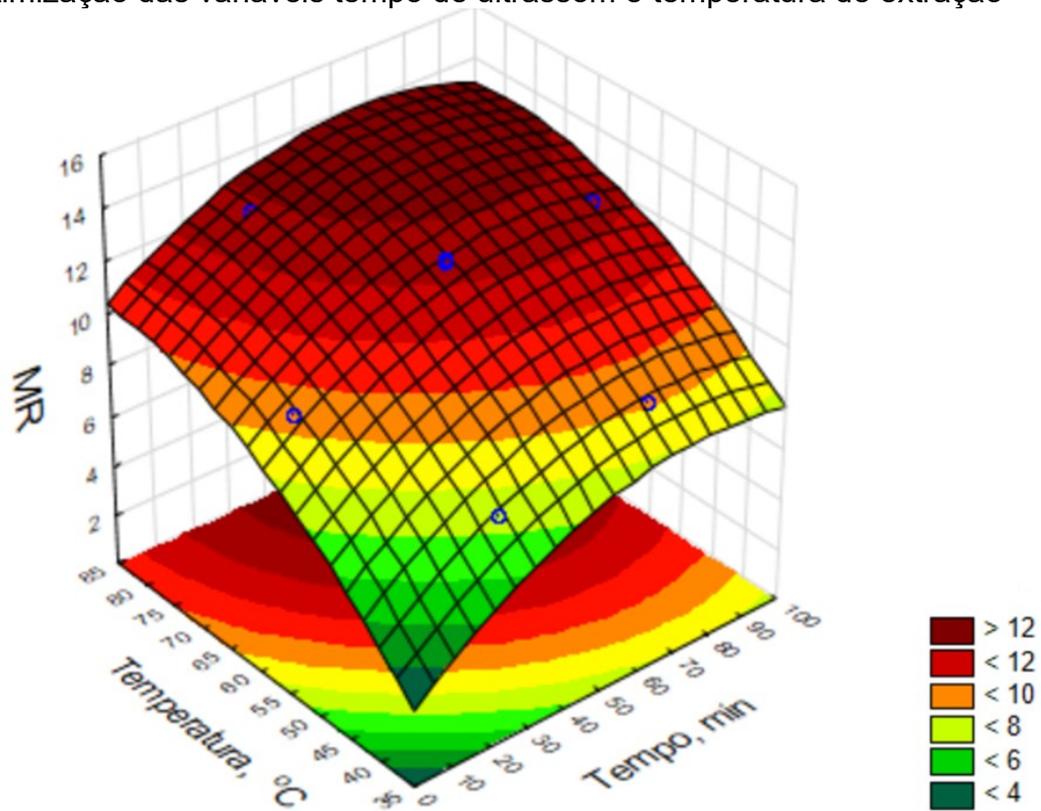
Tabela 6. Matriz do planejamento Doehlert e a MR calculada para as concentrações de REE por ICP-MS. Os valores codificados das variáveis estão apresentados entre parênteses

Experimento	Tempo, min	Temperatura, °C	MR
1	90 (1,0)	60 (0,0)	12,45
2	70 (0,5)	80 (0,866)	13,88
3	10 (-1,0)	60 (0,0)	9,43
4	30 (-0,5)	40 (-0,866)	7,43
5	70 (0,5)	40 (-0,866)	9,11
6	30 (-0,5)	80 (0,866)	12,83
7	50 (0,0)	60 (0,0)	12,59
8	50 (0,0)	60 (0,0)	12,75
9	50 (0,0)	60 (0,0)	11,35

Fonte: A autora (2023)

Observa-se que o valor menor de efeito de MR para a extração de REE foi obtida no experimento 4 utilizando a temperatura de 40 °C, associada ao menor tempo de ultrassom, enquanto o maior efeito da MR foi encontrado no experimento 2, com temperatura de 80 °C e maior tempo de ultrassom. A superfície de resposta correspondente para o modelo quadrático ajustado está apresentada na Figura 19.

Figura 19. Superfície de resposta gerada para o planejamento Doehlert para otimização das variáveis tempo de ultrassom e temperatura de extração



Fonte: A autora (2023)

A qualidade do modelo quadrático ajustado foi avaliada pela ANOVA. O modelo não apresentou falta de ajuste, com valor-p de 0,88 ($p > 0,05$), indicando que o modelo gerado foi adequado para descrever os resultados para o planejamento Doehlert com nível de confiança de 95%. O coeficiente de correlação de 0,96 indica uma correlação forte dos dados preditos aos valores experimentais. Na Figura 19, foi possível observar a existência de uma região de máxima resposta. A condição ótima de extração (60 min de ultrassom a 80 °C) foi selecionada pela inspeção visual da superfície.

5.3.2. Parâmetros de desempenho analítico

Os parâmetros de desempenho para o método analítico proposto estão apresentados na Tabela 11. Os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) foram calculados considerando três vezes e dez vezes o desvio padrão de 10

medições da solução do branco analítico do método, respectivamente, dividido pelo coeficiente angular da equação da reta obtida pela curva de calibração.

Os valores de LoD e LoQ foram expressos em massa, considerando as diluições aplicada para a amostra e uma massa média de 75 mg. Os valores de LoDs obtidos variaram de 0,6 e 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e os valores de LoQs entre 2,0 e 8,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Esses valores são considerados adequados para a quantificação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS após UAE, e estão de acordo com o relatado na literatura (COSTAS *et al.*, 2010; GATIBONI *et al.*, 2020). Gatiboni *et al.* (2020) obtiveram valores de LoQ entre 1 e 13 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para determinação de REE por ICP-MS em rochas carbonáceas após UAE. Costas *et al.* (2010) reportaram valores de LoDs de 0,01 e 0,13 ng g para a determinação de REE em tecido biológico marinho por ICP-MS após UAE.

Tabela 7. Valores de LoD e LoQ para a determinação de REE em cascalho de perfuração por ICP-MS, após extração assistida por ultrassom

Elemento	LoD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD (%)
La	0,7	2,3	0,4 – 8,5
Ce	1,3	4,4	0,5 – 8,9
Eu	1,3	4,3	2,5 – 9,1
Gd	1,4	4,5	0,4 – 11,7
Tb	0,9	3,1	0,7 – 11,8
Dy	2,0	6,5	0,5 – 15,1
Ho	0,7	2,4	0,6 – 23,4
Er	1,5	5,1	0,7 – 19,1
Tm	1,1	3,6	0,7 – 23,1
Yb	1,7	5,5	0,9 – 22,4
Lu	1,3	4,2	0,8 – 25,6
Pr	2,5	8,4	0,6 – 15,1
Nd	1,9	6,2	0,4 – 12,8
Sm	0,6	2,0	2,11 – 7,7

Fonte: A autora (2023)

A precisão do método proposto foi avaliada pelo RSD, sendo que os valores obtidos variaram entre 0,4 e 13%, com exceção para a amostra E5 que apresentou RSDs de até 25,6%. Esse fato pode estar relacionado com as características distintas dos CP, como a variação da composição mineralógica das rochas perfuradas e do teor de óleo impregnado nos cascalhos. Nesse contexto, a precisão da metodologia proposta pode ser considerada satisfatória para análise de cascalho de perfuração (AOAC, 2016).

5.3.3. Aplicação da extração ácida assistida por ultrassom

A metodologia proposta empregando a extração ácida assistida por ultrassom (UAE) foi utilizada no preparo de 12 amostras de CP selecionadas por apresentarem as maiores concentrações de REE entre as amostras estudadas. Para verificar a aplicabilidade da UAE, foi realizada uma avaliação comparativa com o procedimento de preparo de amostra convencional, a digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD). A comparação dos resultados com método independente é uma prática comum no desenvolvimento de um método analítico. As concentrações de REE nas amostras de CP obtidas utilizando a UAE e MW-AD como procedimentos de preparo de amostras estão apresentadas nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 8. Concentração de REE nas amostras de cascalhos de perfuração B1, B2, D1 - D4 utilizando as técnicas UAE e MW-AD (valores entre parênteses)

	B1	B2	D1	D2	D3	D4
La	8,90 ± 0,76 (8,85 ± 0,90)	1,87 ± 0,05 (2,96 ± 0,11)	42,70 ± 0,33 (47,36 ± 3,05)	33,68 ± 0,91 (39,84 ± 4,34)	34,09 ± 0,89 (41,25 ± 1,81)	36,03 ± 1,01 (37,28 ± 0,44)
Ce	15,10 ± 0,46 (13,04 ± 1,25)	3,07 ± 0,09 (3,87 ± 0,06)	96,13 ± 0,69 (91,54 ± 5,68)	76,63 ± 1,93 (76,48 ± 9,04)	71,88 ± 3,87 (76,85 ± 4,13)	80,95 ± 2,02 (72,08 ± 1,01)
Eu	4,73 ± 0,18 (20,05 ± 1,67)	2,20 ± 0,13 (4,35 ± 0,16)	1,82 ± 0,07 (2,41 ± 0,32)	1,29 ± 0,05 (1,61 ± 0,20)	1,82 ± 0,04 (1,72 ± 0,25)	1,55 ± 0,08 (1,57 ± 0,14)
Gd	0,68 ± 0,02 (0,98 ± 0,12)	0,17 ± 0,01 (0,23 ± 0,03)	4,26 ± 0,06 (5,45 ± 0,46)	4,61 ± 0,21 (5,24 ± 0,65)	3,77 ± 0,05 (5,04 ± 0,56)	4,86 ± 0,02 (4,73 ± 0,37)
Tb	0,07 ± 0,01 (0,43 ± 0,10)	0,02 ± 0,01 (0,10 ± 0,01)	0,46 ± 0,01 (0,69 ± 0,01)	0,54 ± 0,02 (0,66 ± 0,06)	0,42 ± 0,01 (0,63 ± 0,05)	0,56 ± 0,01 (0,61 ± 0,03)
Dy	0,27 ± 0,01 (0,69 ± 0,10)	0,08 ± 0,01 (0,15 ± 0,02)	2,05 ± 0,03 (3,54 ± 0,11)	2,46 ± 0,12 (3,34 ± 0,15)	1,86 ± 0,04 (3,15 ± 0,27)	2,50 ± 0,01 (3,06 ± 0,19)
Ho	0,04 ± 0,01 (0,36 ± 0,09)	0,01 ± 0,01 (0,09 ± 0,01)	0,35 ± 0,01 (0,67 ± 0,03)	0,40 ± 0,02 (0,63 ± 0,02)	0,30 ± 0,01 (0,59 ± 0,04)	0,41 ± 0,01 (0,58 ± 0,03)
Er	0,12 ± 0,01 (0,50 ± 0,08)	0,04 ± 0,01 (0,11 ± 0,01)	0,98 ± 0,01 (1,90 ± 0,06)	1,05 ± 0,05 (1,78 ± 0,12)	0,82 ± 0,01 (1,63 ± 0,14)	1,06 ± 0,01 (1,65 ± 0,07)
Tm	0,01 ± 0,01 (0,38 ± 0,02)	<0,0036 (0,09 ± 0,01)	0,11 ± 0,01 (0,27 ± 0,03)	0,11 ± 0,01 (0,24 ± 0,01)	0,09 ± 0,01 (0,23 ± 0,01)	0,02 ± 0,01 (0,22 ± 0,01)
Yb	0,08 ± 0,01 (0,52 ± 0,08)	0,03 ± 0,02 (0,14 ± 0,01)	0,68 ± 0,01 (1,65 ± 0,19)	0,64 ± 0,03 (1,49 ± 0,03)	0,52 ± 0,01 (1,42 ± 0,09)	0,67 ± 0,01 (1,41 ± 0,07)
Lu	0,01 ± 0,01 (0,42 ± 0,03)	< 0,0042 (0,11 ± 0,01)	0,09 ± 0,01 (0,28 ± 0,06)	0,09 ± 0,01 (0,26 ± 0,03)	0,07 ± 0,01 (0,24 ± 0,02)	0,09 ± 0,01 (0,26 ± 0,02)
Pr	1,51 ± 0,06 (1,65 ± 0,31)	0,31 ± 0,01 (0,46 ± 0,02)	7,93 ± 0,05 (10,0 ± 0,21)	7,56 ± 0,20 (8,69 ± 0,77)	6,89 ± 0,17 (8,53 ± 0,37)	7,44 ± 0,18 (8,07 ± 0,17)
Nd	4,44 ± 0,57 (4,45 ± 0,68)	1,11 ± 0,05 (1,20 ± 0,02)	22,38 ± 0,09 (34,15 ± 1,25)	22,65 ± 1,11 (31,16 ± 3,37)	23,66 ± 1,51 (29,70 ± 2,23)	23,85 ± 0,69 (28,18 ± 1,57)
Sm	27,26 ± 0,25 (29,68 ± 2,28)	3,35 ± 0,22 (6,46 ± 0,25)	5,82 ± 0,12 (7,51 ± 0,50)	5,22 ± 0,30 (6,11 ± 0,60)	4,88 ± 0,18 (6,11 ± 0,54)	5,83 ± 0,19 (5,73 ± 0,31)

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3)

Fonte: A autora (2023)

Tabela 9. Concentração de REE nas amostras de cascalhos de perfuração B1, B2, D1 - D4 utilizando as técnicas UAE e MW-AD (valores entre parênteses)

	D5	D6	D7	E3	E5	F7
La	35,81 ± 0,61	38,97 ± 2,96	29,30 ± 1,49	4,2 ± 0,02	3,97 ± 0,41	8,72 ± 0,16
	(36,11 ± 0,14)	(39,61 ± 0,73)	(26,80 ± 1,14)	(3,90 ± 0,15)	(4,13 ± 0,40)	(9,88 ± 0,51)
Ce	83,49 ± 1,39	84,82 ± 2,11	61,61 ± 1,23	9,51 ± 0,04	8,70 ± 0,78	18,53 ± 0,54
	(71,35 ± 1,81)	(77,95 ± 3,77)	(53,87 ± 1,64)	(9,20 ± 0,71)	(9,07 ± 0,81)	(22,24 ± 2,19)
Eu	1,65 ± 0,06	1,64 ± 0,05	1,64 ± 0,08	0,91 ± 0,06	0,92 ± 0,07	1,20 ± 0,12
	(1,56 ± 0,11)	(1,69 ± 0,09)	(1,43 ± 0,02)	(0,68 ± 0,02)	(0,64 ± 0,03)	(3,26 ± 0,11)
Gd	4,73 ± 0,40	5,02 ± 0,23	4,26 ± 0,28	0,89 ± 0,03	0,81 ± 0,10	1,63 ± 0,07
	(4,84 ± 0,38)	(5,29 ± 0,56)	(3,77 ± 0,10)	(0,77 ± 0,01)	(0,82 ± 0,06)	(1,87 ± 0,15)
Tb	0,54 ± 0,06	0,57 ± 0,03	0,49 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,21 ± 0,01
	(0,63 ± 0,03)	(0,68 ± 0,05)	(0,50 ± 0,02)	(0,12 ± 0,01)	(0,12 ± 0,01)	(0,26 ± 0,08)
Dy	2,42 ± 0,32	2,50 ± 0,10	2,16 ± 0,15	0,69 ± 0,03	0,61 ± 0,09	1,12 ± 0,04
	(3,16 ± 0,16)	(3,41 ± 0,30)	(2,49 ± 0,09)	(0,65 ± 0,02)	(0,73 ± 0,04)	(1,44 ± 0,03)
Ho	0,40 ± 0,05	0,40 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,01
	(0,59 ± 0,03)	(0,64 ± 0,04)	(0,47 ± 0,01)	(0,14 ± 0,01)	(0,15 ± 0,01)	(0,28 ± 0,04)
Er	1,03 ± 0,09	1,06 ± 0,05	0,90 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,37 ± 0,07	0,57 ± 0,02
	(1,66 ± 0,11)	(1,78 ± 0,15)	(1,29 ± 0,01)	(0,40 ± 0,01)	(0,45 ± 0,02)	(0,78 ± 0,08)
Tm	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01
	(0,22 ± 0,01)	(0,24 ± 0,02)	(0,18 ± 0,01)	(0,07 ± 0,01)	(0,06 ± 0,01)	(0,10 ± 0,01)
Yb	0,66 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,54 ± 0,04	0,39 ± 0,02	0,32 ± 0,07	0,42 ± 0,02
	(1,45 ± 0,07)	(1,52 ± 0,09)	(1,09 ± 0,05)	(0,38 ± 0,03)	(0,39 ± 0,04)	(0,70 ± 0,05)
Lu	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	(0,25 ± 0,02)	(0,25 ± 0,02)	(0,20 ± 0,01)	(0,08 ± 0,01)	(0,07 ± 0,01)	(0,11 ± 0,01)
Pr	7,56 ± 0,12	7,75 ± 0,24	6,95 ± 0,34	0,91 ± 0,01	0,84 ± 0,13	2,09 ± 0,07
	(8,09 ± 0,08)	(8,81 ± 0,42)	(6,20 ± 0,20)	(0,94 ± 0,07)	(1,01 ± 0,06)	(2,29 ± 0,01)
Nd	23,21 ± 1,24	24,68 ± 0,94	21,06 ± 1,11	3,73 ± 0,12	3,45 ± 0,41	8,02 ± 0,21
	(28,77 ± 1,03)	(31,66 ± 2,15)	(21,90 ± 0,53)	(3,38 ± 0,23)	(3,93 ± 0,24)	(8,96 ± 0,81)
Sm	5,88 ± 0,20	6,04 ± 0,18	5,50 ± 0,30	1,81 ± 0,08	1,80 ± 0,14	2,73 ± 0,21
	(5,72 ± 0,20)	(6,23 ± 0,46)	(4,74 ± 0,13)	(1,51 ± 0,10)	(1,47 ± 0,07)	(5,78 ± 0,20)

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3)

Fonte: A autora (2023)

O teste t-pareado foi aplicado para comparar as concentrações dos REE obtidas com os dois procedimentos de preparo de amostra. Os valores de $t_{\text{calculado}}$ foram inferiores ao t_{critico} (2,20) para os elementos La, Ce, Eu, Gd e Sm, mostrando que não houve diferença significativa entre as médias dos dois procedimentos avaliados, a um nível de confiança de 95%. Para os demais elementos, os valores de $t_{\text{calculado}}$ foram superiores ao t_{critico} , indicando que as concentrações obtidas nos dois procedimentos são estatisticamente diferentes.

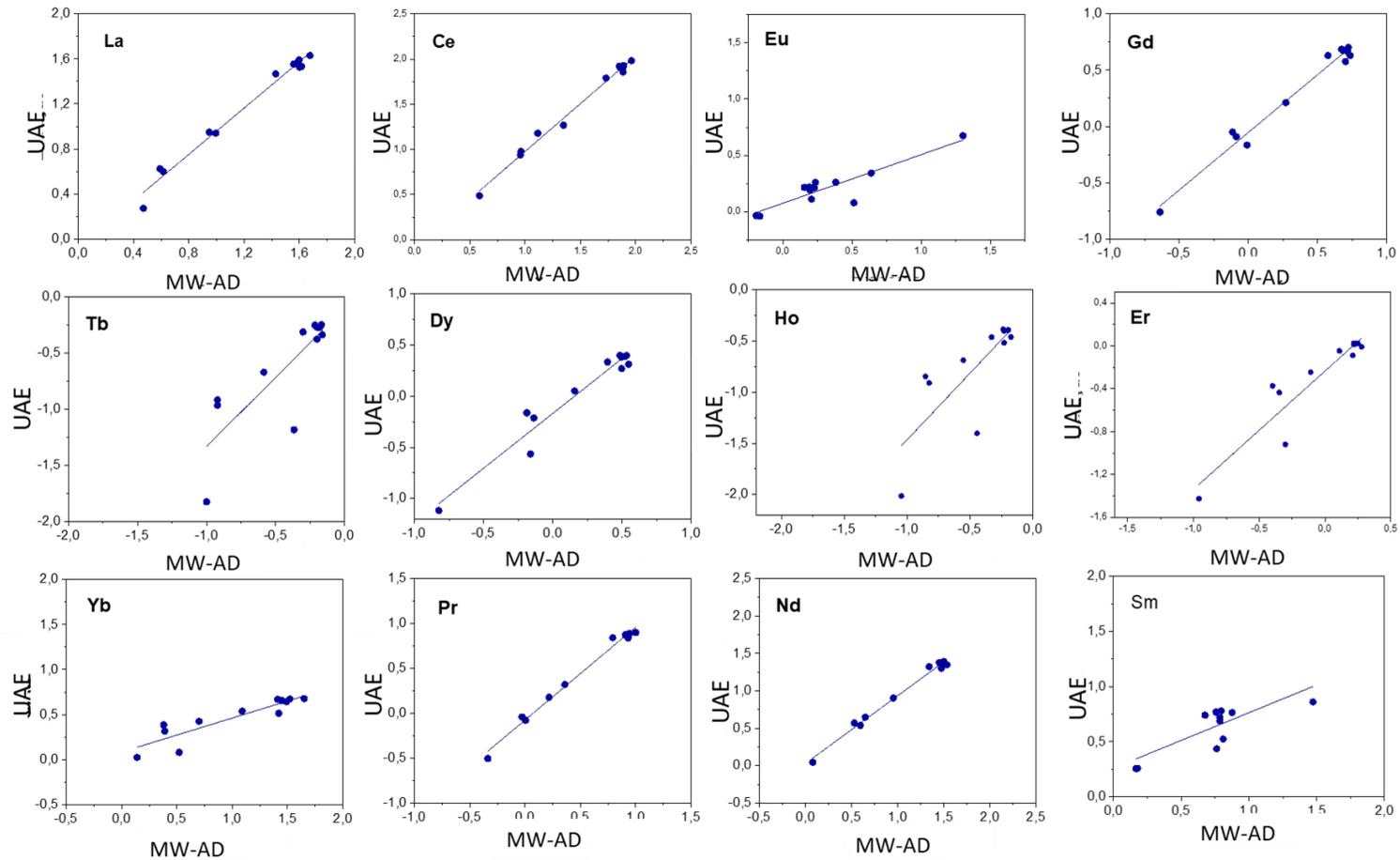
A análise de regressão linear, assim como o teste t-pareado, é amplamente aplicada em comparações de metodologias. Embora estes

possibilitem a obtenção de informações semelhantes em relação a exatidão das metodologias, a regressão linear pode fornecer informações complementares ao teste t-pareado, por isso, a análise de regressão também foi aplicada.

A análise de regressão linear permite avaliar a relação entre duas variáveis com a construção de modelos que definem a forma específica da relação linear (MILLER; MILLER, 2010). Assim, para a análise de regressão linear, inicialmente foi comparado as variâncias dos dois procedimentos analíticos pela aplicação do teste F, a um nível de confiança de 95%. Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre as variâncias obtidas por UAE e MW-AD.

Os gráficos de correlação foram então gerados para os dados das Tabelas 12 e 13 e estão apresentados na Figura 20. Os respectivos coeficientes de regressão são mostrados na Tabela 14. A qualidade dos ajustes dos modelos foi verificada pela aplicação do teste F a um nível de confiança de 95% (MILLER; MILLER, 2010). Os resultados do teste F mostraram que os modelos gerados foram significativos, com exceção dos modelos para os elementos Tm e Lu e, portanto os resultados referentes a esses metais não foram apresentados.

Figura 20. Gráficos de correlação entre as técnicas UAE e MW-AD para os elementos terras raras. Resultados normalizados para as concentrações dos elementos químicos através do \log_{10}



Fonte: A autora (2023)

Na Figura 20 e Tabela 14 são mostrados os resultados da análise de regressão linear para comparação dos resultados obtidos através da UAE e MW-AD, em vermelho os REE que não apresentaram análise de regressão linear satisfatória ($a=r=1$ e $b = 0$ para nível de 95% confiança) (MILLER; MILLER, 2010).

Tabela 10. Análise de regressão linear para comparação das técnicas UAE e MW-AD. Os valores entre parênteses referem-se aos intervalos de confiança com confiabilidade de 95%

Elemento	Coefficientes de regressão	R
La	$y = 1,03(\pm 0,09)x - 0,07 (\pm 0,12)$	0,9916
Ce	$y = 1,06 (\pm 0,07)x - 0,08 (\pm 0,11)$	0,9957
Eu	$y = 0,43 (\pm 0,15)x + 0,08 (\pm 0,07)$	0,9007
Gd	$y = 1,02 (\pm 0,11)x - 0,05 (\pm 0,06)$	0,9887
Tb	$y = 1,23 (\pm 0,06)x - 0,10 (\pm 0,32)$	0,8211
Dy	$y = 1,07 (\pm 0,18)x - 0,16 (\pm 0,08)$	0,9720
Ho	$y = 1,30 (\pm 0,71)x - 0,16 (\pm 0,37)$	0,7914
Er	$y = 1,10 (\pm 0,30)x - 0,23 (\pm 0,11)$	0,9325
Yb	$y = 1,13 (\pm 0,48)x - 0,35 (\pm 0,14)$	0,8591
Pr	$y = 1,03 (\pm 0,07)x - 0,07 (\pm 0,05)$	0,9949
Nd	$y = 0,90 (\pm 0,07)x + 0,03 (\pm 0,08)$	0,9943
Sm	$y = 0,50 (\pm 0,27)x + 0,26 (\pm 0,21)$	0,7986

Fonte: A autora (2023)

Os coeficientes de correlação indicaram a existência de uma relação muito forte entre os resultados obtidos nos dois métodos analíticos para as concentrações de La, Ce, Pr, Nd, Gd e Dy ($r > 0,97$) em amostras de cascalho de perfuração. No entanto, avaliar isoladamente o coeficiente de correlação pode levar a uma interpretação inadequada dos resultados, já que mesmo resultados não lineares podem apresentar um coeficiente de correlação próximo de 1. Assim, foi fundamental estabelecer os intervalos de confiança para os coeficientes de regressão para verificar se estes diferem significativamente de zero e de 1. Os intervalos de confiança também permitem avaliar a precisão dos coeficientes, ou seja, quanto menor o intervalo de confiança maior a precisão. Observa-se na Tabela 14 que apenas os elementos La, Ce e Gd apresentaram

coeficientes de correlação forte ($r > 0,97$) com coeficientes de regressão inclusos nos respectivos intervalos de confiança, a nível de confiança de 95% (MILLER; MILLER, 2010).

A análise dos resíduos também mostrou a adequabilidade dos modelos de regressão linear apresentando uma distribuição normal. No entanto, para os elementos Dy, Pr e Nd os coeficientes de regressão não se encontram dentro dos respectivos intervalos de confiança indicando que os modelos não apresentam um comportamento adequado. A magnitude dos coeficientes de regressão para as concentrações de Tb, Ho, Er, Yb, Sm e Eu foi um indicativo que os modelos de análise de regressão linear para esses elementos químicos não são adequados. Além disso, a grande amplitude dos intervalos de confiança observada para esses metais sugere uma baixa precisão.

Desta forma, a análise estatística dos resultados através do teste t-pareado e da análise de regressão linear permite concluir que a UAE é uma técnica adequada para o preparo de amostras de CP para determinação dos elementos La, Ce e Gd. O teste t-pareado não apontou para uma diferença significativa entre as concentrações de Eu e Sm obtidas por ambos procedimentos de preparo de amostra, no entanto, a análise de regressão linear indicou incertezas associadas a esses elementos químicos.

Todavia, há dois pontos principais que devem ser ressaltados: (1) as metodologias foram aplicadas em doze amostras de CP e, dados relacionados a um pequeno tamanho amostral, podem ser insuficientes para demonstrar a existência de uma relação adequada entre as variáveis, e (2) a metodologia foi desenvolvida utilizando um banho ultrassônico, o qual apresenta como característica a baixa intensidade e a transmissão indireta da energia ultrassônica. Além disso, o equipamento especificamente utilizado nesse trabalho não permitia variações na amplitude e/ou frequência, fatores importantes para eficiência de extração. Na literatura tem sido apresentado que o uso de sonda ultrassônica proporciona maior eficiência de extração de REE em rochas carbonáceas quando comparado aos dispositivos *cup horn* e banho (GATIBONI *et al.*, 2019; e DIEHL *et al.*, 2018). Em virtude desses fatos, um estudo adicional, utilizando outros dispositivos de ultrassom, seria oportuno.

As metodologias propostas são destinadas a determinação da concentração total dos REE em CP, sendo essenciais para o monitoramento ambiental e informações geoquímicas das regiões onde os poços são perfurados. Entretanto, somente as informações referentes a concentração total dos elementos não são suficientes para avaliar adequadamente a mobilidade e o risco ambiental dos REE presentes do CP. Neste caso, o fracionamento químico dos REE nas amostras de CP, realizado por meio de procedimentos de extração sequencial, torna-se fundamental para correta avaliação dos potenciais impactos ambientais da destinação inadequada destas amostras.

5.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Com a crescente demanda industrial de REE e, conseqüentemente, do aporte antropogênico, pesquisas relacionadas à disponibilidade e mobilidade desses elementos no ambiente são cada vez mais importantes. Assim, o procedimento de extração sequencial BCR foi aplicado em três amostras de cascalhos de perfuração de um poço de exploração de petróleo (D1, D3 e D7), obtendo-se quatro frações: F1 (solúvel em ácido fraco), F2 (reduzível), F3 (oxidante) e F4 (residual). Este procedimento, auxilia na avaliação do comportamento dos REE simulando diferentes condições ambientais.

5.4.1. Parâmetros de desempenho analítico

Os parâmetros de desempenho analítico para a metodologia analítica aplicada para quantificação de REE nas diferentes frações de cascalho de perfuração por ICP-MS estão apresentadas na Tabela 15. Os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram obtidos considerando três vezes e dez vezes o desvio padrão de 10 medições da solução do branco analítico dividido pelo coeficiente angular da respectiva curva de calibração, respectivamente.

Tabela 11. Valores do limite de quantificação (LoQ) e desvio padrão relativo (RSD) para fracionamento de REE em cascalho de perfuração após o procedimento de extração sequencial (F1, F2, F3 e F4) e quantificação por ICP-MS

REE	LoQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				RSD (%)
	F1	F2	F3	F4	
La	0,9	1,0	0,8	26	2 – 23
Ce	1,5	2,2	1,7	165	2 – 24
Eu	0,8	0,5	1	10	3 – 20
Gd	1,6	0,9	1,4	23	2 – 16
Tb	0,9	0,7	0,4	7	3 – 22
Dy	1,4	0,9	2,2	20	1 – 16
Ho	1,0	0,5	0,4	3	3 – 24
Er	2,2	1,5	2,1	20	3 – 16
Tm	0,8	0,6	0,6	13	3 – 23
Yb	1,6	2	2,3	17	3 – 22
Lu	0,7	0,5	0,4	7	2 – 17
Pr	1,1	0,5	0,3	198	3 – 18
Nd	0,9	1,0	0,8	17	3 – 17
Sm	1,5	2,2	1,7	73	2 – 14

Fonte: A autora (2023)

O desvio padrão relativo (RSD) foi utilizado para expressar a precisão analítica, sendo obtido considerando as concentrações de REE em diferentes frações. Para as amostras D1 e D3, os RSD variaram entre 2 e 6% na F1, 2 e 4% na F2, 1 e 18% na F3 e 2 e 8% na F4. Enquanto para a amostra D7 os valores variaram entre 5 e 16% na F1, 14 e 24% na F2, 3 e 24% na F3 e 4 e 23% na F4. Como observado, os valores de RSD obtidos variaram de 1 a 24%, e os valores mais elevados foram obtidos para a amostra D7 em todas as frações avaliadas. Esta precisão também pode estar associada às características da amostra e ao próprio procedimento de extração sequencial, que, embora eficiente, envolve diversas etapas que podem afetar a precisão dos resultados (BABYAK *et al.* 2010). Além disso, a heterogeneidade das amostras submetidas à extração

sequencial tem sido relacionada com os valores elevados de RSD (BABYAK *et al.* 2010). Conseqüentemente, considerando a complexidade dos CP e o procedimento de extração sequencial aplicado, os valores de RSD encontrados são aceitáveis para a análise proposta (AOAC, 2016).

O controle de qualidade foi confirmado pela exatidão do procedimento de extração sequencial BCR nas diferentes frações, sendo verificada pela análise de um material de referência certificado de rocha (NCS DC 73303). As concentrações de REE obtidas para cada fração após o procedimento BCR no CRM de rocha (NCS DC 73303), e a concordância comparada com os valores certificados, estão apresentados na Tabela 16. A concordância para cada elemento foi obtida, através da razão do somatório das concentrações obtidas nas quatro frações, pelo valor de concentração de referência expresso no certificado.

As concordâncias variaram de 82 a 107%, logo, esses valores encontrados são aceitáveis para análise química quantitativa, encontrada na literatura, para fracionamento pelo procedimento BCR (LECOMTE *et al.* 2017; LIN *et al.* 2018; MIHAJLOVIC *et al.*, 2014; OONK *et al.* 2018;). Sendo assim, a análise do CRM de rocha foi considerada satisfatória para fracionamento de REE em CP. A soma das concentrações de REE obtidas nas diferentes frações foram comparadas com os valores certificados no CRM de rocha (NCS DC 73303) pela aplicação do teste t-pareado, a um nível de confiança de 95%. O valor de $t_{\text{calculado}}$ de 2,14 foi menor do que o valor de t_{critico} (2,16), indicando que não há diferença significativa entre as concentrações totais de REE obtidas pelo somatório das quatro frações e as concentrações certificadas.

Tabela 12. Concentração de REE em diferentes frações após análise do CRM de rocha (NCS DC 73303) utilizando o procedimento de extração sequencial BCR e as concordâncias comparadas com os respectivos valores certificados

NCS DC 73303							
REE	F1 (mg kg ⁻¹)	F2 (mg kg ⁻¹)	F3 (mg kg ⁻¹)	F4 (mg kg ⁻¹)	Soma das frações (mg kg ⁻¹)*	Certificado (mg kg ⁻¹)	Concordância, %
La	3,29 ± 0,07	1,32 ± 0,11	0,02 ± 0,01	43,75 ± 2,12	48,38 ± 2,12	56 ± 5	86
Ce	5,24 ± 0,11	2,30 ± 0,19	<0,0017	87,09 ± 2,45	94,63 ± 2,46	105 ± 8	90
Eu	0,12 ± 0,01	0,051 ± 0,002	0,004 ± 0,001	2,81 ± 0,06	2,98 ± 0,07	3,2 ± 0,2	93
Gd	0,41 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,008 ± 0,002	8,57 ± 0,15	9,15 ± 0,15	8,5 ± 0,6	107
Tb	0,041 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,0009 ± 0,0001	1,02 ± 0,02	1,08 ± 0,02	1,2 ± 0,2	85
Dy	0,22 ± 0,01	0,079 ± 0,003	0,005 ± 0,001	4,79 ± 0,13	5,09 ± 0,13	5,6 ± 0,3	91
Ho	0,031 ± 0,002	0,0098 ± 0,0003	0,0008 ± 0,0001	0,758 ± 0,003	0,80 ± 0,01	0,88 ± 0,04	91
Er	0,089 ± 0,003	0,031 ± 0,002	0,0021 ± 0,0002	1,79 ± 0,03	1,91 ± 0,03	2,0 ± 0,2	96
Tm	0,021 ± 0,001	0,003 ± 0,001	<0,0006	0,219 ± 0,002	0,25 ± 0,01	0,28 ± 0,04	89
Yb	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01	<0,0023	1,21 ± 0,01	1,29 ± 0,01	1,5 ± 0,4	86
Lu	0,005 ± 0,001	0,002 ± 0,001	<0,0004	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,05	84
Pr	0,58 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,0041 ± 0,0002	10,30 ± 0,27	11,11 ± 0,27	13,2 ± 1,3	84
Nd	2,42 ± 0,08	0,90 ± 0,07	0,02 ± 0,01	45,2 ± 0,1	48,5 ± 0,1	54 ± 4	90
Sm	0,40 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,008 ± 0,001	8,82 ± 0,19	9,38 ± 0,20	10,2 ± 0,5	92

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Soma das frações = F1+F2+F3+F4

*Incertezas calculadas de acordo com a equação (CHRISTIAN, 2013): $s = \sqrt{s_1 + s_2 + s_3 + s_4}$

Fonte: A autora (2023)

5.4.2. Fracionamento de REE em cascalhos de perfuração

O procedimento de extração sequencial BCR foi aplicado em três amostras de CP, obtendo-se quatro frações: F1 (solúvel em ácido fraco), F2 (redutível), F3 (oxidante) e F4 (residual). Cada fração apresenta um comportamento diferente dos REE em relação à remobilização em diferentes condições ambientais. As concentrações de REE determinadas em cada fração e as respectivas porcentagens de concordância para cada REE estão apresentadas nas Tabelas 17, 18 e 19 para as amostras D1, D3 e D7, respectivamente. As concordâncias foram obtidas como a razão entre a soma das frações e a concentração total obtida após a decomposição total da amostra empregando a digestão ácida assistida por micro-ondas. As concordâncias para as três amostras variaram entre 81 e 114%, que, considerando a complexidade das amostras de cascalho de perfuração, são satisfatórios para aplicação de extração sequencial para fracionamento de REE.

Tabela 13. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D1 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas

Analito	D1				Soma das frações (mg kg ⁻¹)*	Concordância %
	F1 (mg kg ⁻¹)	F2 (mg kg ⁻¹)	F3 (mg kg ⁻¹)	F4 (mg kg ⁻¹)		
La	3,35 ± 0,12	6,84 ± 0,16	0,44 ± 0,08	38,43 ± 2,36	49,06 ± 2,37	104
Ce	6,18 ± 0,22	14,61 ± 0,37	0,21 ± 0,04	71,99 ± 3,57	92,99 ± 3,60	102
Eu	0,09 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,04 ± 0,01	1,67 ± 0,07	2,09 ± 0,07	86
Gd	0,47 ± 0,02	1,18 ± 0,03	0,14 ± 0,02	4,03 ± 0,14	5,82 ± 0,15	107
Tb	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,021 ± 0,002	0,45 ± 0,02	0,65 ± 0,02	94
Dy	0,304 ± 0,004	0,71 ± 0,02	0,08 ± 0,01	2,47 ± 0,08	3,56 ± 0,08	101
Ho	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,005	0,01 ± 0,002	0,41 ± 0,01	0,59 ± 0,01	89
Er	0,179 ± 0,007	0,35 ± 0,01	0,041 ± 0,005	1,34 ± 0,04	1,91 ± 0,05	100
Tm	0,02 ± 0,01	0,041 ± 0,001	0,0029 ± 0,0006	0,18 ± 0,01	0,24 ± 0,08	89
Yb	0,151 ± 0,005	0,241 ± 0,008	0,019 ± 0,003	1,19 ± 0,03	1,60 ± 0,03	97
Lu	0,02 ± 0,01	0,0301 ± 0,0007	0,0029 ± 0,0005	0,17 ± 0,01	0,22 ± 0,01	83
Pr	0,64 ± 0,03	1,66 ± 0,05	0,13 ± 0,01	7,51 ± 0,36	9,94 ± 0,36	99
Nd	2,54 ± 0,14	6,68 ± 0,15	0,59 ± 0,07	26,22 ± 0,99	36,03 ± 1,01	105
Sm	0,44 ± 0,03	1,24 ± 0,04	0,16 ± 0,02	5,49 ± 0,20	7,33 ± 0,21	98

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Soma das frações = F1+F2+F3+F4//

*Incertezas calculadas de acordo com a equação (CHRISTIAN, 2013): $s = \sqrt{s_1 + s_2 + s_3 + s_4}$

Fonte: A autora (2023)

Tabela 14. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D3 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas

Analito	D3					Concor dância %
	F1 (mg kg ⁻¹)	F2 (mg kg ⁻¹)	F3 (mg kg ⁻¹)	F4 (mg kg ⁻¹)	Soma das frações (mg kg ⁻¹)*	
La	4,06 ± 0,11	8,61 ± 0,24	0,31 ± 0,01	27,59 ± 1,69	40,57 ± 1,71	98
Ce	7,43 ± 0,21	18,00 ± 0,55	0,11 ± 0,002	50,38 ± 3,26	75,92 ± 3,31	99
Eu	0,41 ± 0,01	0,52 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,81 ± 0,01	1,79 ± 0,03	104
Gd	0,63 ± 0,02	1,64 ± 0,06	0,12 ± 0,01	2,72 ± 0,02	5,11 ± 0,07	101
Tb	0,07 ± 0,002	0,18 ± 0,006	0,013 ± 0,001	0,27 ± 0,01	0,53 ± 0,02	84
Dy	0,39 ± 0,01	0,94 ± 0,03	0,061 ± 0,001	1,21 ± 0,09	2,60 ± 0,10	83
Ho	0,07 ± 0,004	0,15 ± 0,005	0,010 ± 0,003	0,27 ± 0,02	0,50 ± 0,02	85
Er	0,20 ± 0,007	0,42 ± 0,02	0,030 ± 0,003	0,7 ± 0,04	1,35 ± 0,04	83
Tm	0,02 ± 0,001	0,04 ± 0,001	0,004 ± 0,0002	0,13 ± 0,01	0,19 ± 0,01	83
Yb	0,16 ± 0,004	0,26 ± 0,01	0,014 ± 0,001	0,75 ± 0,04	1,18 ± 0,04	83
Lu	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,009	0,0019 ± 0,0003	0,16 ± 0,01	0,22 ± 0,01	93
Pr	0,80 ± 0,02	2,14 ± 0,09	0,090 ± 0,004	5,42 ± 0,39	8,45 ± 0,40	99
Nd	3,33 ± 0,11	8,95 ± 0,33	0,50 ± 0,02	20,25 ± 1,48	33,03 ± 1,52	111
Sm	0,62 ± 0,01	1,71 ± 0,06	0,14 ± 0,01	3,61 ± 0,25	6,08 ± 0,25	100

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Soma das frações = F1+F2+F3+F4//

*Incertezas calculadas de acordo com a equação (CHRISTIAN, 2013): $s = \sqrt{s_1 + s_2 + s_3 + s_4}$

Fonte: A autora (2023)

Tabela 15. Concentrações de REE em diferentes frações na amostra D7 utilizando a extração sequencial BCR e concordância comparada com as concentrações totais obtidas após a digestão assistida por micro-ondas

Analito	D7					Concor dância, %
	F1 (mg kg ⁻¹)	F2 (mg kg ⁻¹)	F3 (mg kg ⁻¹)	F4 (mg kg ⁻¹)	Soma das frações (mg kg ⁻¹)*	
La	4,60 ± 0,39	6,03 ± 1,04	0,7 ± 0,02	18,21 ± 1,84	29,54 ± 2,15	110
Ce	7,67 ± 1,24	15,51 ± 3,09	0,15 ± 0,04	31,23 ± 4,50	54,56 ± 5,60	101
Eu	0,18 ± 0,01	0,34 ± 0,07	0,029 ± 0,003	1,02 ± 0,15	1,57 ± 0,16	110
Gd	0,69 ± 0,11	1,21 ± 0,20	0,081 ± 0,003	2,25 ± 0,35	4,23 ± 0,42	112
Tb	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,009 ± 0,002	0,34 ± 0,01	0,56 ± 0,02	112
Dy	0,43 ± 0,03	0,35 ± 0,01	0,031 ± 0,003	1,66 ± 0,30	2,47 ± 0,30	99
Ho	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,014 ± 0,003	0,29 ± 0,05	0,53 ± 0,05	113
Er	0,21 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,029 ± 0,002	0,94 ± 0,20	1,46 ± 0,20	113
Tm	0,031 ± 0,003	0,029 ± 0,001	0,0039 ± 0,0003	0,13 ± 0,03	0,19 ± 0,03	108
Yb	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,05	0,019 ± 0,001	0,82 ± 0,18	1,23 ± 0,19	113
Lu	0,021 ± 0,005	0,029 ± 0,001	0,0031 ± 0,0003	0,13 ± 0,03	0,18 ± 0,03	92
Pr	0,83 ± 0,06	1,59 ± 0,17	0,061 ± 0,003	3,88 ± 0,69	6,36 ± 0,71	102
Nd	3,37 ± 0,31	6,30 ± 1,10	0,28 ± 0,03	14,64 ± 2,08	24,59 ± 2,38	112
Sm	0,59 ± 0,07	1,00 ± 0,14	0,10 ± 0,01	3,57 ± 0,35	5,26 ± 0,38	85

Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Soma das frações = F1+F2+F3+F4 //

*Incertezas calculadas de acordo com a equação (CHRISTIAN, 2013): $s = \sqrt{s_1 + s_2 + s_3 + s_4}$

Fonte: A autora (2023)

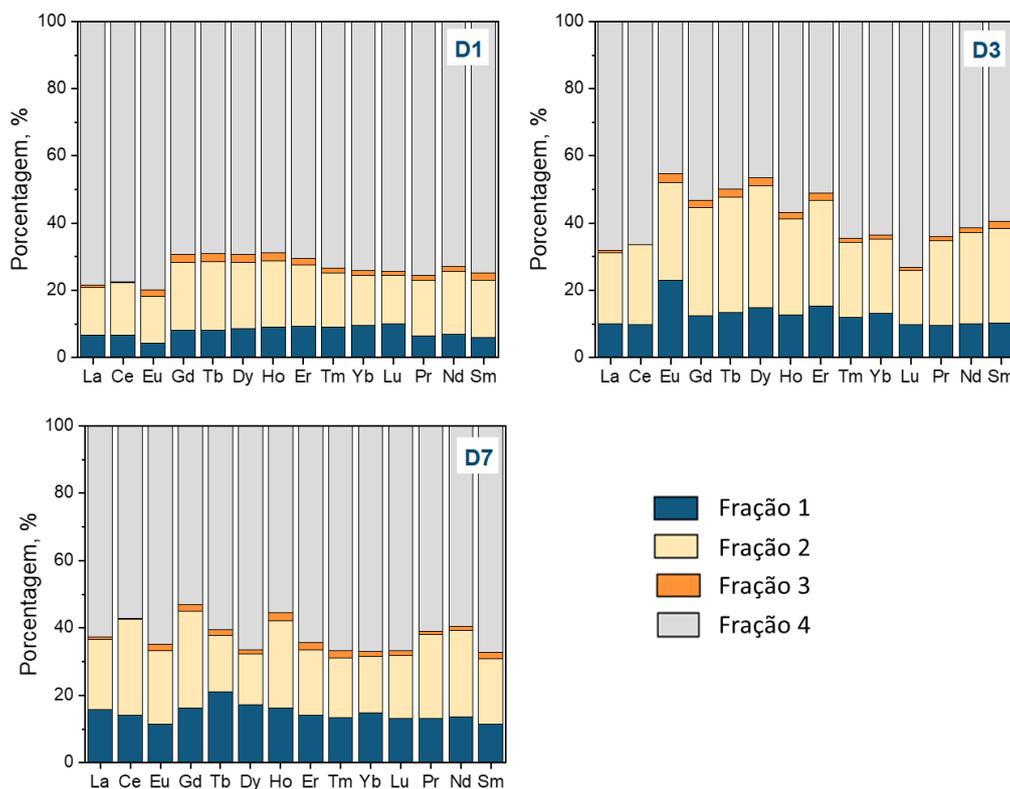
Os elementos terras raras podem ser classificados como leves (LREE) e pesados (HREE) compreendendo os elementos químicos de La a Sm e Eu a Lu, respectivamente (BINNEMANS *et al.*, 2013; VONCKEN, 2016). Como observado nas Tabelas 17, 18 e 19, as amostras analisadas apresentaram maiores concentrações de LREE, conseqüentemente, esses elementos químicos estão presentes em maior concentração nas frações analisadas. Cério, que foi o elemento químico mais abundante, apresentou concentrações entre 6,18 a 7,67 mg kg⁻¹ (F1); 14,61 a 18,00 mg kg⁻¹ (F2); 0,11 a 0,21 mg kg⁻¹ (F3) e 31,23 a 71,99 mg kg⁻¹ (F4) nas três amostras de CP analisadas.

De acordo com a literatura, LREE são mais abundantes na crosta terrestre que os HREE e Ce é o elemento químico mais abundante entre os REE (Voncken, 2016). Mittermüller *et al.* (2016) reportaram maiores concentrações de LREE em comparação aos HREE em solos e rejeitos de mina. Os

pesquisadores também encontraram que o Ce foi o elemento químico mais abundante em todas as amostras. Zhang e Gao (2015) analisaram amostras de sedimento de superfície da baía costeira de Bohai e encontraram maiores concentrações de LREE, destacando a concentração de Ce, sobre os outros REE.

As porcentagens médias em cada fração das amostras de CP analisadas foram obtidas pela razão entre a concentração de REE em cada fração e a soma das concentrações de REE em todas as frações. Os resultados estão apresentados na Figura 21.

Figura 21. Fracionamento de REE em amostras de cascalho de perfuração utilizando o método BCR. Fração 1 – solúvel em ácido fraco (F1), Fração 2 – redutível (F2), Fração 3 – oxidante (F3) e Fração 4 – residual (F4)



Fonte: A autora (2023)

As concentrações de REE nas frações das amostras de CP analisadas foram encontradas da seguinte forma: residual (F4) > redutível (F2) > solúvel em ácido fraco (F1) > oxidante (F3). Na F1 estão presentes os REE que são

fracamente adsorvidos ou ligados a carbonatos e os permutáveis. Esta fração contém os elementos químicos mais disponíveis, ou seja, os REE podem ser facilmente lixiviados no ambiente (TOLLER *et al.*, 2022). As porcentagens de REE extraídos nesta fração nas amostras de DC analisadas variaram de 4,3 a 23,0%.

Na F2, a porcentagem de extração de REE variou entre 13,8 e 36,3% e, conforme observado na Figura 21, a amostra D3 apresentou porcentagens maiores que as outras amostras. Nesta fração são encontrados os REE associados aos óxidos de ferro e manganês e que podem ser lixiviados para o ambiente em condições redutoras. As menores concentrações de REE foram encontradas na F3, na qual as porcentagens de extração variaram de 0,1 a 2,7%. Nesta fração os elementos químicos estão ligados à matéria orgânica e sulfetos e podem ser liberados sob condições fortemente oxidantes (MITTERMÜLLER *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2021). Considerando as características das amostras analisadas, o teor de carbono orgânico está relacionado à matéria orgânica presente no CP, o que pode estar associado à existência de óleo em sua composição.

As maiores concentrações de REE foram encontradas na F4, onde os percentuais de REE variaram de 45% até 80%. Os REE encontrados nesta fração estão fortemente ligados às estruturas cristalinas dos minerais e têm menor probabilidade de serem lixiviados para o meio ambiente, por isso são considerados indisponíveis (MIHAJLOVIC *et al.*, 2014). No entanto, o fracionamento químico depende das características das matrizes e do processo de extração sequencial selecionado.

Zhang e Gao (2014) avaliaram o fracionamento de REE em areia e sedimentos de areia da Baía de Bohai (China) pelo procedimento de extração sequencial BCR. Os pesquisadores observaram que as maiores concentrações de REE foram encontradas na fração residual, seguido pela redutível, solúvel em ácido fraco e oxidante, da mesma forma que foi encontrado nesse estudo.

O procedimento BCR também foi aplicado por Park *et al.* (2021) para avaliar a lixiviação de REE em cinzas de carvão. Neste estudo a porcentagem de REE encontrada na fração residual variou entre 60 e 70%. Os autores também observaram elevadas porcentagens de extração na fração 3 (oxidante),

principalmente La, Ce e Nd, e concentração baixa de REE na fração 1 (solúvel em ácido fraco).

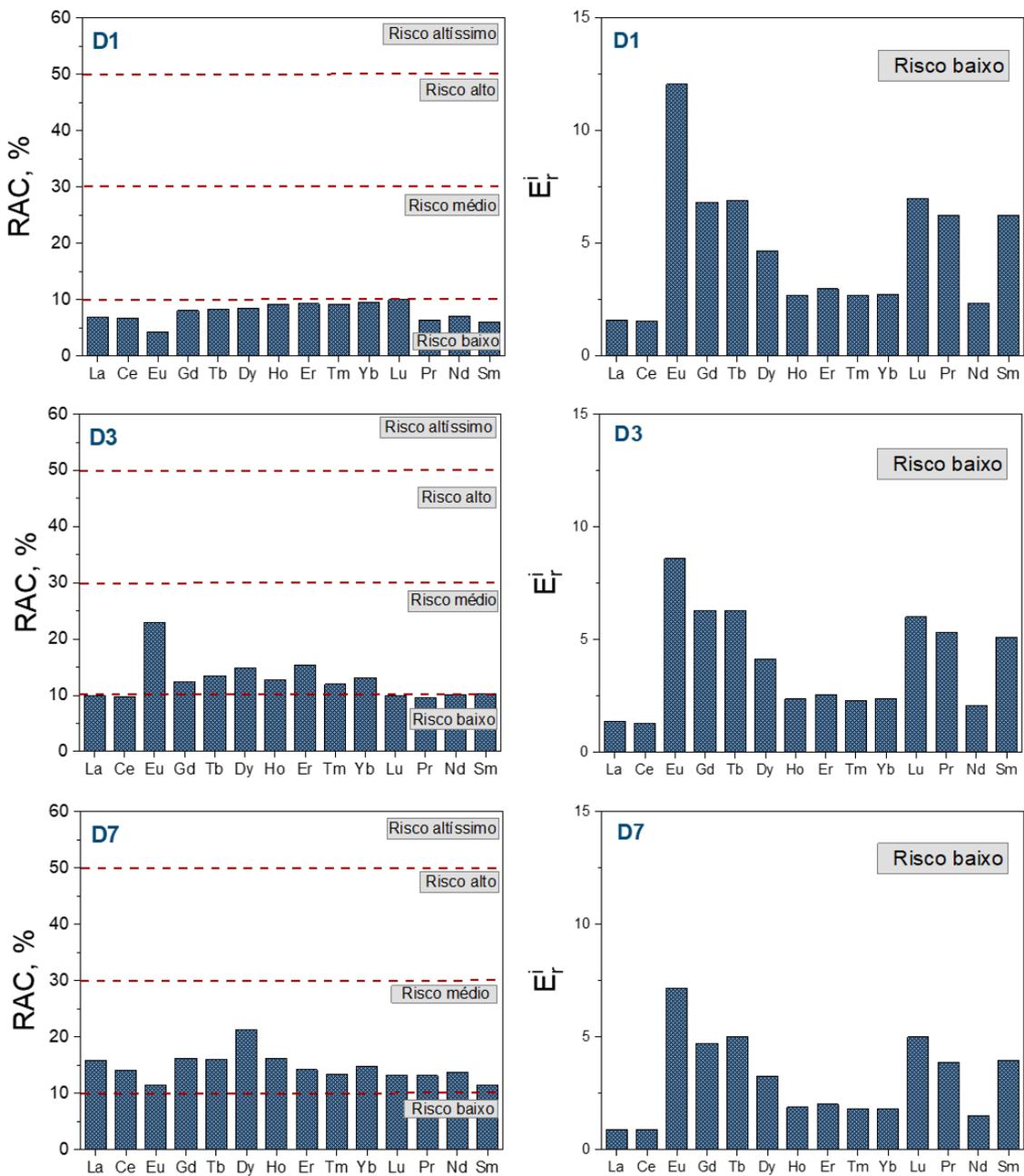
Durn *et al.* (2021) aplicaram o procedimento de extração sequencial de Tessier para avaliar o fracionamento de REE em amostras de solo da península da Ístria, Croácia. Neste estudo, os resultados também mostraram a presença predominante de REE na fração residual.

Wiche *et al.* (2017) avaliaram o fracionamento de La, Nd, Gd e Er em solos da área de mineração de Freiberg (Alemanha) usando o procedimento de extração sequencial de seis frações. Os autores observaram que aproximadamente 1% dos REE foram encontrados na fração permutável, enquanto a maioria dos REE selecionados estavam presentes nas frações 5 (óxido cristalino) e 6 (residual), indicando que os REE estão associados à rede cristalina dos óxidos de ferro e silicatos refratários.

5.4.3. Avaliação de risco ambiental

A extração sequencial mostrou que os REE estão ligados aos CP em diferentes frações, apresentando diferentes mobilidade e disponibilidade e, conseqüentemente, diferentes riscos ao ambiente. Assim, a investigação do risco ambiental associado aos REE em amostras de CP de poços de petróleo de águas ultra profundas foi realizada considerando os índices RAC, E_r^i e RI. Os valores de RAC e E_r^i estão apresentados na Figura 22.

Figura 22. Análise do código de avaliação de risco (RAC) e fator de risco potencial (E_r^i) para as amostras de cascalho de perfuração



Fonte: A autora (2023)

O índice RAC tem sido baseado na concentração dos REE na fração 1, em que os metais estão fracamente ligados, fornecendo informações importantes sobre a retenção dos elementos químicos nas amostras analisadas

e seus potenciais riscos ao meio ambiente (NEMATÍ *et al.*, 2011; NKINAHAMIRA *et al.*, 2019). Os valores de RAC para a amostra D1 foram inferiores a 10%, indicando um baixo risco para todos os REE. No entanto, para a amostra D7, os valores foram entre 11 e 21%, mostrando um risco médio para os REE. Para a amostra D3, as concentrações de La, Ce, Lu, Pr, Nd e Sm apresentaram baixo risco (RAC < 11%) e os demais REE apresentaram risco médio (12 < RAC < 16%), principalmente o Eu (RAC = 23%). Apesar do RAC ser um índice amplamente aplicado para avaliação de risco ambiental, a mobilidade e a disponibilidade de REE no ambiente com base nesse parâmetro ainda são escassas.

Bahaloo-Horeh e Mousavi (2020) aplicaram o índice RAC para avaliar o risco ambiental de conversores catalíticos automotivos. Os pesquisadores consideraram as amostras analisadas como sendo de baixo risco ambiental para La, Ce, Nd e Pr. Nkinahamira *et al.* (2018) também avaliaram a concentração de REE em amostras de lodo de esgoto coletadas na cidade de Xiamen (China) e, considerando o índice RAC para os REE, as amostras analisadas foram classificadas como sendo de baixo risco ao meio ambiente.

Os valores de E_r^i indicaram o risco ecológico potencial para cada REE, como mostrado na Figura 22. Logo, pode ser observado, que todos os metais avaliados neste trabalho apresentaram baixo risco nos CP analisados ($E_r^i < 12$). Além disso, os valores de RI foram inferiores a 66, classificando essas amostras como de baixo risco ecológico. O potencial risco ecológico de REE em solos de bacias hidrográficas da Amazônia foi avaliado por Ferreira *et al.* (2021) e todas as amostras analisadas foram classificadas como de baixo risco para os ecossistemas. Wu *et al.* (2019) também classificaram amostras de solo do nordeste de Qinghai, Planalto do Tibete, como de baixo risco ecológico para REEs, apesar de observarem uma poluição não desprezível na área de estudo.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras de CP tem sido essencial, principalmente do ponto de vista ambiental, sendo fundamental para definir estratégias de tratamentos e/ou reuso e o seu impacto causado pela introdução desse resíduo no ambiente.

5.5.1. Determinação da composição mineralógica por DRX

A análise da composição mineralógica mostrado na Tabela 20, identifica que a maioria das amostras de CP são compostas, principalmente, por óxido de silício e calcita. Observou-se que o poço D foi o único que não apresentou dolomita e carbonato de cálcio e magnésio na composição das amostras analisadas. No entanto, esse poço destaca-se pela presença dos minerais biotita, albita, oligoclase, fengita e anortita e muscovita.

O poço E diferencia-se dos demais poços pela presença de carbonato de cálcio magnésio e ferro ($\text{CaMgOFe}(\text{CO}_3)_2$) e magnesita. Uma observação interessante foi o fato da amostra E5 ser a única com magnesita em sua constituição e também a amostra com os maiores RSDs na metodologia desenvolvida para determinação de REEs utilizando a técnica de UAE para o preparo das amostras. A presença de magnesita pode ser um dos fatores que contribuíram para os elevados valores de RSDs obtidos para a maioria dos REEs na amostra E5.

O poço F destaca-se pela presença de sulfato de cálcio, sulfato de chumbo e bário. Óxido de ferro e sulfeto de cobre foram identificados apenas no poço B. A presença de barita em amostras dos poços B, C e F, pode estar associada ao fluido de perfuração que permaneceu aderido aos CP que, usualmente, apresentam barita em sua composição (Soares *et al.* 2023). A diversidade mineralógica observada nos CP analisados, até mesmo entre os poços B e F que pertencem ao mesmo campo de exploração, evidencia as distintas formações rochosas perfuradas e a importância da sua caracterização.

Tabela 16. Composição mineralógica dos cascalhos de perfuração determinados por DRX.

	A1	A3	A4	A5	B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	E1	E2	E3	E4	E5	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	
SiO ₂	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
Calcita	x		x	x	x		x	x						x		x				x							x		x	x	x	x
CaCO ₃	x					x		x	x	x	x	x	x		x		x	x	x		x	x	x	x				x				
Dolomita				x	x	x	x	x		x	x	x											x	x						x		
(CaMgCO ₃) ₂		x	x					x												x	x	x					x	x	x			
barita								x		x																	x	x	x		x	
BaSO ₄					x	x	x																									
Fe ₂ O ₃					x																											
Cu ₂ S					x																											
Halita						x		x	x	x															x	x						
Biotita														x																		
albita														x																		
Oligoclasse															x		x	x	x													
Fengita															x		x	x														
Anortita																x																
muscovita																			x													
Magnesita																							x									
CaSO ₄																									x	x						
KCl																									x							
Ba,Pb(SO ₄)																										x						
(CaMgOFe(CO ₃) ₂)																				x	x											

Fonte: A autora (2023)

5.5.2. Determinação da composição química por EDXRF

A técnica de EDXRF foi utilizada para a determinação semi-quantitativa dos elementos químicos nos CP. Para controle de qualidade dos dados foi realizada a análise do CRM de rocha (NCS DC 73303) e os resultados estão apresentados na Tabela 21.

As concordâncias entre os valores encontrados e os valores certificados variaram entre 82 e 111%, sendo consideradas satisfatórias, com exceção para Al_2O_3 que apresentou uma concordância de 157%. No entanto, optou-se por incluir o óxido de alumínio nas determinações por EDXRF para verificar a representatividade deste componente nas amostras.

Tabela 17. Composição química no material de referência certificado de rocha de rocha NCS DC 73303 por EDXRF

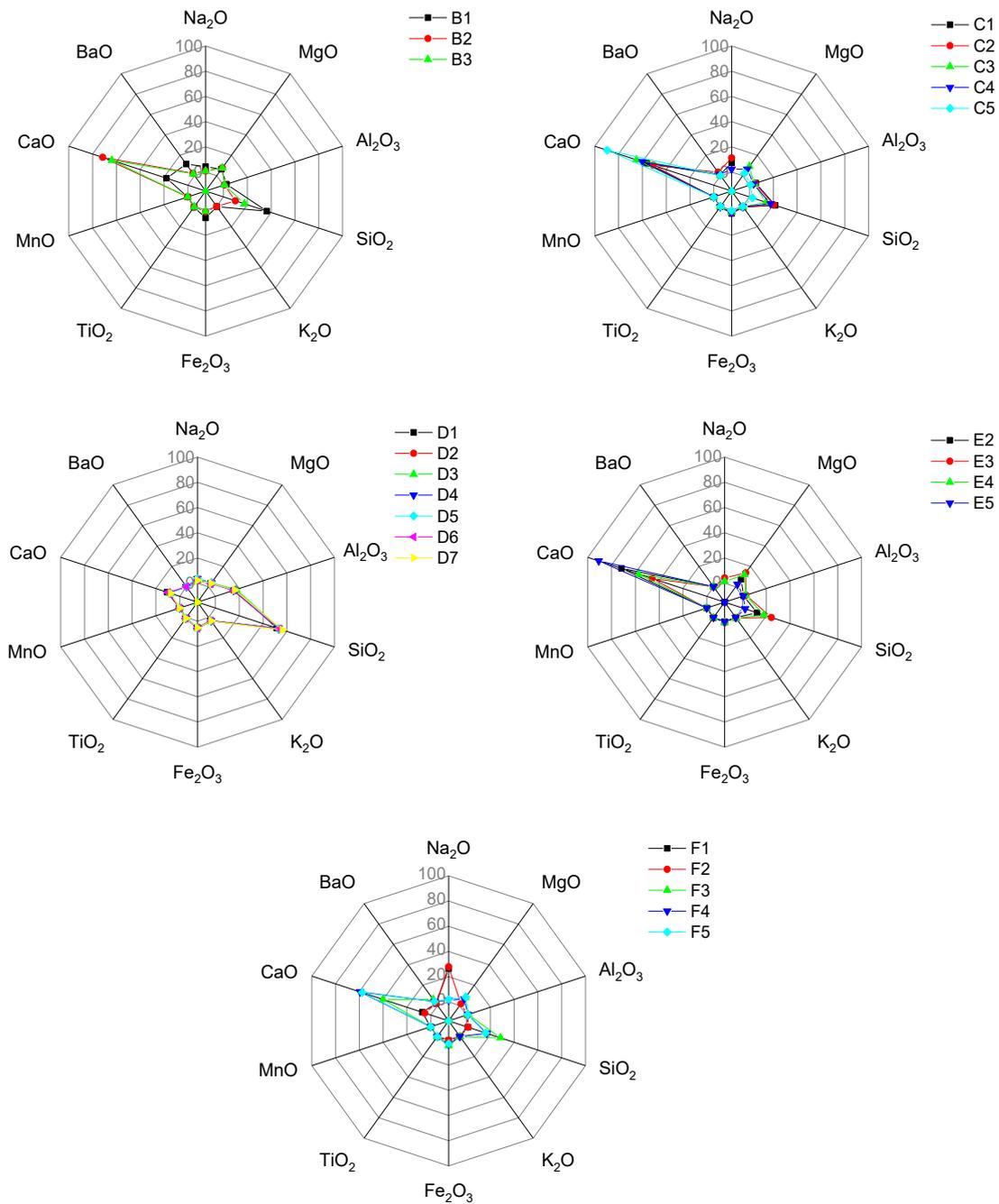
Composição química	Valor certificado, %	Valor encontrado, %	Concordância, %
SiO_2	44,64	42,36	95
Na_2O	3,38	3,6	107
MgO	7,77	7,3	94
Al_2O_3	13,82	21,65	157
K_2O	2,32	2,5	108
CaO	8,81	8,15	93
Fe_2O_3	13,40	11,05	82
MnO	0,17	0,16	94
TiO_2	1,42	1,57	111
BaO	0,06	0,06	100

Fonte: A autora (2023)

A Figura 23 apresenta os resultados da composição química determinada por EDXRF para as amostras de CP. Observa-se, que as amostras do poço D são compostas, principalmente, por minerais de aluminossilicatos apresentando altos teores de SiO_2 (51 - 56%) e Al_2O_3 (16 - 17%). As amostras dos poços B, C,

E e F, entretanto, apresentaram altos teores de CaO. Além destes, as amostras analisadas também apresentam em sua composição quantidades menores de Na₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MnO, TiO₂ e BaO.

Figura 23. Composição química nos cascalhos de perfuração determinados por EDXRF



Fonte: A autora (2023)

Observa-se que a relação entre CaO e SiO₂ são inversamente proporcionais, ou seja, amostras com elevados teores de Ca possuem pequenas quantidades de Si. Soares *et al.* (2023) também encontraram elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃, devido a presença de minerais de aluminossilicatos em amostras de cascalhos de perfuração, provenientes da exploração offshore de petróleo e gás em águas ultraprofundas na costa brasileira. Os pesquisadores relataram que as maiores concentrações de Ba foram encontradas nas amostras de CP contendo fluido de perfuração de base não aquosa.

5.5.3. Determinação dos teores de carbono

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) vem sendo fundamental que avaliar a abundância de matéria orgânica presente nos cascalhos de perfuração. Os teores de COT nas amostras D1, D3 e D7 foram 1,89, 1,69 e 2,30%, respectivamente. Enquanto, os valores de carbono inorgânico total CIT foram 1,18% (D1), 0,89% (D3) e 1,27% (D7). Esses valores são consistentes com o reportado na literatura para amostras de cascalhos de perfuração. (SOARES *et al.*, 2023; PISZCZ-KARAS *et al.*, 2016).

O teor de COT está relacionado com a matéria orgânica presente nos cascalhos de perfuração, seja proveniente do fluido de perfuração que permaneceu aderido aos fragmentos de rocha e/ou presença de óleo formado nessas amostras. No entanto, ressalta-se que a composição dos cascalhos de perfuração foi variável e, depende, principalmente, da composição da rocha perfurada e do tipo fluido de perfuração utilizado (STUCKMAN *et al.*, 2019).

5.5.4. Análise de correlação

Considerando as concentrações dos REE nos CP, as relações entre a composição química principal determinada por EDXRF e o somatório das concentrações de REE em cada amostra analisada foram avaliadas pelo coeficiente de correlação de Pearson (r) e os resultados estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. Matrix de correlação de Pearson entre a concentração de REE e os elementos principais constituintes dos cascalhos de perfuração.

Na ₂ O	1,000										
MgO	-0,359	1,000									
Al ₂ O ₃	-0,320	-0,454	1,000								
SiO ₂	-0,501	-0,282	0,930	1,000							
K ₂ O	-0,397	-0,423	0,990	0,932	1,000						
CaO	-0,349	0,377	-0,698	-0,699	-0,698	1,000					
TiO ₂	-0,194	-0,384	0,773	0,842	0,786	-0,825	1,000				
MnO	0,529	0,141	-0,279	-0,178	-0,185	-0,228	0,222	1,000			
Fe ₂ O ₃	-0,466	-0,331	0,779	0,911	0,785	-0,667	0,854	0,040	1,000		
BaO	0,021	0,079	-0,332	0,003	-0,320	-0,146	0,232	0,557	0,350	1,000	
REE	-0,292	-0,488	0,958	0,931	0,949	-0,748	0,837	-0,147	0,854	-0,107	1,000
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO	REE

Fonte: A autora (2023)

O coeficiente de correlação de Pearson apresenta valores entre -1 e +1 sendo que valores negativos indicam uma correlação negativa e valores positivos sugerem uma correlação positiva entre as variáveis. Os valores de r (valor absoluto) podem ser classificados em: $r \leq 0,3$ indicam uma correlação fraca, $0,4 \leq r \leq 0,6$ uma correlação moderada, $r \geq 0,7$ uma correlação forte e $r \geq 0,9$ uma correlação muito forte (DANCEY, 2007; FU *et al.*, 2020). Observa-se na Figura 24 correlações fortemente positivas entre REE e SiO₂, Al₂O₃ e K₂O, e uma forte correlação negativa entre REE e CaO. Esses dados indicam que amostras com concentrações elevadas de Si apresentam concentrações mais elevadas de REE em sua composição e são consistentes com o observado na Figura 23. Observa-se que as amostras referentes ao poço D apresentam os maiores

teores de Si e, entre as amostras analisadas, são as que apresentaram as maiores concentrações de REE. Além disso, essas informações corroboram com o observado na extração sequencial em que a maioria dos REE se encontraram na fração residual sendo necessário o uso de condições drásticas para dissolução dos silicatos e liberação dos elementos terras raras.

CONCLUSÃO

A determinação de REE em cascalho de perfuração empregando ICP-MS e digestão ácida assistida por micro-ondas mostrou ser eficiente, com limites de detecção e de quantificação adequados, boa exatidão e precisão.

A análise dos cascalhos de perfuração mostrou que as concentrações de Ce, La, Nd, Sm e Eu destacam-se entre os REE nas amostras analisadas. Observou-se também que as concentrações de REE tendem a variar com a profundidade e com o local de perfuração, fato relacionado, provavelmente, à fragmentação de diferentes camadas rochosas perfuradas gerando amostras de cascalho com diferentes composições químicas. A análise multivariada de dados empregando PCA e HCA possibilitou avaliar as tendências e similaridades entre as amostras de cascalho formando três grupos distintos, com o poço D apresentando as concentrações mais expressivas de REE.

A avaliação da extração assistida por ultrassom como método alternativo a MW-AD mostrou a aplicabilidade desse preparo de amostra para a determinação de La, Ce e Gd em cascalho de perfuração por ICP-MS. A precisão da metodologia proposta foi considerada satisfatória para análise de cascalho de perfuração de poços de petróleo. Entretanto, a avaliação de dispositivos de ultrassom mais energéticos seria oportuna na análise de procedimentos envolvendo a extração ultrassônica.

A disponibilidade dos REE, avaliada aplicando o procedimento de extração sequencial BCR, mostrou que os REE estão presentes predominantemente na fração residual e, portanto, com baixa disponibilidade. Todavia, uma quantidade considerável de REE foram extraídos na fração mais disponível (F1) reforçando a necessidade de monitoramento de REE nesses resíduos. Observou-se também que as concentrações de LREE foram

superiores às de HREE nas quatro frações, sendo o Ce o elemento químico mais representativo do grupo terra raras.

Com relação ao risco ambiental relacionado as concentrações de REE em CP, o índice RAC apontou que o risco foi considerado baixo para todos os REE na amostra D1 e para as concentrações de La, Ce, Lu, Pr, Nd e Sm na amostra D3. No entanto, na amostra D7 as concentrações de REE presentes apresentaram risco ambiental médio. A avaliação do índice E_r^i indica baixo risco para as amostras de CP ($E_r^i < 12$) e os valores de RI apontam que as amostras podem ser classificadas como de baixo risco ecológico.

A caracterização dos CP realizada por DRX e EDXRF indicou que as amostras analisadas são compostas principalmente por SiO_2 e calcita, contendo principalmente minerais de aluminossilicatos. A diversidade da composição mineralógica dos CP analisados evidencia as distintas formações rochosas perfuradas e a importância da sua caracterização.

Assim, a presente pesquisa proporcionou o desenvolvimento de metodologias analíticas para a quantificação de REE em cascalho de perfuração de poços de petróleo, mostrando a eficácia da digestão ácida assistida por micro-ondas para o preparo das amostras e a viabilidade da aplicação de procedimentos alternativos mais sustentáveis. Além disso, o fracionamento químico e a avaliação de risco ambiental forneceram dados importantes para a compreensão da constituição dos CP e os riscos ambientais associadas a presença de REE, contribuindo, desta forma, para um destino adequado desses resíduos.

REFERÊNCIAS

ABDELNOUR, S. A.; ABD EL-HACK, M. E.; KHAFAGA, A. F.; *et al.* Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum. **Science of the Total Environment**, v. 672, p. 1021-1032, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2019. **Três campos do pré-sal já respondem por mais da metade da produção brasileira de petróleo e gás natural.** Disponível em: http://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/tres-campos-do-pre-sal-ja-respondem-por-mais-da-metade-da-producao-brasileira-de-petroleo-e-gas-natural. Acesso em: 10 jan. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2021. **Produção de petróleo e gás do Pré-sal representa 71,27% do total nacional em fevereiro.** Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/producao-de-petroleo-e-gas-do-pre-sal-representa-73-do-total-nacional-em-fevereiro. Acesso em: 10 jan. 2023.

AKINLUA, A.; OLISE, F. S.; AKOMOLAFE, A. O.; MCCRINDLE, R. I. Rare earth element geochemistry of petroleum source rocks from northwestern Niger Delta. **Marine and Petroleum Geology**, v. 77, p. 409-417, 2016.

ALVES, G. M.; JÚNIOR, I. P. Microwave remediation of oil-contaminated drill cuttings – A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 207, p. 109137, 2021.

AMMANN, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 419-427, 2007.

AOAC, 2016. Official methods of analysis, guidelines for standard method performance requirements, Appendix F, p. 17

ASTAKHOV, A. S.; SATTAROV, V. V.; XUEFA, S.; LIMIN, H.; AKSENTOV, K. I.; ALATORTSEV, A. V.; KOLESNIK, O. N.; MARIASH. A. A. Distribution and sources of rare earth elements in sediments of the Chukchi and East Siberian Seas. **Polar Science**, v. 20, p. 148-159. 2019.

AZEVEDO, D. M. F.; SILVA, J. A. S.; SERVULO, E. F.C.; FRESCURA, V. L. A.; DOGNINI, J.; OLIVEIRA, F. J. S. Recovery of lanthanides from hydrocarbon cracking spent catalyst through chemical and biotechnological strategies. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, p. 686-693, 2019.

BABYAK, C. M.; TUBERTY, S. R.; CARTER, B. D.; *et al.* Sequential Extraction of River Sediments Impacted by a Recent Coal Fly Ash Slide. **Spectroscopy Letters**, v. 43, 567– 579, 2010.

BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S. M. Comprehensive characterization and environmental risk assessment of end-of-life automotive catalytic converters to arrange a sustainable roadmap for future recycling practices. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123-186, 2020.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, p. 1285-1303, 2019.

BALARAM, V.; SUBRAMANYAM, K. S. V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. **Advances in Sample Preparation**, v. 1, p. 100010, 2022.

BALL, A. S.; STEWART, R. J.; SCHLIEPHAKE, K. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. **Waste Management & Research**, v. 30, p. 457-473, 2012.

BARRAT, J.-A.; BAYON, J.; WANG, X.; GOFF, S.; ROUGET, M.-L.; GUEGUEN, B.; SALEM, D. B. A new chemical separation procedure for the determination of rare earth elements and yttrium abundances in carbonates by ICP-MS. **Talanta**, v. 219, 121244, 2020.

BEEBE, K. R.; Pell, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a guide practical**. Wiley-Blackwell, 1 ed. 1998.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E.P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965–977, 2008.

BHATIA, M. R. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: Provenance and tectonic control. **Sedimentary Geology**, v. 45, p. 97-113, 1985.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1-22, 2013.

BISPO, F. H. A.; MENEZES, M. D.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. S.; GONÇALVES, C M.; CARVALHO, T. S.; CURI, N.; GUILHERME, R. G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117972, 2021.

BRASIL. **Instrução normativa nº 1, de 2 de janeiro de 2018**. Diretrizes que estabelecem as condições ambientais para o uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 11 jan. 2018. Seção 1, 7-8-58.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; SICAIRE, A-G.; MEULLEMIESTRE, A.; FABIANO-TIXIER, A-S. Ultrasound assisted extraction of food and natural

products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 540-560, 2017.

CHEN, Z.; ZHANG, W.; HU, Z.; HE, T.; LIU, Y.; CHEN, H. An Improved Procedure for the Determination of trace elements in silicate rocks using NH_4HF_2 digestion. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 46, p. 21-35, 2021.

CHRISTIAN, G.D. Analytical Chemistry. 7. Ed. New York: Wiley, p. 848, 2013.

CORDES, E. E.; JONES, D. O. B.; SCHLACHER, T. A.; *et al.* Environmental Impacts of the Deep-Water Oil and Gas Industry: A Review to Guide Management Strategies. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. 1-26, 2016.

COSTAS, M.; LAVILLA, I.; GIL, S.; PENA, F.; DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; BENDICHO, C. Evaluation of ultrasound-assisted extraction as sample pre-treatment for quantitative determination of rare earth elements in marine biological tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, p. 49-55, 2010.

CUI, Z.; LUAN, X.; LI, S.; ZHAO, X.; LIN, Z.; LI, J.; GAO, W.; ZHENG, L.; MA, Z.; XIE, J. Genotoxicity detection of oil-containing drill cuttings by Comet assay based on a demersal marine fish *Mugilogobius chulae*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111655, 2021.

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.

DA SILVA, T. N.; BATISTA, D. B.; BRAZ, B. F.; LUNA, A. S.; SANTELLI, R. E.; FERNANDEZ, M. A. D. S.; DE GOIS, J. S. Multivariate optimization of microwave-assisted digestion methods for Cu and Sn determination in antifouling paints using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 250, 123718, 2022.

DANCEY, C. P.; REIDY, J. Statistics without Maths for Psychology. Pearson Education, 2007.

DE ALMEIDA, P. C.; ARAÚJO, O. Q. F.; DE MEDEIRO, J. L. Managing offshore drill cuttings waste for improved sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 143-156, 2017.

DE ALMEIDA, P. C.; ARAÚJO, O. Q. F.; DE MORAIS, J. L. M. **Petróleo em águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Ipea, Brasília, 2013.

DE MORAIS, J. M. **Petróleo em águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Ipea, Brasília, 2013.

- DE SOUZA, L. S.; SGARBI, G. N. C. Bacia de Santos no Brasil: geologia, exploração e produção de petróleo e gás natural. **Boletín de Geología**, v. 41, p. 175-195, 2019.
- DIEHL, L.; GATIBONI, T. L.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 40, p. 24-29, 2018.
- DOS SANTOS, J. M.; DE ANDRADE, J. K.; GALVÃO, F.; FELSNER, M. L. Optimization and validation of ultrasound-assisted extraction for the determination of micro and macro minerals in non-centrifugal sugar by F AAS. **Food Chemistry**, v 292, p. 66–74, 2019.
- DURN, G.; PERKOVIĆ, I.; STUMMEYER, J.; OTTNER, F.; MILEUSNIĆ, M. Differences in the behaviour of trace and rare-earth elements in oxidizing and reducing soil environments: Case study of Terra Rossa soils and Cretaceous palaeosols from the Istrian peninsula, Croatia. **Chemosphere**. V. 283, p. 131286, 2021.
- EBIHARA, M.; HAYANO, K.; SHIRAI, N. Determination of trace rare earth elements in rock samples including meteorites by ICP-MS coupled with isotope dilution and comparison methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 1101, p. 81-89, 2020.
- EREN, S.T.; SUNGUR, A.; EKINCI, H. Trace metal fractions, sources, and risk assessment in sediments from Umurbey Stream (Çanakkale-Turkey). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193: 347, 2021.
- FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, H. S. BRUNS, R. E.; MATOS, G. D. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007b.
- FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, H. S. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, p. 475-491, 2007a.
- FOROUTAN, M.; HASSAN, M. M.; DESROSIERS, N.; RUPNOW, T. Evaluation of the reuse and recycling of drill cuttings in concrete applications. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 400-409, 2018.
- FRASER, G. S.; ELLIS, J. The Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act: Transparency of the environmental management of the offshore oil and gas industry. **Marine Policy**, v. 33, p. 312-316, 2009.
- FREITAS, C. A. B.; SILVA, A. S.; ALVES, C. N.; NASCIMENTO, W. M. O.; LOPES, A. S.; LIMA, M. O.; MÜLLER, R. C. S. Characterization of the Fruit Pulp of Camu-Camu (*Myrciaria dubia*) of Seven Different Genotypes and Their Rankings Using Statistical Methods PCA and HCA. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 1838-1846, 2016.

- FU, T.; TANG, X.; CAI, Z.; ZUO, Y.; TANG, Y.; ZHAO, X. Correlation research of phase angle variation and coating performance by means of Pearson's correlation coefficient. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, 105459, 2020.
- GAMELA, R. R.; COSTA, V. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. Multivariate Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction Procedure for the Determination of Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, and Zn in Pepper Samples by ICP OES. **Food Analytical Methods**, v. 1, p. 1-5, 2019.
- GANJALI, M. R.; GUPTA, V. K.; FARIDBOD, F.; NOROUZI, P. **Lanthanides series determination by various analytical methods**. Elsevier, 437 p, 2016.
- GATIBONI, T. L., IOP, G. D.; DIEHL, L. O.; FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I.; MELLO, P. A. An ultrasound-assisted sample preparation method of carbonatite rock for determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, 1-8, 2020.
- GOK, S.; SEVERCAN, M.; GOORMAGHTIGH, E.; KANDEMIR, I.; SEVERCAN, F. Differentiation of Anatolian honey samples from different botanical origins by ATR-FTIR spectroscopy using multivariate analysis. **Food Chemistry**, v. 170, p. 234–240, 2015.
- Granite, E.J.; Roth, E.; Alvin, M. A. Recovery of Rare Earths from Coal and By-Products - A Paradigm Shift for Coal Research. **The Bridge** v. 46, p. 56-57, 2016.
- GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, N. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, 636, p. 299–313, 2018.
- HAIR JR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. Porto Alegre, Bookman, 6.ed. 2009. 688p.
- HASSANIEN, W. A. G.; DESOUKY, O. A. N.; HUSSIEN, S. S. E. Bioleaching of some rare earth elements from Egyptian monazite using *Aspergillus ficuum* and *Pseudomonas aeruginosa*. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 11, 809-823, 2014.
- HE, M.; HUANG, L.; ZHAO, B.; CHEN, B.; HU, B. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 973, p. 1-24, 2017.
- HEWEDY, M. A.; RUSHDY, A. A.; KAMAL, N. M. Bioleaching of rare earth elements and uranium from Sinai soil, Egypt using Actinomycetes. **The Egyptian Journal of Hospital Medicine**, v. 53, p. 909-917, 2013.
- HOWER, J.; GRANITE, E.; MAYFIELD, D.; LEWIS, A.; FINKELMAN, R. Notes on Contributions to the Science of Rare Earth Element Enrichment in Coal and Coal Combustion By-Products. **Minerals**, v. 6, 32, 2016.

HU, G.; LIU, H.; RANA, A.; LI, J.; BIKASS, S.; HEWAGE, K.; SADIQ, R. Life cycle assessment of low-temperature thermal desorption-based technologies for drill cuttings treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, 123865, 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **World energy**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>. Acesso em: 22 jan. 2023.

JAIRETH, S.; HOATSON, D. M.; MIEZITIS, Y. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. **Ore Geology Reviews**, v. 62, p. 72-128, 2014.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97-114, 2013.

JOWITT, S. M.; WERNER, T. T.; WENG, Z.; MUDD, G. M. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2018.

JWSL - JACQUES WHITFORD STANTEC LIMITED. **Cuttings Treatment Technology Evaluation**. Environmental Studies Research Funds Report No. 166. Jacques Whitford Stantec Limited, 2009. St. John's, NL. 100 p.

KADYROV, R.; NURGALIEV, D.; SAENGER, E. H.; BALCEWICZ, M.; MINEBAEV, R.; STATSENKO, E.; GLUKHOV, M.; NIZAMOVA, A.; GALIULLIN, B. Digital rock physics: Defining the reservoir properties on drill cuttings. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 210, 110063, 2022.

KHORASANIPOUR, M.; RASHIDI, S. Geochemical fractionation pattern and environmental behaviour of rare earth elements (REEs) in mine wastes and mining contaminated sediments; Sarcheshmeh mine, SE of Iran. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 210, 106450, 2020.

KLINGER, J. M. Rare earth elements: Development, sustainability and policy issues. **The Extractive Industries and Society**, v. 5, p. 1-7, 2018.

KOGBARA, R. B. AYOTAMUNO, J. M.; ONUOMAH, I.; EHIO, V.; DAMKA, T. D. Stabilisation/solidification and bioaugmentation treatment of petroleum drill cuttings. **Applied Geochemistry**, v. 71, p. 1-8, 2016.

KORN, M. DA G. A.; MORTE, E. S.; SANTOS, D. C. M.; *et al.* Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods - A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 67–92, 2008.

KOVALEVA, E. I.; GUCHOK, M. V.; TEREKHOVA, V. A.; DEMIN, V. V.; TROFIMOV, S. YA. Drill cuttings in the environment: possible ways to improve their properties. **Journal of Soils and Sediments**, v. 21, p. 1974-1988, 2021.

KUMAR, M.; GOSWAMI, R.; AWASTHI, N.; DAS, R. Provenance and fate of trace and rare earth elements in the sedimentaquifers systems of Majuli River Island, India. **Chemosphere**, v. 237, 124477, 2019.

KUMIRSKA, J.; ŁUKASZEWICZ, P.; CABAN, M.; MIGOWSKA, N.; PLENIS, A.; BIAŁK-BIELIŃSKA, A.; CZERWICKA, M.; QI, F.; PIOTR, S. Determination of twenty pharmaceutical contaminants in soil using ultrasound-assisted extraction with gas chromatography-mass spectrometric detection. **Chemosphere**, v. 232, p. 232-242, 2019.

KUMKRONG, P.; MERCIER, P. H. J.; GEDARA, I. P.; MIHAI, O.; TYO, D. D.; CINDY, J.; KINGSTON, D. M.; MESTER, Z. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction. **Talanta**, v. 221, 121543, 2021.

LECOMTE, K. L.; SARMIENTO, A. M.; BORREGO, J.; NIETO, J. M. Rare earth elements mobility processes in an AMD-affected estuary: Huelva Estuary (SW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, p. 282–291, 2017.

LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 463-472, 2010.

LIAO, J.; CHEN, J.; SUN, X.; WU, Z.; DENG, Y.; SHI, X.; WANG, Y.; CHEN, Y.; KOSCHINSKY, A. Quantifying the controlling mineral phases of rare-earth elements in deep-sea pelagic sediments. **Chemical Geology**, v. 595, 120792, 2022.

LIAO, J.; SUN, X.; LI, D.; SA, R.; LU, Y.; LIN, Z.; XU, L.; ZHAN, R.; PAN, Y.; XU, H. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies. **Chemical Geology**, v. 512, p. 58-68, 2019.

LIN, R.; STUCKMAN, M.; HOWARD, B. H.; BANK, T. Ç.; *et al.* Application of sequential extraction and hydrothermal treatment for characterization and enrichment of rare earth elements from coal fly ash. **Fuel**, v. 232, p. 124-133, 2018.

LISTER, A. S. In Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC; Ahuja, S.; Dong, M. W., eds.; Elsevier, 2005.

LIU, W.; MAOCHUAN, L.; YUAN, H.; GENG, T.; LI, X.; ZHANG.; HE, D. Utilization of water-based drilling cuttings from offshore oil development to manufacture lightweight aggregates: a case study in the Bohai oil field, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 4837–4852, 2023.

LOY, S. V.; BINNEMANS, K.; GERVEN, T. V. Recycling of rare earths from lamp phosphor waste: Enhanced dissolution of LaPO₄: Ce³⁺, Tb³⁺ by mechanical activation. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 226-234, 2017.

MELO, J. C.; CARVALHO, W. C.; ARAUJO, R. G. O.; SANTOS, D. C. M. B. Sequential Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, and Zn in Powdered Refreshments by FS-F AAS After a Simple Sample Treatment. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 212–221, 2020.

MIHAJLOVIC, J.; STÄRK, H. J.; RINKLEBE, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. **Geoderma**, 228, 160 – 172, 2014.

MILLER, J.; MILLER, J. C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Pearson Education Canada. 6 ed. 2010.

MITTERMÜLLER, M.; SAATZ, J.; DAUS, B. A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. **Chemosphere**, v. 147, p. 155-162, 2016.

MOLISANI, M. M.; E DE LACERDA, L. D.; DE REZENDE, C. E. Emissões naturais e antrópicas de nitrogênio, fósforo e metais para a bacia do Rio Macaé (Macaé, Rj, Brasil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na bacia de Campos. **Química Nova**, v. 36, p. 27-33. 2013.

NEMATİ, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 402-410, 2011.

NI, Z.; REN, C.; CHENG, J.; TANG, F. Determination of Rare Earth Elements in Some Flower Herb Teas and their Infusions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1960-1965, 2017.

NJUGUNA, J.; SIDDIQUE, S.; KWROFFIE, L. B.; PIROMRAT, S.; ADDAE-AFOAKWA, K.; EKEH-ADEGBOTOLU, U.; OLUYEMI, G.; YATES, K.; MISHRA, A. K.; MOLLER, L. The fate of waste drilling fluids from oil & gas industry activities in the exploration and production operations. **Waste Management**, v. 139, p. 362-380, 2022.

NKINAHAMIRA, F.; SUANON, F.; CHI, Q.; LI, Y.; FENG, M.; HUANG, X.; YU, C.; SUN, Q. Occurrence, geochemical fractionation, and environmental risk assessment of major and trace elements in sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 249, 109427, 2019.

NÓBREGA, J. A.; SCHIAVO, D.; AMARAL, C. D. B.; BARROS, J. A. V. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; VIRGILIO, A.; MACHADO, R. C. Determination of Rare Earth Elements in Geological and Agricultural Samples by ICP-OES. **Spectroscopy**, v. 32, p. 32–36, 2017.

OKINA, O.I.; LYAPUNOV, S. M.; DUBENSKY, A. S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 123-128, 2018.

ONWUKWE, S. I.; NWAKAUDU, M. S. Drilling Wastes Generation and Management Approach. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 3, p. 252-257, 2012.

OONK, P. B. H.; MASON, P. R. D.; TSIKOS, H.; BAU, M. Fraction-specific rare earth elements enable the reconstruction of primary seawater signatures from iron formations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 238, p. 102-122, 2018.

OSPAR COMMISSION - 2000. **OSPAR Decision 2000/03 on the Use of Organic-Phase Drilling Fluids (OPF) and the Discharge of OPF Contaminated Cuttings**. Disponível em:

<https://www.ospar.org/documents?v=32321>. Acesso em: 28 jan. 2023.

PARK, S.; KIM, M.; LIM Y.; YU, J.; CHEN, S.; WOO, S. W.; YOON, S.; BAE, S.; KIM, H. S. Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, 123760, 2021.

PEREIRA, H. A.; FRESCURA, L. M.; MENEZES, B. B.; DUARTE, R.; VILLETTIA, M. A.; HILGEMANN, M.; ROSA, M. B., A multivariate approach at the thermodynamic properties of rare earth elements, **Thermochimica Acta**, v. 678, p. 1-8, 2019.

PEREIRA, W. V. S.; RAMOS, S. J.; MELO, L. C. A.; BRAZ, A. M. S.; DIAS, Y. N.; DE ALMEIDA, G. V.; FERNANDES, A. R. Levels and environmental risks of rare earth elements in a gold mining area in the Amazon. **Environmental Research**, v. 211, 2022.

Petri Jr, I.; DOS SANTOS, J. M.; ROSSI, A. S.; PEREIRA, M. S.; DUARTE, C. R.; ATAÍDE, C. H. Influence of Rock Chemical Composition in Microwave Heating and Decontamination of Drill Cuttings. **Materials Science Forum**, vol. 899, p. 469–473, 2017.

Petrobras, 2015. **Tecnologias pioneiras do PRÉ-SAL**. Disponível em: <https://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#3>. Acesso em: 09 set. 2019.

Petrobras, 2019. **Relatorio de Sustentabilidade 2019**. Disponível em: <https://sustentabilidade.petrobras.com.br/src/assets/pdf/Relatorio-Sustentabilidade>. Acesso em: 28 jan. 2023.

Petrobras, 2021a. **Perfuramos com sucesso poço mais profundo da história do Brasil**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/perfuramos-com-sucesso-poco-mais-profundo-da-historia-do-brasil.htm>. Acesso em: 10 jan. 2023.

Petrobras, 2021b. **Relatorio de Sustentabilidade 2021**. Disponível em: <https://sustentabilidade.petrobras.com.br/documents/42532/0/Relatorio%20de%20Sustentabilidade%202021/38f0e4d6-920c-46fc-9106-1aaef5bd7481>). Acesso em: 28 jan. 2023.

PIGNOTTI, E.; GUERRA, R.; COVELLI, S.; FABBRI, E. DINELLI, E. Sediment quality assessment in a coastal lagoon (Ravenna, NE Italy) based on SEM-AVS and sequential extraction procedure. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 216-227, 2018.

PINTO, F. G.; JUNIOR, R. E.; SAINT'PIERRE, T. D Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICPMS: A Critical Review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.

PISZCZ-KARAS, K.; ŁUCZAK, J.; HUPKA, J. Release of selected chemical elements from shale drill cuttings to aqueous solutions of different pH. **Applied Geochemistry**, v. 72, p. 136-145, 2016.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, p. 128-136, 2010.

RÉTIF, J.; ZALOUK-VERGNOUX, A.; BRIANT, N.; POIRIER, L. From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. **Science of the Total Environment**, v. 856, 158890, 2023.

REYNIER, M. V.; TÂMEGA, F. T.; DAFON, S. D.; SANTOS, M. A.; COUTINHO, R.; FIGUEIREDO, M. A. Long- and short-term effects of smothering and burial by drill cuttings on calcareous algae in a static-renewal test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 34, p. 1572–157, 2015.

RISWANTO, F. D. O.; ROHMAN, A.; PRAMONO, S.; MARTONO, S. Application of response surface methodology as mathematical and statistical tools in natural product research. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 9, p. 125-133, 2019.

ROTH, E.; BANK, T.; HOWARD, B.; GRANITE, E. Rare Earth Elements in Alberta Oil Sand Process Streams. **Energy Fuels**, v. 31, p. 4714-4720, 2017.

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. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 573-584, 2013.

SANDOUK-LINCKE, N. A.; SCHWARZBAUER, J.; ANTIC, V.; ANTIC, M.; CAASE, J.; GRÜNELT, S.; REßING, K.; LITTKE, R. Off-line-pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry analyses of drilling fluids and drill cuttings – Identification of potential environmental marker substances. **Organic Geochemistry**, v. 88, p. 17-28, 2015.

SANTOS, J. M.; PEREIRA, M. S.; PETRI JR, I.; PENA, M. M. R.; ATAÍDE, C. H. Microwave Drying of Drilled Cuttings in the Context of Waste Disposal and Drilling Fluid Recovery. **Energy Technology**, v. 2, p. 832-838, 2014.

SHEN, S.; KROGSTAD, E.; CONTE, E.; BROWN, C. Rapid unseparated rare earth element analyses by isotope dilution multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS). **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 471, 116726, 2022.

SILVA, J. S. A.; MARANHÃO, T. DE A.; DE OLIVEIRA, F. J, S.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Determination of Rare Earth Elements in Spent Catalyst Samples from Oil Refinery by Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1062-1070, 2014.

SIMONS, S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook 1^a Ed, by Blackwell Publishing Ltd. USA, 2005.

SLUKOVSKII, Z.I.; GUZEVA, A. V.; DAUVALTER, V. A. Rare earth elements in surface lake sediments of Russian arctic: Natural and potential anthropogenic impact to their accumulation. **Applied Geochemistry**, v. 142, 105325, 2022.

SNEDDON, J.; VINCENT, M. D. ICP-OES and ICP-MS for the Determination of Metals: Application to Oysters. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1291–1303, 2008.

SOARES, A. S.BF.; MARQUES, M. R. C.; COSTA L. C. Physical-chemical characterization and leaching studies involving drill cuttings generated in oil and gas pre-salt drilling activities. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 30(7), p. 17899-17914, 2023.

SOUSA, D. V. M.; ABREU, A. T.; SAMPAIO, G. M. S.; LANA, C. C.; RODRIGUES, D. A. S.; NALINI, H. A. Determination of rare earth elements in Fe-minerals using external calibration by LA-ICP-MS and application on Cauê Iron Formation (Brazil). **Talanta** v. 219, p. 121239, 2020.

SOUZA, S.O.; PEREIRA, T. R. S.; ÁVILA, D. V.; PAIXÃO, L. B.; SOARES, S. A.; QUEIROZ, A. F. S.; PESSOA, A. G. G.; KORN, M. D. G.A.; MARANHÃO, T. A, ARAUJO, R. G. O. v fish feeds using ICP-based methods. **Food Chemistry**, v. 273, p. 106-114, 2019.

SQUADRONE, S.; BRIZIO, P.; STELLA, C.; MANTIA, M.; BATTUELLO, M.; NURRA, N.; SARTOR, R. M.; ORUSA, R.; ROBERTO, S.; BRUSA, F.; MOGLIOTTI, P.; GARRONE, A.; ABETE, M. C. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 1383-1391, 2019.

STUCKMAN, M.; LOPANO, C. L.; BERRY, S. M.; HAKALA, J. A. Geochemical solid characterization of drill cuttings, core and drilling mud from Marcellus Shale Energy development. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 68, 102922, 2019.

SWAIN, N.; MISHRA, S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 884-898, 2019.

TANAKA, K.; AKAGAWA, F.; YAMAMOTO, K.; TANI, Y.; KAWABE, I.; KAWAI, T. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. **Quaternary Science Reviews**, v. 26, p.1362-1368, 2007.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844–851, 1979.

THILAKARATHNA, C. N.; SIOW, L. F.; TANG, T-K.; CHAN, E-S.; LEE, Y-Y. Physicochemical and antioxidative properties of ultrasound-assisted extraction of mahua (*Madhuca longifolia*) seed oil in comparison with conventional Soxhlet and mechanical extractions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 92, 106280, 2023.

THOMAS, R. Practical Guide to ICP-MS A Tutorial for Beginners. CRC Press, 2008.

TOHAR, S. Z.; MOHD YUNUS, M. Y. Mineralogy and BCR sequential leaching of ion-adsorption type REE: A novelty study at Johor, Malaysia. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 120, p. 102947, 2020.

TOLLER, S.; FUNARI, V.; ZANNONI, D.; VASUMINI, I.; DINELLI, E. Sediment quality of the Ridracoli fresh water reservoir in Italy: Insights from aqua regia digestion and sequential extractions. **Science of the Total Environment**, v. 826, 154167, 2022.

TRANCHIDA, G.; OLIVERI, E.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; CENSI, P.; D'ELIA, M.; NERI, R.; PLACENTI, F.; SPROVIERI, M.; MAZZOLA, S. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 182–191, 2011.

TROMMETTER, G.; DUMOULIN, D.; BILLON, G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 171, 105922, 2020.

UN - United Nation, 2015. Development Goals. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/?menu=1300>. Acesso em: 28 jan. 2019.

USEPA, 2000. Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and Other Non-aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source **Category** -EPA 821-

B-00-013. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-6/documents/og_sbf_dd_final_2000.pdf.

VISSER, S.; LEE, B.; FLEECE, T.; SPARKES, D. Degradation and Ecotoxicity of C14 Linear Alpha Olefin Drill Cuttings in the Laboratory and the Field. Seventh SPE International Conference on Health, Safety and the Environment in Oil and Gas Exploration and Production. (Calgary), 2004.

VONCKEN, J. H. L. The Rare Earth Elements - An Introduction. Springer, 2016. 127 p.

WANG, Z.; YIN, L.; XIANG, H.; QIN, X.; WANG, S. Accumulation patterns and species-specific characteristics of yttrium and rare earth elements (YREEs) in biological matrices from Maluan Bay, China: Implications for biomonitoring. *Environmental Research*, v. 179, 108804, 2019.

WANG, Y.; NOBLE, A.; VASS, C.; ZIEMKIEWICZ, P. Speciation of rare earth elements in acid mine drainage precipitates by sequential extraction. **Minerals Engineering**, v. 168, 106827, 2021.

WICHE, O.; ZERTANI, V.; HENTSCHEL, W.; ACHTZIGER, W.; MIDULA, P. Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 175, p. 120-129, 2017.

WU, J.; LU, J.; LI, L.; MIN, X.; ZHANG, Z.; LUO, Y. Distribution, pollution, and ecological risks of rare earth elements in soil of the northeastern Qinghai–Tibet Plateau. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 25, p. 1816-1831, 2019.

YANG, H.; H.; ZHANG, Y.; XI, S. Treatment and novel resource-utilization methods for shale gas oil based drill cuttings – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 317, 115462, 2022.

YUAN, L.; JIANG, W.; LI, Y.; LEI, R.; CHENG, B.; WU, L.; XIONG, Y. Reconstruction of geochemical characteristics of original organic matter in drilling cuttings contaminated by oil-based mud. **Marine and Petroleum Geology**, v. 143, 105817, 2022.

ZAWADZKI, D.; MACIAG, L.; ABRAMOWSKI, T.; ABRAMOWSKI, K. Fractionation Trends and Variability of Rare Earth Elements and Selected Critical Metals in Pelagic Sediment from Abyssal Basin of NE Pacific (Clarion-Clipperton Fracture Zone). **Minerals**, v. 10, 320, 2020.

ZAWISZA, B.; YTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; DABIOCH, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373, 2011.

ZHANG, C.; ZHANG, W.; HU, Z.; HE, T.; LIU, Y.; CHEN, H. An Improved Procedure for the Determination of Trace Elements in Silicate Rocks Using

NH₄HF₂ Digestion. **Geostandards and geoanalytical research**, v. 46, p. 21-35, 2021.

ZHANG, L.; DONG, H.; LIU, Y.; BIAN, L.; WANG, X.; ZHOU, Z.; HUANG, Y. Bioleaching of rare earth elements from bastnaesite-bearing rock by actinobacteria. **Chemical Geology**, v. 483, p. 544-557, 2018.

ZHANG, Y.; GAO, X. Rare earth elements in surface sediments of a marine coast under heavy anthropogenic influence: The Bohai Bay, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 164, 86 – 93, 2015.

ZHAO, H.; XIA, J.; YIN, D.; LUO, M.; Y, CHUNHUA.; DU, Y. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 390, 32–49.

ZHU, K.-Y.; SU, H-M.; JIANG, S-Y. Mineralogical control and characteristics of rare earth elements occurrence in Carboniferous bauxites from western Henan Province, north China: A XRD, SEM-EDS and LA-ICP-MS analysis. **Ore Geology Reviews**, v. 114, p. 103144, 2019.

ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, J.; GHASEMI, B. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. **Journal of Chemometrics**, v. 27, p. 12-20, 2013.

ZUMA, M. C.; LAKKAKULA, J.; MKETO, N. Recent trends in sample preparation methods and plasma-based spectrometric techniques for the determination of rare earth elements in geological and fossil fuel samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 57, p. 353-377, 2022.

APÊNDICE A – Concentração de REE para a otimização multivariada utilizando a extração assistida por ultrassom

Tabela A1. Concentração de REE obtidas no planejamento fatorial completo 2³ com ponto central em triplicata para amostra de cascalho de perfuração. Concentração em mg kg⁻¹.

Exp.	La	Ce	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pr	Nd	Sm
1	13,75	29,36	2,69	2,09	2,09	1,45	1,26	0,31	0,17	0,49	0,06	3,32	9,93	0,56
2	14,15	30,02	2,73	2,17	2,17	1,52	1,34	0,33	0,22	0,52	0,07	3,45	10,41	0,58
3	26,74	54,70	4,42	3,64	3,50	2,24	1,95	0,40	0,29	0,77	0,10	6,08	17,33	0,90
4	25,71	52,83	4,38	3,62	3,48	2,27	1,98	0,45	0,45	0,76	0,10	5,87	16,74	0,93
5	38,11	74,51	5,57	4,37	4,29	2,48	2,15	0,40	0,20	0,80	0,10	8,04	21,52	1,15
6	39,07	76,61	5,36	4,56	4,33	2,52	2,22	0,50	0,34	0,84	0,10	8,26	22,55	1,06
7	44,91	87,21	6,76	4,97	4,68	2,63	2,25	0,38	0,19	0,81	0,10	9,35	24,43	1,43
8	45,60	88,48	6,34	5,14	4,85	2,67	2,31	0,40	0,22	0,81	0,11	9,50	25,20	1,28
9	41,73	81,04	5,59	4,69	4,40	2,48	2,16	0,38	0,25	0,77	0,10	8,75	23,47	1,10
10	42,22	81,79	5,49	4,70	4,47	2,46	2,15	0,37	0,22	0,77	0,10	8,77	23,69	1,09
11	45,05	87,85	5,88	5,11	4,81	2,65	2,32	0,41	0,26	0,83	0,11	9,43	25,00	1,15

Tabela A2. Concentração de REE obtidas no planejamento Doehlert para amostra de cascalho de perfuração. Concentração em mg kg⁻¹.

Exp.	La	Ce	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pr	Nd	Sm
1	35,57	67,97	1,08	3,47	0,39	1,76	0,30	0,84	0,10	0,62	0,09	7,12	23,98	4,24
2	39,39	75,43	1,47	3,88	0,43	1,93	0,33	0,93	0,11	0,65	0,09	7,88	25,84	5,11
3	21,19	42,48	0,76	2,62	0,31	1,46	0,26	0,72	0,09	0,54	0,07	4,63	15,97	3,01
4	15,39	31,82	0,58	2,03	0,24	1,16	0,21	0,57	0,07	0,44	0,06	3,49	12,14	2,39
5	22,35	44,17	0,67	2,58	0,30	1,36	0,24	0,68	0,08	0,49	0,07	4,75	16,20	2,91
6	37,22	71,08	1,37	3,56	0,39	1,78	0,30	0,86	0,10	0,59	0,08	7,44	24,00	4,76
7	34,87	67,49	1,09	3,59	0,40	1,80	0,32	0,86	0,10	0,62	0,09	7,09	23,45	4,30
8	36,23	69,27	1,10	3,64	0,40	1,83	0,31	0,87	0,10	0,62	0,09	7,31	24,20	4,32
9	31,44	61,16	0,87	3,08	0,35	1,60	0,27	0,75	0,09	0,58	0,11	6,45	21,17	3,66

APÊNDICE B – Difratomogramas de raios-X das amostras de cascalho de perfuração

Figura 1B. Difratomogramas para as amostras do poço B. Profundidades: B1– 5652 m, B2 – 5735 m e B3 – 5818 m

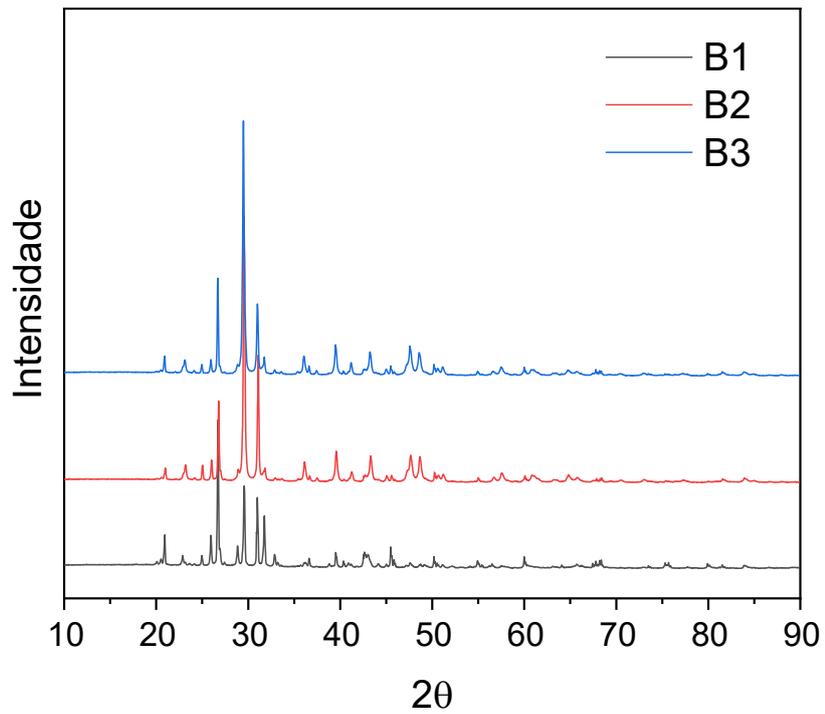


Figura 2B. Difratogramas para as amostras do poço C. Profundidades: C1– 4432 m, C2 – 4489 m, C3 – 4546 m, C4 – 4603 m e C5 – 4660 m.

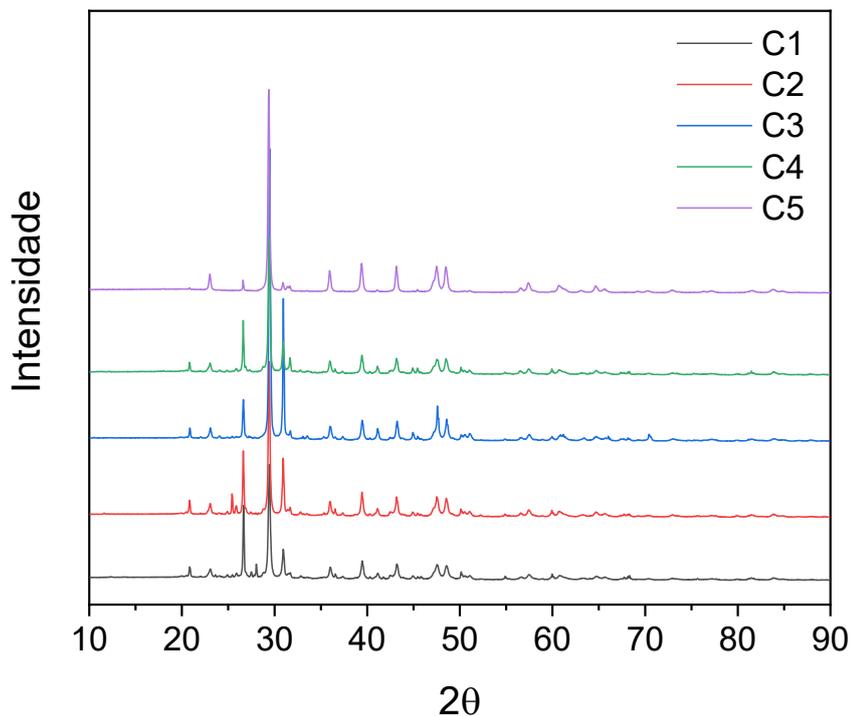


Figura 3B. Difratogramas para as amostras do poço D. Profundidades: D1– 3016 m, D2 – 3157 m, D3 – 3190 m, D4 – 3278 m, D5 – 3366 m, D6 – 3453 e D7 – 3541.

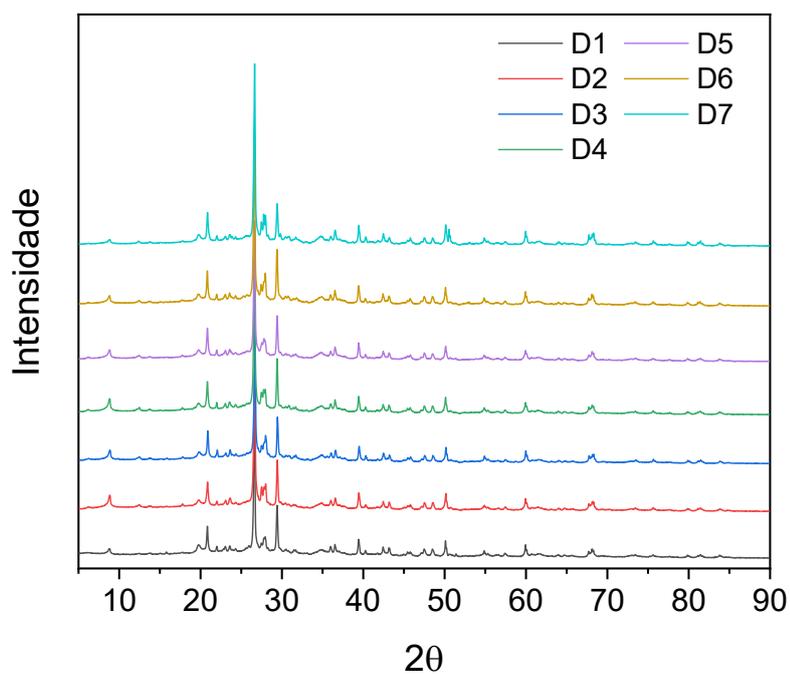


Figura 4B. Difratogramas para as amostras do poço E. Profundidades: E1– 5380 m, E2 – 5438m, E3 – 5496m, E4 – 5554 e E5 – 5611m.

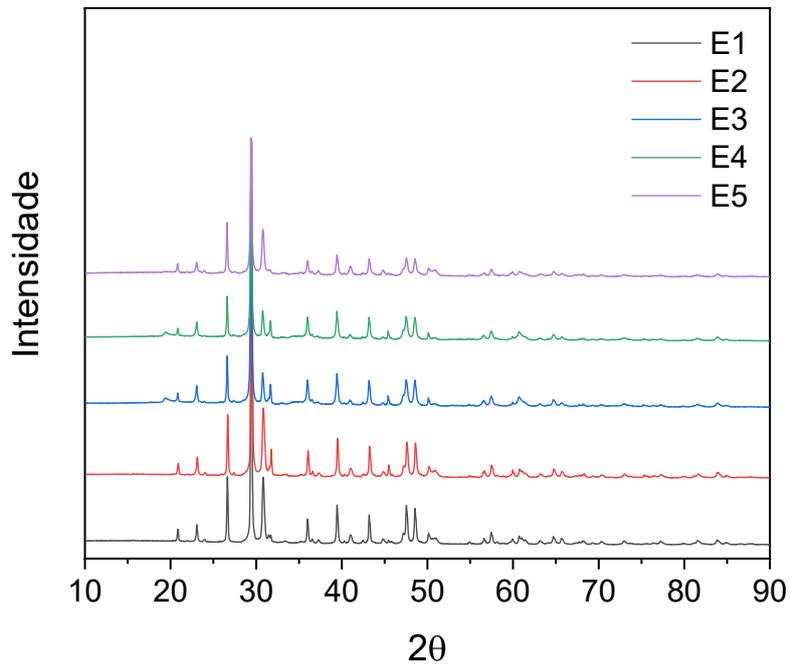


Figura 5B. Difratogramas para as amostras do poço F. Profundidades: F1– 3964m, F2 – 4619 m, F3 – 5650 m, F4 – 5749 m, F5 – 5848 m, F6 – 5947 e F7 – 6046 m.

