



**Wendy Johana Sandoval Rojano**

**Determinação de elementos terras  
raras em asfalto por espectrometrias  
com plasma indutivamente acoplado**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre  
Prof<sup>a</sup>. Christiane B. Duyck Pinto

Rio de Janeiro

Julho de 2016



**Wendy Johana Sandoval Rojano**

**Determinação de elementos terras  
raras em asfalto por espectrometrias  
com plasma indutivamente acoplado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.  
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo  
assinada.

**Profa. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre**

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

**Profa. Christiane B. Duyck Pinto**

Co-orientadora

Departamento de Química Analítica – UFF

**Profa. Adriana Gioda**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico-Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de julho de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

## Wendy Johana Sandoval Rojano

Graduou-se em Química pela Escola de Química da Universidade do Atlântico em dezembro de 2013.

### Ficha Catalográfica

Sandoval Rojano, Wendy Johana

Determinação de elementos terras raras em asfalto por espectrometrias com plasma indutivamente acoplado / Wendy Johana Sandoval Rojano ; orientadores: Tatiana Dillenburg Saint'Piere, Christiane B. Duyck Pinto. – 2016.

85 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Terras raras. 3. Asfalto. 4. ICP-MS. 5. ICP OES. 6. Lixiviação ácida. I. Saint'Pierre, Tatiana Dillenburg. II. Pinto, Christiane B. Duyck. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD:540

A meus pais, irmãos e aos  
Meus queridos sobrinhos  
Diego, Sarah e Isaac

## Agradecimentos

À Professora Tatiana Dillenburg Saint'Pierre, por me orientar e me permitir fazer parte do LABSPECTRO e por tudo aprendido ao longo do meu mestrado.

À Professora Christiane Duyck Pinto, pela compreensão e apoio dado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À banca examinadora, por aceitar o convite e pelas contribuições para este trabalho.

A meus pais e irmãos, pelo apoio e amor incondicional, e por estarem sempre ao meu lado.

À equipe do LABSPECTRO, da PUC-Rio, pelo apoio, compreensão e pela ajuda brindada nas longas jornadas de trabalho.

A meus amigos da pós-graduação, pelos bons momentos vividos.

A todas as pessoas que usarem este documento como guia nos seus trabalhos de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

## Resumo

Sandoval Rojano, Wendy Johana; Saint'Pierre, Tatiana Dillenburg (Orientadora); Pinto, Christiane B. Duyck (Co-orientadora). **Determinação de elementos terras raras em asfalto por espectrometrias com plasma indutivamente acoplado.** Rio de Janeiro, 2016. 85p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, métodos analíticos foram desenvolvidos para a determinação de elementos terras raras (REE, do inglês Rare Earth Elements), por espectrometria de massa e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS e ICP OES) numa amostra de asfalto. Foram avaliados os resultados analíticos através da análise de um material de referência certificado de rocha (GSP-1) e através da comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas. Dois diferentes métodos de lixiviação ácida foram empregados para o tratamento da amostra de asfalto, com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de maneira a simular os efeitos intensificados da chuva ácida. Também foi avaliada a extração da amostra com solvente orgânico e posterior lixiviação ácida, para identificar a origem (orgânica ou inorgânica) dos REE na amostra do asfalto, concluindo que eles estão presentes apenas na fração inorgânica da amostra. Os limites de detecção variaram entre 0,002 e 0,010  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a lixiviação com  $\text{HNO}_3$  e entre 0,001 e 0,014  $\mu\text{g L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ICP-MS, e entre 0,05 e 2,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  com  $\text{HNO}_3$  e entre 0,06 e 3,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ICP OES. As determinações foram feitas com curvas analíticas com padrões aquosos e Rh como padrão interno. Além disso, a interferência espectral do BaO sobre Eu foi reduzida, através da precipitação do Ba como  $\text{BaSO}_4$  quando se usou ácido sulfúrico para a lixiviação da amostra de asfalto, reduzindo cerca de 94 % a concentração de Ba em relação àquela medida no lixiviado com  $\text{HNO}_3$ . As concentrações de REE variaram de 0,47 a 65,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que os terras raras leves (LREE) representaram 83 % do total de REE no asfalto investigado. O Ce foi o mais abundante dos REE no lixiviado do asfalto, seguido por Nd e La. A ordem das concentrações médias de REE no asfalto foi, em ordem decrescente:  $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Ho} > \text{Tm} > \text{Lu}$ .

## Palavras-chave

Terras Raras; asfalto; ICP-MS; ICP OES; lixiviação ácida; interferência de bário.

## Abstract

Sandoval Rojano, Wendy Johana; Saint'Pierre, Tatiana Dillenburg (Advisor); Pinto, Christiane B. Duyck (Co-advisor). **Determination of Rare Earth elements in asphalt by inductively coupled plasma spectrometries.** Rio de Janeiro, 2016. 85p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this study, analytical methods were developed for the determination of Rare Earth Elements by inductively coupled plasma -mass and -optical emission spectrometries (ICP-MS and ICP OES), in an asphalt sample. The analytical results were evaluated through the analysis of a rock certified reference material (GSP-1) and through the comparison of the results with the two techniques. Two different methods of acid leaching were employed for the asphalt sample treatment, with  $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in order to simulate intensified acid rain effects. Additionally, the extraction of the sample with organic solvent and subsequent acid leaching was also evaluated to identify the origin (organic or inorganic) of REE in asphalt sample, concluding that they are present in the sample inorganic fraction. The obtained limits of detection ranged from 0.002 to 0.010  $\mu\text{g L}^{-1}$  for the leaching with  $\text{HNO}_3$  and from 0.001 to 0.014  $\mu\text{g L}^{-1}$  with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , by ICP-MS, and from 0.05 to 2.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  with  $\text{HNO}_3$  and from 0.06 to 3.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , by ICP OES. The determinations were made with analytical curves with aqueous standards and Rh as internal standard. Moreover, the spectral interference by BaO on Eu was reduced, through the precipitation of Ba as  $\text{BaSO}_4$  when sulfuric acid was used for the asphalt sample leaching, decreasing about 94 % the Ba concentration in relation to that measured in the leachate with  $\text{HNO}_3$ . The concentrations of REE in the asphalt sample ranged from 0.47 to 65.6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , being the light rare earth elements (LREE) accounted for 83 % of total REE on the asphalt investigated. Cerium was the most abundant REE in the asphalt leached, followed by Nd and La. The order of average concentrations of REE in the asphalt was, in descending order:  $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Ho} > \text{Tm} > \text{Lu}$ .

## Keywords

Rare earth elements; asphalt; ICP-MS; ICP OES; acid leaching; barium interference.

## Sumário

1	Introdução	15
2	Contextualização	16
3	Objetivos	18
3.1.	Objetivo Geral	18
3.2.	Objetivos Específicos	18
4	Fundamentação Teórica	19
4.1.	Terras Raras e suas propriedades	19
4.2.	Ocorrência dos terras raras na crosta terrestre	21
4.3.	Apresentação dos perfis de REE	23
4.4.	Asfalto	25
4.4.1.	Composição química do asfalto	25
4.4.2.	Produção do asfalto	26
4.4.3.	Pavimento asfáltico	28
4.4.4.	Componentes do pavimento	29
4.4.5.	Fatores que afetam a integridade do pavimento asfáltico	30
4.5.	Catalisadores como fonte de terras raras no pavimento asfáltico	31
4.6.	Técnicas espectrométricas para a determinação de REE	31
4.7.	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	32
4.7.1.	Interferências em ICP-MS	35
4.8.	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	39
4.9.	Preparo da amostra	40
5	Materiais e métodos	42
5.1.	Instrumentação	42
5.1.1.	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de REE	42
5.1.2.	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinação de REE	43



5.2. Reagentes, soluções e outros materiais	43
5.3. Amostras	44
5.3.1. Preparo das amostras	45
6 Resultados e discussões	48
6.1. Determinação de REE no material certificado, por ICP-MS	48
6.1.1. Avaliação do uso de $^{103}\text{Rh}$ como padrão interno para correção de interferências não espectrais:	48
6.1.2. Parâmetros de mérito	49
6.2. Determinação de REE no material certificado, por ICP OES	51
6.2.1. Parâmetros de mérito	51
6.3. Avaliação da exatidão das análises: Comparação dos resultados obtidos por ICP-MS e ICP OES, da determinação de REE no material certificado, após decomposição em bloco digestor.	52
6.4. Análise do Asfalto	53
6.4.1. Extração com solvente orgânico	53
6.4.2. Lixiviação com ácido 10 %	55
5.4.3. Comparação dos resultados das duas técnicas analíticas na determinação de REE nos lixiviados da amostra de asfalto	61
6.5. Avaliação das concentrações de REE encontradas nas amostras analisadas: Comparação com os valores de REE na crosta terrestre	64
7 CONCLUSÕES	68
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
9 ANEXOS	78
9.1. Curvas de concentração para análises por ICP-MS em soluções com ácido sulfúrico.	78
9.2. Curvas de concentração para análises por ICP-MS em soluções com ácido nítrico.	80
9.3. Curvas analíticas para análises por ICP OES em soluções com ácido sulfúrico.	82

9.4. Curvas analíticas para análises por ICP OES em soluções com ácido nítrico.

84

## Lista de figuras

Figura 1. Abundância dos lantanídeos na crosta terrestre, expressa em $\mu\text{g g}^{-1}$ expresso como logaritmo de base 10 (REIMANN, 1998).	23
Figura 2. Composições de diferentes óleos crus dependendo de sua origem (LUCENA, 2005).	27
Figura 3. Esquema de seção transversal do pavimento. (JENK <i>et al.</i> , 2011)	29
Figura 4. Sistema ICP-MS.	35
Figura 5. Fluxograma do procedimento de extração com solvente orgânico aplicado à amostra de asfalto.	46
Figura 6. Fluxograma do procedimento de lixiviação ácida aplicado à amostra de asfalto, diretamente ou após extração com solvente orgânico.	47
Figura 7. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto após lixiviação com ácido sulfúrico, diretamente ou após extração com solvente orgânico, por ICP-MS ( $t_{95} \%$ , $n=8=2,364$ , $t_{95} \%$ , $n=5=2,570$ ).	54
Figura 8. Variação da concentração aparente de Eu com o aumento da concentração de Ba na solução 10 % em (a) $\text{HNO}_3$ e (b) $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	58
Figura 9. Concentrações de REE no asfalto, medidas por ICP-MS ou ICP OES, e valores atribuídos à crosta.	65
Figura 10. Perfil de distribuição dos lantanídeos na crosta terrestre e na amostra de asfalto analisada e normalizadas com os valores codríticos de McLennan.	67

## Lista de tabelas

Tabela 1. Abundância de REE na crosta terrestre (ZHANG, J; ZHAO; SCHREINER, 2016).	21
Tabela 2. Composição percentual de lantanídeos, nos principais minerais (FUERSTENAU, 1991).	22
Tabela 3. Valores condriticos utilizados para a normalização das concentrações dos lantanídeos, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ (STUMM, 2012).	24
Tabela 4. Principais componentes do ligante asfáltico de petróleo.	26
Tabela 5. Possíveis interferentes na determinação de lantanídeos por ICP-MS (DULSKI, 1994)	38
Tabela 6. Condições operacionais do espectrômetro de ICP-MS.	42
Tabela 7. Condições operacionais do espectrômetro de ICP OES.	43
Tabela 8. Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , $n = 3$ ) de REE no material de referência GSP-1, determinados por ICP-MS, empregando calibração externa com e sem $^{103}\text{Rh}$ como padrão interno, após decomposição ácida em bloco digestor.	49
Tabela 9. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), LOD instrumental e LOQ do método, obtidos com soluções de REE em 10 % de ácido nítrico ou sulfúrico, por ICP-MS.	50
Tabela 10. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), LOD e LOQ obtidos com as soluções com ácido nítrico ou sulfúrico, em ICP OES.	52
Tabela 11. Valores certificados dos REE no material de referência GSP-1, valores experimentais obtidos por ICP-MS e ICP OES, desvios padrão relativos (RSD), recuperações percentuais em relação ao valor certificado (Rec).	53
Tabela 12. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido sulfúrico, diretamente ou após extração com solvente orgânico, por ICP-MS ( $t_{95} \%$ , $n=8=2,364$ , $t_{95} \%$ , $n=5=2,570$ ).	54
Tabela 13. Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de REE determinados na amostra certificada GSP-1, por ICP-MS, após lixiviação com $\text{HNO}_3$ 10 %.	56

Tabela 14. Concentrações de Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados na amostra de asfalto, após lixiviação com $\text{HNO}_3$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ICP-MS.	57
Tabela 15. Sinais aparentes de Eu medidos em soluções com concentrações crescentes de Ba, em ácido nítrico e em ácido sulfúrico, por ICP-MS.	58
Tabela 16. Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos REE determinados na amostra de asfalto, por ICP-MS e ICP OES, após lixiviação com $\text{HNO}_3$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ( $t_{95\%}$ , $gl=13=2,160$ ).	60
Tabela 17. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido nítrico, por ICP-MS e ICP OES ( $t_{95\%}$ , $gl=8=2,306$ , $t_{95\%}$ , $gl=5=2,570$ ).	62
Tabela 18. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido sulfúrico, por ICP-MS e ICP OES ( $t_{95\%}$ , $gl=8=2,306$ ).	63
Tabela 19. Concentrações dos REE determinados na amostra de asfalto, por ICP-MS e ICP OES, normalizadas pelos valores condriticos de McLennan.	65

## Lista de Abreviaturas

CAP - cimento asfáltico de petróleo

CRM - do inglês, Certificate Reference Material

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

F AAS - do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry

FCC - do inglês, The fluid catalytic cracking

GF AAS - do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HREE- de inglês, Heavy Rare earth elements

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

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

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

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

Ln - Lantanídeos

LOD - Limite de detecção

LOQ - Limite de quantificação

LREE – do inglês, Light Rare Earth Elements

MS - Mass Spectrometry

NAA - do inglês, Neutron Activation Analysis

NASC - do inglês, North American Shale Composite

PAAS - do inglês, Post-Archean Australian Shale

PN - Nebulizador pneumático

REE - do inglês, Rare Earth Elements

u. - unidade de massa atômica

v/v – volume por volume

WC AES - do inglês, Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry

XRD - do inglês, X-ray Diffraction Spectrometry

XRF - do inglês, X-ray Fluorescence Spectrometry

# 1

## Introdução

A investigação e determinação das concentrações de elementos terras raras (do inglês Rare Earth Elements, REE) em diversas amostras é importante porque estes elementos têm uma ampla gama de aplicações, mas ainda não se tem grande conhecimento de sua toxicidade, podendo constituir contaminantes relevantes no ambiente. Estes elementos estão naturalmente presentes em muitas amostras de origem geológica. O pavimento asfáltico é considerado uma amostra de origem geológica precisamente por ser constituído por material rochoso e betume, um resíduo da destilação do petróleo. Assim, devido aos efeitos do clima, os terras raras presentes neste tipo de material podem estar sendo disponibilizados e transportadas pelas águas de escoamento, contaminando o solo. Estes efeitos podem estar sendo agravados pelo aumento da quantidade de chuva ácida devido ao uso indiscriminado de combustíveis fósseis e emissões de gases produtos de processos industriais, uma vez que a chuva ácida promove uma lixiviação natural do asfalto e do solo. Assim, esta dissertação tem o objetivo de determinar elementos terras raras em asfalto. Para isso, utiliza-se um método baseado na lixiviação ácida e determinação por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta a contextualização do trabalho. O capítulo 3 apresenta os objetivos gerais e específicos desta dissertação. O capítulo 4 discute conceitos básicos, além das técnicas analíticas envolvidas na determinação de elementos terras raras. O capítulo 5 descreve a metodologia desenvolvida, capaz de reduzir as interferências sobre os terras raras. O capítulo 6 apresenta os resultados da aplicação da metodologia desenvolvida sobre o asfalto. Por fim, o capítulo 7 contém as conclusões e as direções para trabalhos futuros.

## 2 Contextualização

Os elementos terras raras são recursos estratégicos sobre os quais economias mundiais vêm sendo construídas. Esses elementos são tão valiosos que muitos especialistas os consideram como o quarto grupo de recursos naturais mais importantes do mundo, depois do petróleo, água e minerais de ferro. Estes elementos adicionados a materiais mais comumente disponíveis conferem propriedades elétricas, ópticas e térmicas especiais. Os REE são utilizados em uma vasta gama de produtos (ALAM; ZUGA; PECHT, 2012), com muitas aplicações em diversas áreas, devido às suas propriedades físicas e químicas especiais. As aplicações dos REE podem ser categorizadas em tradicionais e de alta tecnologia. As áreas tradicionais incluem as indústrias de metalurgia e máquinas, vidro e cerâmica, petróleo e indústria química, responsáveis por cerca de 85 % do seu consumo total. Nestas áreas os REE são usados nas formas de misturas de metais de terras raras e suas ligas, bem como óxidos ou sais. Dentro das áreas de alta tecnologia estão incluídas as indústrias de fósforos, ímãs, baterias e indústria nuclear, bem como materiais supercondutores magnéticos, nesta área, os terras são usados principalmente na forma de óxidos de alta pureza (ZHANG, J; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Apesar do nome, os elementos chamados de terras raras são relativamente abundantes na crosta terrestre, porém bastante dispersos, de modo que encontrá-los em concentrações significativas é um desafio (ALAM; ZUGA; PECHT, 2012). Além disso, a semelhança das suas propriedades químicas torna-os muito difíceis de separar, encarecendo os processos de extração e purificação (BRENNAN; EDSTRÖM, 2011).

O crescente uso industrial destes elementos está associado ao descarte inadequado de grande parte dos mesmos, ocasionando contaminações relevantes dos solos, agravada pela chuva ácida proveniente da queima de combustíveis fósseis e de gases produtos de processos industriais.

Du *et al.* (DU *et al.*, 2012) estudaram os efeitos de lixiviação da chuva ácida sobre as propriedades hidráulicas do pavimento e a poluição do solo com chumbo e verificou que a condutividade hidráulica do solo diminui e tem um



aumento do poro ocasionando, assim, um aumento de volume de fluxo de líquidos permeados no solo. Além disso, observou que os pedaços de asfalto, partículas de cimento e de qualquer outro material utilizado na pavimentação soltam-se, devido ao desgaste, e são carregados pela chuva; o material do pavimento asfáltico solta-se mais do que o do pavimento de concreto. Porém os REE podem ser carregados até chegar ao solo ocasionado poluição por esses elementos.

### **3**

## **Objetivos**

### **3.1.**

#### **Objetivo Geral**

O objetivo principal desse trabalho foi a determinação de elementos terras raras em asfalto da cidade do Rio de Janeiro por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

### **3.2.**

#### **Objetivos Específicos**

- Simular o efeito intensificado da chuva ácida sobre o asfalto através da lixiviação ácida usando soluções aquosas de ácido nítrico ou ácido sulfúrico.
- Estabelecer o perfil dos lixiviados de asfalto para caracterização de soluções simulando o desgaste desse material pela chuva, em relação aos valores de REE na crosta.
- Avaliar a ocorrência de interferências, principalmente devida ao óxido de bário sobre európio, e o efeito do uso de ácido sulfúrico no preparo da amostra com o objetivo de diminuir a intensidade das mesmas.

## 4

### Fundamentação Teórica

Este capítulo apresenta uma revisão da fundamentação teórica utilizada no trabalho. Será dado um enfoque nas técnicas analíticas envolvidas na determinação de elementos terras raras em amostras de diferentes matrizes.

#### 4.1.

##### Terras Raras e suas propriedades

Os REE são definidos pela IUPAC como uma coleção de dezessete elementos químicos da tabela periódica, especificamente os quinze lantanídeos mais escândio (Sc) e ítrio (Y), considerados elementos de terras raras por apresentarem propriedades químicas semelhantes (CONNELLY *et al.*, 2005).

Os lantanídeos são apresentados com o símbolo Ln, e compreendem os elementos químicos com número atômico de 57 (La) a 75 (Lu). Com exceção do Pm, todos os demais lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) são naturalmente encontrados no meio ambiente. Geralmente, são subdivididos em terras raras leves (LREE), do La ao Gd, e terras raras pesados (HREE), do Tb ao Lu, sendo Y e Sc incluídos neste último grupo.

Os REE foram isolados pela primeira vez nos séculos XVIII e XIX, como óxidos de minerais considerados raros. O termo "terras raras" é usado equivocadamente, pois estes elementos são muito mais abundantes do que muitos metais preciosos. De fato, estes elementos não são raros, mas sim encontrados em baixas concentrações em toda a crosta terrestre. Estes elementos partilham muitas propriedades em comum, o que os tornam difíceis de separar e distinguir um do outro. Geralmente são prateados, prata-branco ou de cor cinzenta, com brilho metálico intenso, estes elementos são maleáveis e dúcteis, além disso tem alta condutividade elétrica e são, geralmente, reativos a temperaturas elevadas. Os elementos terras raras têm raio iônico similar e de número de oxidação +3, geralmente (ALAM; ZUGA; PECHT, 2012).

A grande dificuldade de separação dos elementos terras raras para que se obtenham os elementos individuais é decorrente da alta similaridade das propriedades físicas e químicas, com diferenças muito pequenas entre si em

relação à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos. Por se apresentarem, com poucas exceções, no estado de oxidação +3 e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de um REE por outro é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Assim, tal facilidade de substituição resulta na ocorrência simultânea de vários REE em um mesmo mineral, além de uma distribuição consideravelmente homogênea de tais elementos pela crosta terrestre (ZHANG, J; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Nos compostos com íons trivalentes de REE, os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, tendo extensão radial limitada e não participando das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico (PERRIN; MARON; EISENSTEIN, 2004).

Os REE apresentam o fenômeno de “contração lantanídica”, a qual consiste em uma significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. Assim, o  $\text{La}^{3+}$ , que tem a menor massa atômica ( $138,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) tem o maior raio iônico ( $1,061 \text{ \AA}$ ) e o  $\text{Lu}^{3+}$  ( $174,96 \text{ g mol}^{-1}$ ), o menor ( $0,848 \text{ \AA}$ ). A diferença entre os raios de dois íons vizinhos é, em média,  $0,0152 \text{ \AA}$ . Quando se percorre a série, do La ao Lu, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam escalonadamente em uma unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita, devido às formas dos orbitais, causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira 4f. O preenchimento progressivo dos orbitais 4f do La ao Lu, que resulta na contração lantanídica, também induz um aumento de eletronegatividade e variação nos números de coordenação através da série La-Lu. Seus números de coordenação variam de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo 8 e 9 os números de coordenação mais comuns (ABRÃO, 1994) (LAVEUF; CORNU, 2009).

O único lantanídeo no estado de oxidação +4, que é suficientemente estável em solução aquosa, é o íon  $\text{Ce}^{4+}$ , sendo encontrado em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podendo ser não estequiométricos) (MOELLER, 1975).

Segundo Pearson (PEARSON, 1963), os lantanídeos são classificados como ácidos de Lewis duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre

como átomos doadores. A maioria dos íons +3 é paramagnética, as exceções são os íons  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ , que são diamagnéticos.

## 4.2.

### Ocorrência dos terras raras na crosta terrestre

A crosta continental superior, sendo a parte mais acessível do nosso planeta, tem sido alvo de investigações geoquímicas, usando dois métodos básicos para determinar sua composição: (I) estabelecimento de médias ponderadas das composições de rochas expostas na superfície e (II) determinação de médias da composição de elementos insolúveis em sedimentação das rochas clásticas de grão fino ou depósitos glaciais (RUDNICK; GAO, 2003). O método (II) tem sido usado preferencialmente para a determinação das concentrações de REE na crosta terrestre, que estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Abundância de REE na crosta terrestre (ZHANG, J; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Classificação	Elemento	Número atômico (Z)	Abundância na crosta da terra (ppm)
L E V E S	La	57	30
	Ce	58	64
	Pr	59	7,1
	Nd	60	26
	Pm	61	-
	Sm	62	4,50
	Eu	63	0,88
	Gd	64	3,80
P E S A D O S	Tb	65	0,64
	Dy	66	3,50
	Ho	67	0,80
	Er	68	2,30
	Tm	69	0,33
	Yb	70	2,20
	Lu	71	0,32
	Sc	21	13,6
	Y	39	22

Dos elementos terras raras o cério ( $6,6 \times 10^{-3}$  % em peso na crosta terrestre; é o 25º elemento mais abundante) tem uma abundância similar ao Cu e é cerca de quatro vezes mais abundante do que Pb. Mesmo os dois REE menos abundantes (Tm, Lu) são cerca de 200 vezes mais comuns (0,5 ppm) do que o ouro. Na exploração dos terras raras o verdadeiro problema, então, não é a sua

concentração absoluta na crosta, mas sim a sua concentração relativa: é muito difícil encontrar depósitos com concentrações economicamente exploráveis e métodos simples de extração e separação, devido às suas propriedades muito semelhantes (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

Os elementos terras raras apresentam-se associados em diferentes proporções a vários minerais, porém somente um número limitado é de interesse comercial. Entre os principais minerais de terras raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: gadolinita, alanita, loparita, euxenita, apatita, monazita, bastnaesita e xenotímio (VIERA; LINS, 1997). A monazita é essencialmente um ortofosfato de lantanídeos  $[\text{Ln}(\text{PO}_4)]$ , onde predominam os elementos leves (La, Ce, Nd, Pr e Sm). A bastnaesita é um fluorcarbonato  $[\text{LnFCO}_3]$ , contendo os elementos leves (La, Ce, Nd e Pr) e o xenotímio é um fosfato de Y, onde predominam os elementos pesados (Er, Dy, Gd e Yb) (FILHO; SERRA, 2014). Na Tabela 2 é mostrada a composição percentual de lantanídeos nos principais minerais.

Tabela 2. Composição percentual de lantanídeos, nos principais minerais (FUERSTENAU, 1991).

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

Atualmente, ao redor de 97 % de REE são produzidos pela China. Outros países que produzem REE em pequenas quantidades são a Índia, Brasil, Sri Lanka, Rússia, Malásia e Tailândia. Embora a China produza a maior parte dos REE do mundo, as reservas de terras raras são dispersas ao longo do mundo. Estima-se que a China tenha aproximadamente 36 % das reservas do mundo (HUMPHRIES, 2013).

A produção e demanda pelos compostos de lantanídeos tende a crescer consideravelmente nos próximos anos, tendo em vista a crescente gama de aplicações destes elementos e seus compostos na indústria. Com uma produção de 120.000 toneladas e consumo de 63.000 toneladas, a China, maior produtor e consumidor do mundo, deverá manter sua liderança no mercado global (STUMM, 2012).

### 4.3. Apresentação dos perfis de REE

Os elementos químicos são distribuídos nas diferentes camadas da terra, litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera, e a composição destas camadas é determinada pela história geológica de cada uma, devido a mudanças geoquímicas e bioquímicas do ambiente e também pelas propriedades dos elementos achados. Em 1914, Giuseppe Oddo percebeu que elementos com número atômico par são mais abundantes que os seus vizinhos ímpares da tabela de periódica. A afirmação de Oddo foi mais tarde fortalecida por Willian Draper Harkins, que confirmou esta hipótese, achando elementos com números atômicos pares em uma proporção de 98 % em amostras de meteoritos (NIKANOROV, 2009). Esse efeito ficou conhecido como regra de “Oddo-Harkins”, produzindo um padrão zig-zag num diagrama de composição-abundância, apresentado na Figura 1.

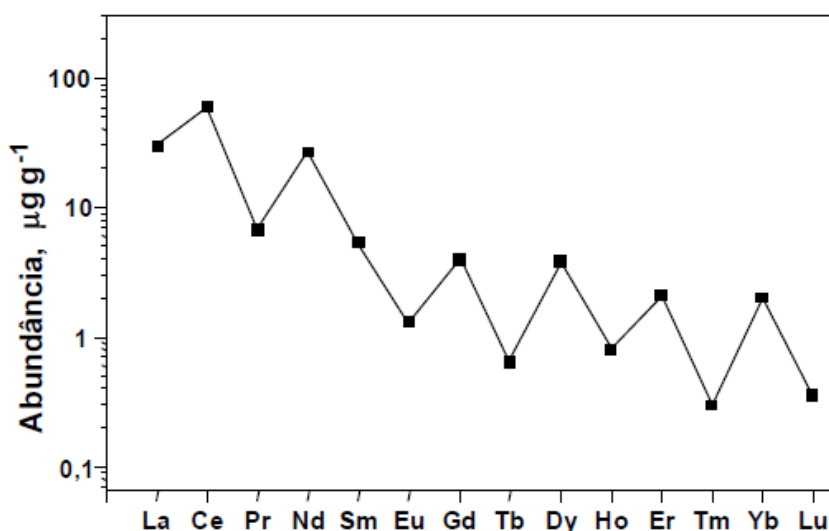


Figura 1. Abundância dos lantanídeos na crosta terrestre, expressa em  $\mu\text{g g}^{-1}$  expresso como logaritmo de base 10 (REIMANN, 1998).

As distribuições de elementos em amostras de origem geológica são usualmente normalizadas por meio de padrões reconhecidos, tais como os valores condriticos, que são basicamente as concentrações elementares em meteoritos condritos, que foram escolhidos por serem considerados materiais relativamente não fracionados do sistema solar, pertencentes à nucleossíntese original.

No entanto, as concentrações dos lantanídeos no sistema solar são variáveis devido às diferentes estabilidades dos núcleos atômicos (STUMM, 2012). A normalização condritica é uma alternativa que elimina o efeito Oddo-Harkins e demonstra graficamente o comportamento dos REE no ambiente em que eles se encontram. Alternativamente, as normalizações também podem ser feita em relação às distribuições médias de REE na crosta superior.

Na Tabela 3 são mostrados os valores das concentrações para a normalização condritica utilizadas pelos autores McLennan, Boynton e McDonough, além dos padrões sedimentares NASC e PAAS. Nesse trabalho as concentrações dos lantanídeos foram normalizadas segundo os valores condriticos de McLennan.

Tabela 3. Valores condriticos utilizados para a normalização das concentrações dos lantanídeos, expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (STUMM, 2012).

Elemento	McLennan	Boynton	McDonough	NASC	PAAS
La	0,367	0,31	0,237	32	273,6
Ce	0,957	0,808	0,612	73	570,9
Pr	0,137	0,122	0,095	7,9	63,2
Nd	0,711	0,6	0,467	33	221,9
Sm	0,231	0,195	0,153	5,7	35,2
Eu	0,087	0,073	0,058	1,2	7,2
Gd	0,306	0,259	0,205	5,2	29,9
Tb	0,058	0,047	0,037	0,85	4,5
Dy	0,381	0,322	0,254	5,8	27,1
Ho	0,085	0,072	0,056	1	6,1
Er	0,249	0,21	0,165	3,4	17,3
Tm	0,035	0,032	0,025	0,5	2,4
Yb	0,248	0,209	0,17	3,1	15,4
Lu	0,038	0,032	0,025	0,48	0,032



#### **4.4. Asfalto**

Há várias razões para o uso intensivo do asfalto em pavimentação: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável; é impermeabilizante; protege contra corrosão; é durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado aquecido ou emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivos (DA COSTA AMARAL, 2000) (BERNUCCI *et al.*, 2008). O asfalto pode ser utilizado juntamente com outros componentes, formando uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas.

##### **4.4.1. Composição química do asfalto**

O resíduo remanente de petróleo bruto (fração de fundo) é também conhecido como o asfalto, betume ou resíduo betuminoso. A fração de fundo refere-se a qualquer dos vários resíduos da refinaria produzidos a partir do petróleo bruto depois da destilação atmosférica ou destilação a vácuo, incluindo frações que tenham sido tratadas por hidrocraqueamento, craqueamento catalítico e craqueamento térmico. (MCGINNIS; GOODRICH, 1994) (ILLMAN; SOMMER, 1956)

Quimicamente o asfalto é definido como um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos dispersadas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados, chamados maltenos (CLAUDY *et al.*, 1991). Os asfaltos compreendem a fração mais pesada do petróleo, composta de asfaltenos. Quanto maior a porcentagem de asfaltenos nesta fração, maior é a possibilidade do petróleo produzir um asfalto de boa qualidade.

Leite (LEITE, 1999) afirma que o asfalto se compõe por: 90 % a 95 % de misturas complexas de hidrocarbonetos com massa molar e estrutura química diferentes, 5 % a 10 % de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e alguns óxidos metálicos) com ligações covalentes. Os ligantes asfálticos brasileiros apresentam em sua composição química baixo teor de enxofre e de compostos organometálicos e alto teor de nitrogênio.

De acordo com o *The asphalt binder handbook* (ANDERSON, 2011), as proporções aproximadas dos principais componentes do ligante asfáltico de petróleo estão apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4. Principais componentes do ligante asfáltico de petróleo.

Elemento	Composição
<b>C</b>	80 % a 85 %
<b>H</b>	10 % a 15 %
<b>N</b>	0,2 % a 2 %
<b>S</b>	0,9 % a 7 %
<b>O</b>	0,4 % a 1 %
<b>Ni</b>	10 ppm a 150 ppm
<b>V</b>	7 ppm a 1600 ppm
<b>Fe</b>	5 ppm a 150 ppm
<b>Mn</b>	0,1 ppm a 4 ppm
<b>Ca</b>	1 ppm a 350 ppm
<b>Mg</b>	1 ppm a 150 ppm
<b>Na</b>	6 ppm a 160 ppm

#### 4.4.2.

#### Produção do asfalto

Existem perto de 1.500 tipos de petróleo explorados no mundo, porém somente uma pequena porção deles é considerada apropriada para produzir asfalto (SHELL, 2003). Como os óleos crus têm composições distintas dependendo de sua origem, do tipo de fracionamento e das modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem, os asfaltos resultantes de cada tipo também terão composições químicas distintas (ESCALANTE, 2007b) (BERNUCCI *et al.*, 2008).

Os petróleos distinguem-se pela maior ou menor presença de asfalto em sua composição. Petróleos venezuelanos, como o Boscan e o Bachaquero, são reconhecidos mundialmente como os de melhor qualidade para a produção de asfalto para pavimentação, como mostra Figura 2 (PINTO, S, 1991) (LUCENA, 2005).

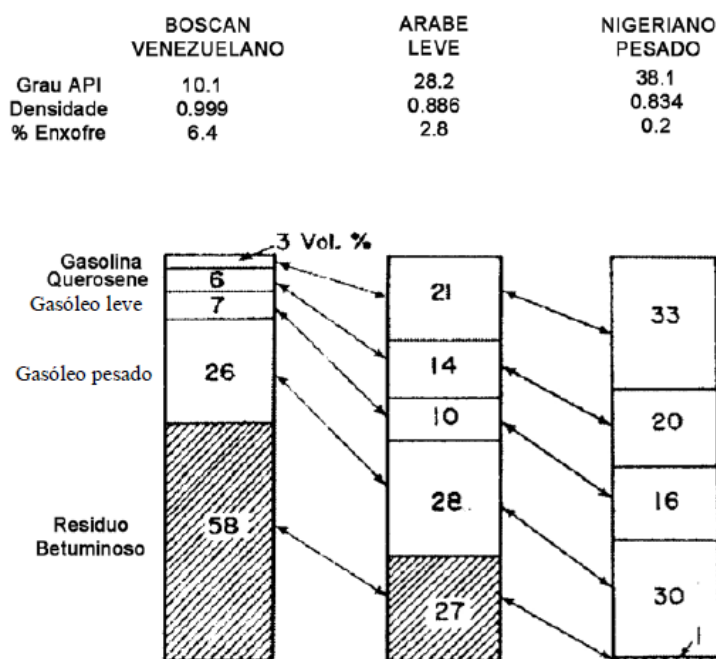


Figura 2. Composições de diferentes óleos crus dependendo de sua origem (LUCENA, 2005).

Atualmente no Brasil existem petróleos com qualidade semelhante ao Bachaquero que são utilizados para a produção de asfalto. No Brasil e em outros países são raras as plantas de produção de asfalto a partir de um único petróleo, sendo mais comum unidades de refino que produzem asfalto a partir da mistura de diversos petróleos.

O asfalto pode ser usado como um ligante em misturas de asfalto de estrada. Assim, ele é desenvolvido continuamente para atender as demandas crescentes de construção de estradas e para melhorar o desempenho destas. Em termos gerais um betume de bom desempenho resulta em um asfalto da estrada cada vez mais resistente a cargas pesadas de tráfego, já que a baixa qualidade do betume leva ao desgaste prematuro de muitas estradas através das rachaduras da superfície. Isso acontece porque essas rachaduras permitem que a água alcance camadas inferiores da construção, acelerando a deterioração e exigindo manutenção prematura (CHION; MONRIZUR, 1998).

As refinarias de petróleo normalmente comercializam o cimento asfáltico de petróleo. As indústrias subsequentes na cadeia produzem o asfalto através de um processo chamado usinagem. O cimento asfáltico é obtido nas refinarias segundo dois esquemas principais de produção: (1) o cimento asfáltico é produzido diretamente com a corrente de resíduo de vácuo proveniente do

processo de destilação ou (2) o cimento asfáltico é produzido com a corrente de óleo desasfaltado, produto da unidade de desasfaltação. (VANZELOTE, 2008).

Embora existam depósitos naturais de asfalto ou de rocha, a maior parte do asfalto utilizado hoje em dia é produzida pela indústria de refino de petróleo. O asfalto é um componente da maioria dos produtos de petróleo e é isolado através do processo de destilação (JENK *et al.*, 2011).

#### **4.4.3. Pavimento asfáltico**

Os pavimentos asfálticos são constituídos de uma camada superficial de agregado mineral revestido e cimentado por cimento asfáltico sobre uma camada de apoio que pode ser de base asfáltica, pedra britada, escória e cascalho ou sobre concreto de cimento Portland, tijolos e blocos. A mistura asfáltica empregada na pavimentação é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado; o *filler* e o cimento asfáltico usado como ligante dos agregados minerais (AMAZONAS DE SÁ ARAUJO, 2007).

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), também denominado ligante asfáltico, é um líquido muito viscoso, semissólido ou sólido à temperatura ambiente, que apresenta comportamento termoplástico, ou seja, torna-se líquido quando aquecido e retorna ao seu estado original após o resfriamento. É muito solúvel em benzeno, em tricloroetileno e em dissulfeto de carbono. O CAP é o asfalto obtido especialmente por apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de camadas asfálticas de pavimentos. Sob condições extremas, o CAP se comporta como um sólido elástico ou como líquido viscoso. Assim, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP são variáveis importantes no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinem as propriedades fundamentais dos materiais (MANOEL *et al.*, 2009)

Uma das complexidades de se estudar o ligante asfáltico está na variedade de seus componentes. A composição química pode variar devido a diversos fatores como: a fonte de petróleo, o tipo de fracionamento, as modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem (ESCALANTE, 2007a).

#### 4.4.4. Componentes do pavimento

Segundo o Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes, DNIT (DNIT, 2006), pavimento é como uma superestrutura constituída por um sistema de camadas de espessuras finitas, assente sobre um semiespaço considerado teoricamente infinito, a infraestrutura ou terreno de fundação, a qual é designada de subleito. As camadas típicas são identificadas como:

- Revestimento ou camada de desgaste - Camada destinada a resistir diretamente às ações do tráfego, a impermeabilizar o pavimento, a melhorar as condições do rolamento, no que se refere ao conforto e à segurança, e a transmitir, de forma atenuada, as ações do tráfego às camadas inferiores;
- Base – Camada destinada a resistir diretamente às ações dos veículos e a transmiti-las, de forma conveniente, ao subleito;
- Sub-base – Camada complementar à base, com as mesmas funções desta e executada quando, por razões de ordem econômica, for conveniente reduzir as espessuras da base;
- Reforço do subleito ou subleito granular - Camada existente, no caso de pavimentos muito espessos, executada com objetivo de reduzir a espessura da própria sub-base;
- Subleito – Camada de espessura variável, executada quando se torna necessário preparar o leito da estrada para receber o pavimento, pois tem espessura variável, podendo ser nula em um ou mais pontos da seção transversal. A Figura 3 esquematiza a seção transversal de um pavimento flexível e suas camadas componentes. (DNIT, 2006)

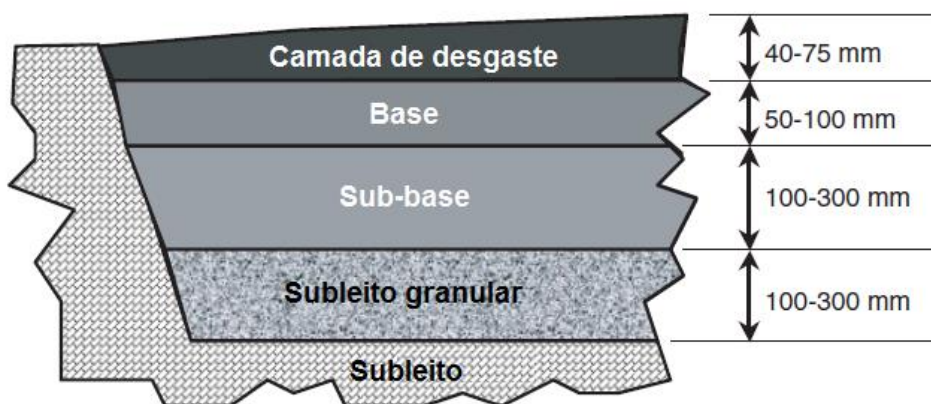


Figura 3. Esquema de seção transversal do pavimento. (JENK *et al.*, 2011)

#### 4.4.5.

#### Fatores que afetam a integridade do pavimento asfáltico

Alguns fatores que podem ser considerados para o envelhecimento do cimento asfáltico são os efeitos da luz, água, reações químicas com os agregados, deterioração microbiológica e absorção dos componentes pesados do cimento asfáltico na superfície dos agregados. O envelhecimento oxidativo durante o tempo de serviço de um revestimento asfáltico também pode ser acelerado devido à influência de uma alta taxa de vazios da mistura, permitindo uma maior circulação de ar, água e luz, estes são fatores que permitem que fluidos como o das chuvas ácidas penetrem no agregado asfáltico e contribuam com este envelhecimento. É bem sabido que quando a chuva ácida atinge o solo, ela flui através da superfície em água de escoamento, entra em sistemas de água e afunda no solo. (Portal National Geographic - <http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/acid-rain-overview/> - acessado 10/04/2016).

A chuva ácida é considerada um problema global e tem prejudicado os ecossistemas aquáticos, os cultivos, o solo, e até mesmo a saúde humana. Também pode alterar as formas físico-químicas de metais no solo, o que influencia sua distribuição, biodisponibilidade e mobilidade.

Du et al. (DU *et al.*, 2012) estudaram os efeitos de lixiviação da chuva ácida sobre as propriedades hidráulicas do pavimento e a poluição do solo com chumbo através de testes de laboratório como teste de infiltração e teste de imersão. Verificou-se que a condutividade hidráulica do solo diminui e tem um aumento do poro ocasionando, assim, um aumento de volume de fluxo de líquidos permeados no solo. Os resultados do ensaio mostraram que as concentrações de lixiviados de cálcio e chumbo no teste de infiltração foram muito mais elevadas do que aqueles no teste de imersão, indicando que o teste de infiltração pode ser usado como um processo indicado para investigar o impacto da chuva ácida para a lixiviação característica de metais em cimento solidificado, provocando a contaminação de solos com metais pesados.

Após a exposição da chuva ácida, o desempenho do pavimento pode ser enfraquecido devido ao pH baixo, o que causa a degradação do ciclo de vida das instalações de construção, como pontes de concreto e pavimentos rodoviários (DU *et al.*, 2012), levando à dissolução e decomposição do pavimento e de produtos, como  $\text{Ca(OH)}_2$  e silicatos de cálcio presentes nas matrizes do solo. Justamente a dissolução de produtos de hidratação do pavimento causam a

redução na força e degradação de propriedades mecânicas, facilitando a infiltração de fluidos até o solo (KAMON; YING; KATSUMI, 1996).

A deposição ácida também causa deterioração dos edifícios e monumentos. Muitos destes são construídos de pedra, que contém carbonato de cálcio. A chuva ácida pode transformar o carbonato de cálcio em sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio pode solubilizar-se ao ser lavado, ocasionando rachaduras nos materiais (XIE; QI; ZHOU, 2004), sendo este um dos fatores que danificam o asfalto deixando o solo exposto ao escoamento de águas poluídas com diferentes substâncias tóxicas.

#### 4.5.

#### **Catalisadores como fonte de terras raras no pavimento asfáltico**

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC, do inglês, *The fluid catalytic cracking*) desempenha um papel muito importante na refinaria de petróleo, como o processo de conversão primária de petróleo bruto em produtos mais leves (SADEGHBEIGI, 2012). O catalisador é o elemento fundamental no processo de craqueamento catalítico fluido, pois é ele que promove as rupturas e rearranjos das moléculas de hidrocarbonetos em condições mais brandas de temperatura e de pressão, aumentando os rendimentos e a qualidade da gasolina. O catalisador utilizado em unidades de craqueamento catalítico fluido é um granulado muito fino, constituído basicamente de um componente ativo (zeólita), uma matriz ativa (alumina), uma matriz inerte (caulim), uma matriz sintética (sílica) e ingredientes funcionais (MOREIRA; SEIDL; GUIMARÃES, 2007). A zeólita apresenta uma estrutura sílico-aluminosa complexa contendo pequenos teores de terras raras (principalmente lantânio) que confere maior estabilidade estrutural, melhorando suas propriedades mecânicas (PRADO *et al.*, 2013). Os catalisadores retirados das unidades de craqueamento estão impregnados com metais oriundos do petróleo, que farão parte da composição do catalisador usado, além dos elementos pré-existent. Uma alternativa para disposição do catalisador gasto é sua utilização em materiais de construção civil.

#### 4.6.

#### **Técnicas espectrométricas para a determinação de REE**

As principais técnicas utilizadas para a determinação de lantanídeos são a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (DJINGOVA; IVANOVA, 2002) (NAVARRO *et al.*, 2002), e a

espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (IVANOVA *et al.*, 2001), esta última podendo ser acoplada com a vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) (HE; HU; JIANG, 2005) (WU *et al.*, 2007), ou acoplada com ablação a laser (LA-ICP-MS) (TANAKA; TAKAHASHI; SHIMIZU, 2007a) para a introdução da amostra. As técnicas com plasma são as mais comumente utilizadas na determinação de elementos terras raras, uma vez que são multielementares, conferem boa precisão, exatidão e rapidez de análise. A determinação de lantanídeos por ETV-ICP-MS é difícil, uma vez que esses elementos são refratários e formadores de carbetos com o material constituinte do atomizador (tubo de grafite), o que resulta em menor sensibilidade e efeito de memória pronunciado.

Outras técnicas também usadas na determinação de REE são a espectrometria de por difração de raios-X (XRD), utilizada para fins qualitativos (PIETRELLI *et al.*, 2002), a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) (DE VITO; OLSINA; MASI, 2001), a análise por ativação neutrônica (NAA) (DYBCZYŃSKI *et al.*, 2010), a eletroforese capilar (CE) (SUN; SUN; ZHAO, 2006), a espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WC AES) (DONATI *et al.*, 2009).

Por outro lado, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), muito utilizadas para a determinação de diversos elementos, não são recomendadas para a determinação de lantanídeos; a GF AAS por causa da formação de carbetos e a F AAS por causa da formação de óxidos refratários na chama e pela baixa sensibilidade.

#### 4.7.

#### **Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica que utiliza a medida de elementos químicos através da razão massa/carga de seus isótopos para proporcionar uma análise qualitativa e/ou quantitativa de uma amostra. Uma de suas principais vantagens é a alta sensibilidade, que pode chegar a detectar espécies em concentrações até pg/g. É uma técnica amplamente estudada (MONTASER, 1998), por esse motivo será apresentado um breve esquema (Figura 4), descrevendo as funções mais relevantes do espectrômetro de ICP-MS.



- I. A etapa inicial na utilização do ICP-MS é a introdução da amostra, geralmente é em meio aquoso (1), que normalmente entra no aparelho utilizando-se um nebulizador (2), que converte a solução em um aerossol. Esse dispositivo é normalmente acoplado à câmara de nebulização (3), na qual as gotículas maiores são condensadas. Mais de 95 % do volume é, dessa forma, descartado e apenas as gotículas menores, formando uma nuvem mais homogênea de aerossol, são levadas para a tocha.
- II. O equipamento possui três tubos concêntricos (4), por onde há a passagem de gás, normalmente argônio. No tubo mais externo é introduzido, tangencialmente, o gás com o qual o plasma é gerado. No intermediário, há um fluxo de gás auxiliar utilizado para a estabilização do plasma gerado e esfriamento dos tubos de quartzo, evitando que fundam. Finalmente, no tubo mais interno, chamado de injetor, é introduzido o gás que transporta a amostra na forma de aerossol (GINÉ-ROSIAS, 1999). Uma vez introduzido na tocha (5), o aerossol da amostra atinge o plasma, que é a fonte geradora de íons. O plasma é formado por uma descarga elétrica de alta intensidade na extremidade da tocha de quartzo, centralizada no interior de uma bobina de indução eletromagnética alimentada por uma fonte de radiofrequência (GINÉ-ROSIAS, 1998).
- III. A amostragem das espécies do plasma e o transporte até o espectrômetro de massas dependem da construção de uma interface adequada (6). A interface de amostragem e extração dos íons consiste em cones metálicos com um pequeno orifício ( $< 1$  mm) circular no ápice colocados em sequência, por onde são extraídos os íons do plasma para o espectrômetro de massa.
- IV. Finalmente, os íons gerados precisam ser conduzidos até o detector (10), para que possa ser obtido o espectro desejado. O fluxo de íons positivos é conduzido para a interface pela diferença de pressão, na qual é atraído e colimado por um sistema chamado

de lente iônica (8), e conduzido para o separador de massas, que está em uma região de alto vácuo, pela diferença de pressão. A separação desses íons acontece através da aplicação de campos eletromagnéticos oscilantes com diferentes potenciais a cada par de hastes do quadrupolo (9). As diferentes configurações de campos aplicados aos pares de eletrodos do quadrupolo são ajustadas de maneira que as trajetórias dos íons sejam separadas de acordo com as relações massa/carga, permitindo chegar ao detector íons separados por uma unidade de massa atômica (10). (GINÉ-ROSIAS, 1998).

- V. Os tipos de bombas empregadas nos espectrômetros de massas são as rotativas mecânicas (11) e as turbo moleculares (12) (60.000 a 90.000 rpm). Uma das vantagens das bombas turbomoleculares em relação às rotativas mecânicas é o fato de não ser utilizado óleo para o seu funcionamento, o que reduz o risco de contaminação. Após o cone de amostragem, uma fração do gás passa através do orifício do *skimmer* para uma câmara mantida à pressão de  $1 \times 10^{-4}$  Torr, onde se encontram uma série de placas energizadas chamadas de lentes iônicas (7). Entre essas placas é estabelecido um campo magnético que permite conduzir os íons em direção ao analisador quadrupolo, enquanto as partículas neutras são eliminadas pelas bombas de vácuo. Dessa forma, ocorre a focalização em feixe colimado dos íons com similar distribuição de energia. A trajetória dos íons através das lentes iônicas depende da energia cinética destes e das voltagens aplicadas (GINÉ-ROSIAS, 1999).

A Figura 4 apresenta um esquema de um espectrômetro de ICP-MS com separador de massas do tipo quadrupolo, representando as etapas de introdução da amostra, ionização no plasma e separação de cargas até o detector.

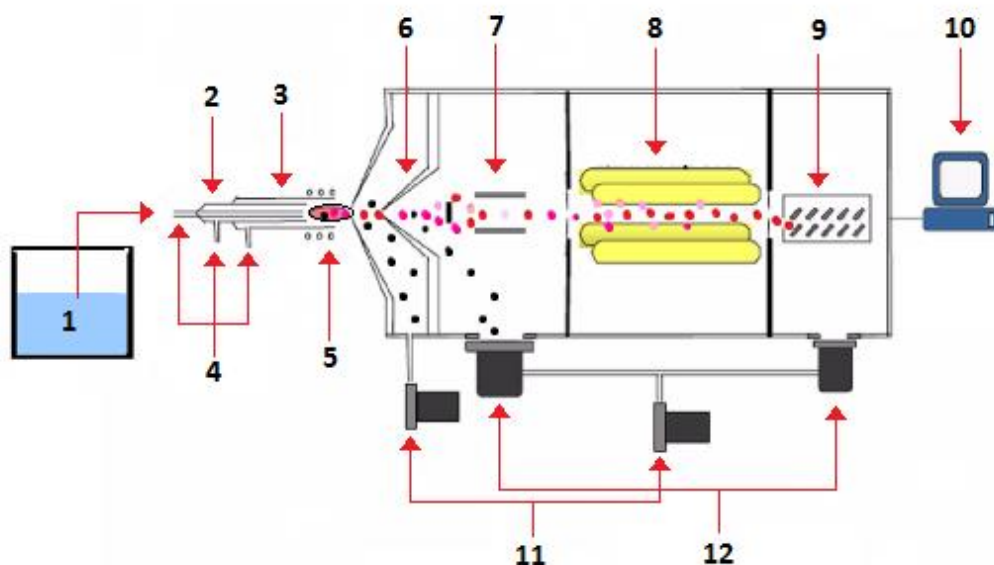


Figura 4. Sistema ICP-MS.

Onde: 1 (Amostra); 2 (nebulizador); 3 (câmara de nebulização); 4 (Fluxo de argônio); 5 (tocha do ICP); 6 (Interface); 8 (lentes iônicas); 8 (analisador de massas); 9 (sistema de detecção); 10 (coleta de dados); 11 (bomba de vácuo mecânica) e 12 (bombas de vácuo turbo-molecular).

#### 4.7.1. Interferências em ICP-MS

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido muito empregada para a determinação elementar em diversas amostras, devido às suas características, principalmente as relacionadas com a capacidade multielementar, a rapidez e a alta sensibilidade. As principais desvantagens da técnica são as interferências espectrais, que serão brevemente explicadas na continuação.

As interferências não espectrais ocorrem em geral devido a fatores que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução dos íons para o analisador de massas. (EVANS; GIGLIO, 1993). Essas interferências são as mais facilmente resolvidas pelos métodos clássicos de adição do analito, padronização interna ou diluição isotópica, que é mais complexa.

Como mencionado, as interferências espectrais são as mais difíceis de contornar e são normalmente divididas em quatro tipos: interferências isobáricas, interferências por íons de dupla carga, íons poliatômicos e óxidos. As isobáricas ocorrem quando isótopos de diferentes elementos possuem a mesma massa e a

mesma relação massa/carga, gerando a sobreposição de sinais. Interferência por íon de dupla carga ocorre na maioria das vezes devido à presença de elementos com baixa energia de ionização e massa 2 vezes maior do que a do analito, resultando em uma relação  $m/z$  igual à deste. A formação de íons poliatômicos ocorre principalmente com elementos em altas concentrações no plasma, como o próprio Ar e elementos da matriz da amostra ou do solvente, como C, S, N, etc. Embora íons óxidos também sejam poliatômicos, recebem atenção especial, pois ocorre seja com o próprio analito ou com isótopo de elemento com massa com 16 u a menos do que o analito. A formação de óxidos ocorre nas regiões mais frias do plasma ou próximo à superfície do cone de amostragem. Sua formação é favorecida pela introdução de alta taxa da amostra solvatada, devido ao resfriamento provocado no canal central do plasma (GINÉ-ROSIAS, 1999).

As principais interferências espectrais são usualmente informadas pelo *software* do equipamento e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, por equações de correção ou ainda, por formas alternativas de introdução da amostra (quando estas permitem a separação do analito da matriz, eliminando as espécies interferentes). Por sua vez, as interferências ocasionadas por óxidos e íons de dupla carga são, normalmente, controladas pela otimização das condições operacionais do plasma, como a potência da radiofrequência e a vazão do gás de nebulização, que definem a temperatura e a posição de amostragem no plasma (PINTO, F; JUNIOR; SAINT'PIERRE, 2012).

Um desafio para a utilização da técnica de ICP-MS está na preparação da amostra. Os equipamentos comercializados estão disponíveis apenas com nebulizador pneumático (PN), que apenas permite a introdução de amostra com baixa quantidade de sólidos dissolvidos ou materiais orgânicos. Logo, não apresentam tanta eficácia na nebulização e, assim, uma cuidadosa etapa de preparação de amostra é necessária para não comprometer a exatidão do método (PINTO, F; JUNIOR; SAINT'PIERRE, 2012).

Para a determinação de REE a utilização de ICP-MS apresenta alguns obstáculos próprios da técnica como são a interferência espectral isobárica como, por exemplo,  $^{135}\text{BaO}^+$  sobre  $^{151}\text{Eu}^+$ ,  $^{144}\text{NdO}^+$  sobre  $^{160}\text{Gd}^+$  e  $^{143}\text{NdO}^+$  sobre  $^{160}\text{Tb}^+$  (ARDINI *et al.*, 2010). Para resolver tais interferências, há dois caminhos.

- O primeiro é a prévia separação física dos REE de outros elementos. Apesar de esse método ser muito confiável pelo fato de eliminar a interferência quase completamente, ele representa mais

uma etapa complexa na preparação da amostragem e, como trabalhamos com concentrações muito baixas, as perdas inevitáveis de analito na separação podem prejudicar a confiabilidade dos resultados.

- O segundo caminho torna-se mais promissor: a utilização de equações de correção para interferências. A desvantagem desse método está na perda de sensibilidade, já que algumas vezes, como é o caso da interferência de Ba em Eu, a interferência representa até 70 % do pico espectral medido no equipamento (ULRICH *et al.*, 2012). Na Tabela 5 podem-se observar as possíveis interferências na determinação de lantanídeos por ICP-MS.

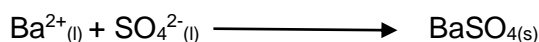
De forma geral, a técnica de ICP-MS, por sua sensibilidade aliada a um espectro relativamente simples e capacidade multielementar, tem sido considerada a técnica mais promissora para determinação de REE. Os principais inconvenientes associados a este procedimento analítico são a presença de interferências tais como a sobreposição espectral de óxidos  $MO^+$  e hidróxidos  $MOH^+$  de REE leves (LREE) com REE pesados (HREE). Estas espécies ocorrem com 16 u ou 16 + 1 u acima do metal e apresentam um problema potencial para a determinação das terras raras (JARVIS, 1989). Em amostras com altos teores de Ba a formação de íons poliatômicos, como  $BaO^+$  e  $BaOH^+$ , pode resultar em uma interferência significativa com ambos isotopos de europio  $^{151}Eu$  e  $^{153}Eu$ , sendo significativa para a relação de Ba/Eu maior do que 200/1 (JARVIS, 1989).

Tabela 5. Possíveis interferentes na determinação de lantanídeos por ICP-MS (DULSKI, 1994)

Elemento	m/z	Espécies interferentes	Elemento	m/z	Espécies interferentes
<b>La</b>	139		<b>Gb</b>	158	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$
<b>Ce</b>	140		<b>Tb</b>	159	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
<b>Pr</b>	141		<b>Dy</b>	164	$^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
<b>Nd</b>	142	$^{142}\text{Ce}^+$	<b>Dy</b>	162	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
<b>Nd</b>	144	$^{144}\text{Sm}^+$	<b>Dy</b>	163	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
<b>Nd</b>	146	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	<b>Ho</b>	165	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
<b>Sm</b>	152	$^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	<b>Er</b>	166	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$
<b>Sm</b>	154	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	<b>Er</b>	167	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
<b>Eu</b>	153	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	<b>Tm</b>	169	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$
<b>Eu</b>	151	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	<b>Yb</b>	174	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
<b>Gd</b>	155	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$	<b>Yb</b>	172	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
<b>Gd</b>	156	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$	<b>Lu</b>	175	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$

Cao *et al.* (CAO; YIN; WANG, 2001) desenvolveram um procedimento simples e eficaz para evitar a interferência espectral de elementos leves de terras raras e íons de bário sobre alguns elementos terras raras em ICP-MS através da combinação de correção algébrica com cromatografia de troca catiônica. O potencial do método proposto é avaliado por meio de análise de materiais de referência certificados. Os resultados mostram que os dados experimentais estão em boa concordância com os valores certificados. Essa técnica foi utilizada com sucesso para a determinação da REE em amostras de solo.

Outra alternativa é a utilização de ácido sulfúrico na preparação de amostras foi capaz de diminuir as interferências devido à precipitação do sulfato de bário, de acordo com a reação abaixo:



O bário é usualmente encontrado em elevadas concentrações nas amostras provenientes de subprodutos da exploração do petróleo, devido ao seu uso, na forma de baritina, na perfuração de poços de prospecção de petróleo. Ele também está presente em altas concentrações na maioria das matrizes geológicas envolvidas na exploração do petróleo, porém existe um interesse muito grande na eliminação deste tipo de interferente.

#### 4.8.

#### **Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)**

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) também é uma técnica analítica multielementar, mas diferentemente de ICP-MS, que mede a razão massa/carga, essa técnica detecta opticamente a energia emitida por átomos e íons quando estes retornam ao estado fundamental depois de excitados a estados eletrônicos mais elevados (GINÉ-ROSIAS, 1998).

As etapas de introdução de amostra e ionização no plasma são semelhantes às descritas para ICP-MS. Contudo, uma vez ionizadas, as espécies não percorrem o caminho do espectrômetro de massas. Nesse caso, a radiação emitida pela população de átomos é medida na região do plasma denominada região normal, que possui temperaturas entre 6500 e 6800 K. Essa radiação é incidida no policromador, através de uma fenda de entrada capaz de selecionar uma fina banda espectral com as mesmas dimensões da fenda e alinhada para focalizar a região do plasma onde os analitos apresentem a máxima razão entre intensidade da emissão e intensidade de fundo. O policromador é, em geral, formado pela fenda de entrada, espelhos, redes de difração e uma janela de saída, entretanto, diferentes formas de organização desse sistema óptico são úteis para a detecção de diferentes regiões do espectro (GINÉ-ROSIAS, 1998).

As interferências não espectrais estão associadas às mesmas causas que as em ICP-MS e são resolvidas das mesmas formas. Já a principal interferência espectral associada a ICP OES é devido à sobreposição das linhas espectrais de diferentes elementos. Essa sobreposição acontece devido aos espectros de linha serem muito complexos em decorrência das temperaturas atingidas no plasma. Pode acontecer a coincidência (total ou parcial) de linhas, a alteração do fundo em um dos extremos da linha de interesse em razão da proximidade de outra linha e o aumento do fundo. A relevância das interferências está relacionada à razão entre as concentrações do interferente e do analito (BOUMANS; VRAKKING, 1985).

No caso das interferências devido à proximidade ou coincidência de linhas de emissão, a cautelosa escolha da linha do analito utilizada pode resolver a questão (GINÉ-ROSIAS, 1998).

A determinação de REE por ICP OES tem como grande vantagem a determinação rápida, multi-elementar e sensível suficientemente para muitas

aplicações. No entanto, a complexidade do espectro de muitos REE e a existência de interferências em alguns deles dificulta esse tipo de análise, que muitas vezes requer técnicas de eliminação de interferentes aplicadas à matriz da amostra (ARDINI *et al.*, 2010). Além disso, o ICP OES requer amostras com concentrações muitas vezes maiores do que as apresentadas pelos elementos terras raras na natureza. Uma boa alternativa, porém, para a utilização dessa técnica é a combinação dela com a técnica da separação por troca iônica, já que esta ao mesmo tempo elimina interferente e pré-concentra os elementos, conferindo maior sensibilidade para o método (PINTO, F; JUNIOR; SAINT'PIERRE, 2012).

#### 4.9.

##### **Preparo da amostra**

A determinação de REE em amostras geológicas costuma ser precedida de procedimentos de decomposição envolvendo ácidos e misturas de ácidos, assim como sistemas abertos ou fechados de decomposição.

A preparação e a dissolução completa da amostra pode ser o maior problema para a análise de REE em amostras geológicas. A maioria dos procedimentos emprega o ácido fluorídrico (para decomposição de silicatos refratários) e uma mistura de ácidos oxidantes como nítrico e perclórico (abertura por digestão ácida). A dissolução completa de amostras de rochas é difícil devido à presença de minerais resistentes, como granadas, espinélios e zircão. Assim, a escolha do método de decomposição depende da composição mineralógica da rocha. Fusão alcalina com metaborato de lítio é uma alternativa ao uso de HF para promover a completa dissolução destes minerais refratários (BALARAM, 1996).

Alguns dos ácidos envolvidos nos procedimentos de decomposição são:  $\text{HNO}_3$  (YU; ROBINSON; MCGOLDRICK, 2001),  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_2$  (DJINGOVA; IVANOVA, 2002),  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$  (IVANOVA *et al.*, 2001) e  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$  (PREGO; CAETANO; MARMOLEJO-RODRIGUEZ, 2009).

Entretanto, em algumas amostras, os níveis de concentração dos REE são tão baixos que não permitem uma dissolução/diluição da amostra para realizar suas determinações. Para estas amostras, métodos de separação/concentração, análise direta de sólidos por LA-ICP-MS (BRATZ; KLEND, 2012)(TANAKA; TAKAHASHI; SHIMIZU, 2007b) e de suspensões por ETV-ICP-MS (HE; HU;



JIANG, 2005) foram propostos como alternativas aos métodos citados anteriormente.

Outros métodos podem ser usados, como a lixiviação ácida assistida por ultrassom, que é considerada uma alternativa para o pretratamento de amostra sólida, pois esta energia facilita e acelera alguns passos, tais como dissolução, fusão e extração, entre outros efeitos. O ultrassom têm sido explorado para preparação de amostras em aplicações agrícolas, biológicas e ambientais (MIERZWA; ADELOJU; DHINDSA, 1997) (PRIEGO CAPOTE; LUQUE DE CASTRO, 2006). Os efeitos químicos do ultrassom têm sido atribuídos à cavitação, gerando altas temperaturas locais e à ação mecânica entre as interfaces sólidas e líquidas (CONTAMINE *et al.*, 1995). Desta forma, a eficiência de extração do analito depende das variáveis que influenciam o processo de cavitação, como a temperatura, a viscosidade, a presença de partículas sólidas, a altura da coluna de água, a frequência, e a posição dos recipientes utilizados para a extração, entre outros. No entanto, desde que as condições experimentais sejam constantes, o dispositivo de ultrassom é uma excelente maneira de realizar extração sólido-líquido (NASCENTES; KORN; ARRUDA, 2001).

## 5. Materiais e métodos

### 5.1. Instrumentação

#### 5.1.1. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de REE

As concentrações dos REE no asfalto foram determinadas com um espectrômetro de ICP-MS dotado de célula de reação dinâmica modelo ELAN DRC II (PerkinElmer - Sciex, USA).

A introdução da amostra no plasma foi feita utilizando um nebulizador tipo Meinhard e câmara de nebulização tipo *twister*. A solução do padrão interno foi introduzida *on-line* no fluxo da amostra, através de um tubo T.

A avaliação das condições operacionais do equipamento de ICP-MS foi feita através da *Daily Performance*, monitorando intensidades de sinal de In, Mg, U, para máxima sensibilidade, a razão  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ , para nível de formação de óxidos, e a razão  $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}$  com a condição de que estas não superem o 3%. Na Tabela 6 são mostradas as condições operacionais normalmente empregadas neste trabalho.

Tabela 6. Condições operacionais do espectrômetro de ICP-MS.

Parâmetro	Valor
Potência do ICP	1100 W
Vazão de argônio (plasma)	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio (auxiliar)	1 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração:	1,5 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio (nebulizador)	0,92 L min <sup>-1</sup>
Leituras por replicata	3

Os isótopos (m/z) determinados foram <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>144</sup>Nd, <sup>152</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>163</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>174</sup>Yb e <sup>175</sup>Lu. A escolha desses isótopos foi feita, primeiro com base no menor número de interferências isobáricas e segundo pela maior abundância relativa, em relação aos outros isótopos.

### 5.1.2.

#### **Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinação de REE**

As concentrações dos REE no asfalto foram determinadas também com um espectrômetro de ICP OES modelo Optima 7300 DV (PerkinElmer - Sciex, USA). As condições operacionais normalmente empregadas neste trabalho estão mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7. Condições operacionais do espectrômetro de ICP OES.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Potência do ICP	1400 W
Vazão de argônio (plasma)	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio (auxiliar)	1 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio (nebulizador)	0,55 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração:	1,5 L min <sup>-1</sup>
Aquisição de dados	Área de Pico
Leituras por replicata	3

As linhas de emissão empregadas neste trabalho foram, em nm: La (II) 408,672; Ce (II) 418,660; Pr (II) 422,293; Nd (II) 406,109; Sm (II) 359,260; Eu (II) 381,967; Gd (II) 335,047; Tb (II) 350,917; Dy (II) 353,170; Ho (II) 345,600; Er (II) 349,910; Tm (II) 346,220; Yb (II) 328,937 e Lu (II) 291,139. Empregou-se a visão axial do plasma para todos os analitos.

### 5.2.

#### **Reagentes, soluções e outros materiais**

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada (resistividade > 18 MΩ cm, a 25 °C) por deionização através de um sistema Milli-Q (Millipore, EUA), da água previamente purificada em um sistema montado no laboratório, contendo uma coluna de troca iônica.

Todos os reagentes apresentavam, pelo menos, pureza analítica. Foram usados HNO<sub>3</sub> grau analítico (Vetec, Brasil), adicionalmente purificado no laboratório por sub-bidestilação, e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Vetec, Brasil).

Em ICP-MS, foi utilizada uma solução (PerkinElmer) contendo 1,0 µg L<sup>-1</sup> de In, U, Mg, Ba e Ce, para a verificação diária dos parâmetros operacionais (*Daily Performance*).

Para a avaliação da correção da interferência de BaO sobre Eu, foram preparadas soluções com crescentes concentrações de Ba (em µg L<sup>-1</sup>): 20, 40,

80, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1400, 1800 e 2000, a partir de um padrão 1000 mg L<sup>-1</sup> Ba (Barium-Standard, Titrisol®). Foram feitos dois grupos de soluções: uma em HNO<sub>3</sub> 0,5 % v/v e outra em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 % v/v.

As soluções analíticas usadas em ICP-MS foram preparadas por diluição de uma solução multielementar (PE-17, PerkinElmer), contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y e Th. Em todas as determinações foi utilizada a calibração externa e as concentrações das soluções de calibração foram, em µg L<sup>-1</sup>: 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30. Uma solução 80 µg L<sup>-1</sup> de Rh (Merck, 1.000 mg L<sup>-1</sup>) foi usada como padrão interno para a correção de interferências não espectrais.

As soluções analíticas usadas em ICP OES foram preparadas por diluição de uma solução multielementar Terras Raras (Qhemis High Purity®) contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Também foi utilizada calibração externa e as concentrações das soluções de calibração foram, em µg L<sup>-1</sup>: 10, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000.

As soluções analíticas foram preparadas em ácido nítrico 10 % ou em ácido sulfúrico 10 %, dependendo do meio de lixiviação da amostra.

Os solventes usados para a extração foram tolueno (TEDIA, Brasil) e diclorometano (TEDIA, Brazil).

Argônio 99,99 % (Linde, Brasil) foi empregado nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS.

Para as pesagens das amostras foi utilizada uma balança analítica (Ohaus Adventurer™). O banho de ultrassom modelo T50 (Thorton, Brasil) foi empregado para ultrassonificação das amostras.

### **5.3. Amostras**

Neste trabalho, foi utilizado o material de referência GSP-1, comercializado pelo U.S. Geological Survey, recolhido do Silver Plume Quarry, que está localizado a aproximadamente 800 m a oeste de Silver Plume, Colorado. (PLUME, 1998). Esse material é preparado a partir de uma granulação média de rocha hipidiomórfica granular consistindo essencialmente de quartzo, plagioclase, microcline, biotita e muscovita.

A amostra de asfalto foi coletada diretamente numa rua no bairro Jardim Botânico, no município do Rio de Janeiro e foi inserida num saco plástico e levada ao laboratório. Cerca de 50 g de asfalto foram coletados e moídos em

almofariz de porcelana até obter uma mistura homogênea. A amostra moída foi peneirada em peneiras da marca GRANUTEST, de abertura 0,180 mm. O almofariz e a peneira foram devidamente lavados e descontaminados com acetona, água acidificada ( $\text{HNO}_3$ , 10 %) e água, e posteriormente secos em estufa.

### **5.3.1.**

#### **Preparo das amostras**

##### **4.3.1.1. Material de referência certificado (CRM):**

A fim de avaliar a eficiência dos métodos de determinação de REE por ICP-MS e ICP OES, o CRM de rocha (GSP-1) foi submetido à decomposição com ácido nítrico em bloco digestor, conforme o procedimento descrito a seguir.

Aproximadamente 250,0 mg do material de referência foram pesados, diretamente do frasco, sem moer ou peneirar, nos frascos de Teflon (DAB-3, capacidade de 250 mL) do bloco digestor (DAH-904, Berghof, Alemanha). Foram adicionados 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  conc., os frascos fechados e submetidos ao programa predeterminado com aquecimento lento, por 2 h, até atingir a temperatura máxima de aproximadamente 200 °C, mantida por 4 h. Após esfriar, os frascos foram abertos e as soluções resultantes transferidas quantitativamente para frascos de polietileno de 50 mL e o volume completado com água até 15 mL. O produto da decomposição ácida foi centrifugado. As soluções tinham aspecto límpido e foram analisadas diretamente ou em diferentes diluições, adequadas à determinação das diferentes concentrações dos analitos no material de referência.

##### **4.3.1.2. Amostra de asfalto:**

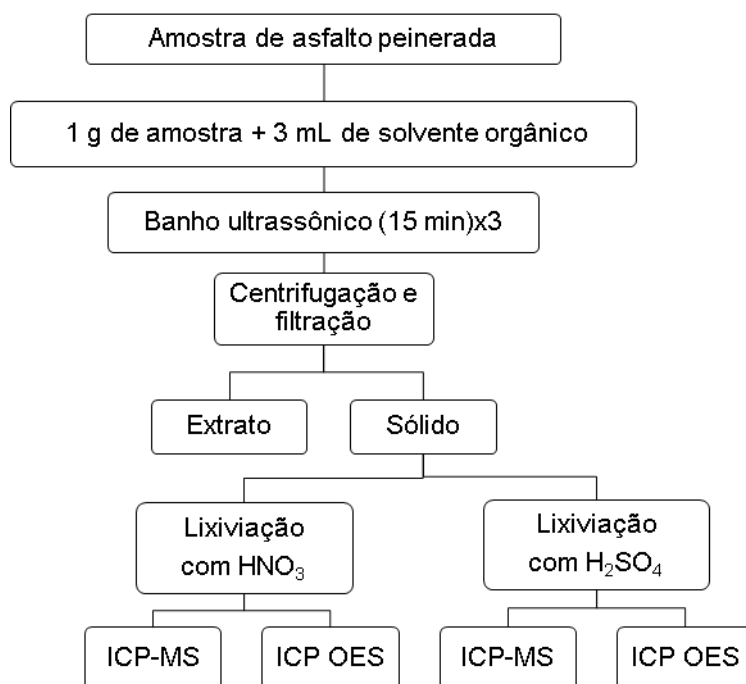
O principal problema relacionado à análise de amostras como asfalto, rocha e sedimentos é o preparo da amostra, devido às características refratárias da matriz, composta, em geral, por silicatos provenientes do material rochoso com o qual é preparado o pavimento asfáltico. Procedimentos de preparo da amostra neste caso consomem tempo e empregam condições drásticas.

Nesse trabalho, com o objetivo de avaliar se os analitos estavam ligados a compostos orgânicos na amostra de asfalto, esta foi submetida a extração com solvente orgânico e posterior lixiviação ácida do sólido remanescente ou lixiviação ácida diretamente na amostra moída.

**Extração com solvente orgânico:** A intenção em submeter a amostra de asfalto à extração com solvente orgânico, antes do procedimento de lixiviação ácida, foi de estudar a forma na qual os REE são encontrados no pavimento: seja na matriz orgânica do asfalto ou inorgânica da rocha.

A Figura 5 mostra o procedimento de extração com solvente orgânico. Uma alíquota de 1,0 g de asfalto com granulometria de 0,180 mm foi submetido à extração com 3 mL de diclorometano ou tolueno por 45 min (divididos em 3 ciclos de 15 min) em banho de ultrassom. A cada 15 min, a solução era centrifugada e uma alíquota de 2 mL extraída com filtros de seringa (Millex em polietileno com membrana PTFE com 13 mm de diâmetro e poros de 0,22  $\mu\text{m}$ , da Merck Millipore). O extrato filtrado foi, posteriormente, concentrado na capela, em atmosfera de argônio, até peso constante e conservado em geladeira.

O sólido remanescente após a extração era seco usando diclorometano, posteriormente evaporado. Após isso, foi feita a lixiviação ácida desse sólido utilizando ácido nítrico ou sulfúrico, seguindo o procedimento de lixiviação descrito abaixo.

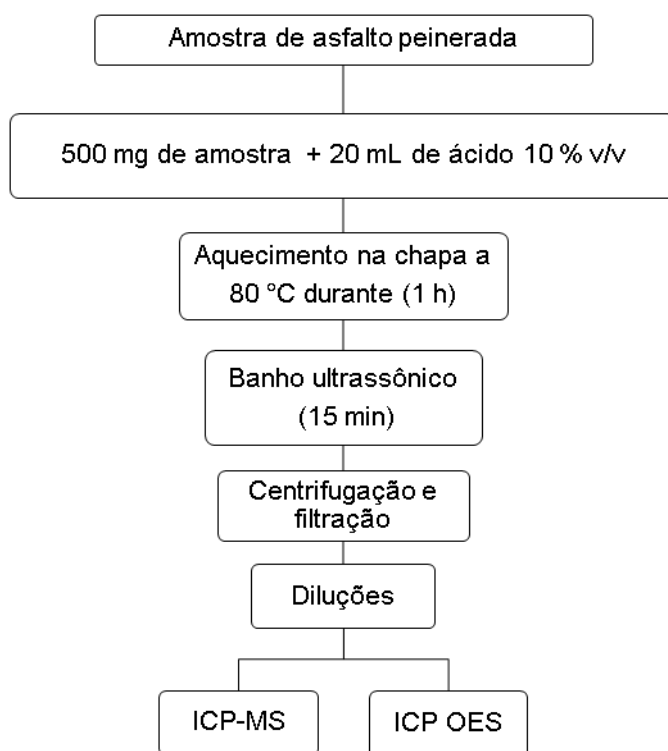


**Figura 5.** Fluxograma do procedimento de extração com solvente orgânico aplicado à amostra de asfalto.

**Lixiviação ácida:** A Figura 6 apresenta o fluxograma do procedimento de lixiviação ácida ao qual foi submetida a amostra de asfalto, diretamente ou após extração com solvente orgânico. Aproximadamente 500,0 mg de amostra de

asfalto foram pesados em tubos de polietileno, aos quais foram adicionados 20,0 mL de ácido nítrico 10 % v/v ou de ácido sulfúrico 10 % v/v. Os tubos foram aquecidos em uma chapa de aquecimento a 80 °C durante 1 h e posteriormente levados ao banho de ultrassom por 15 min. Este procedimento foi realizado três vezes. Em seguida, o sobrenadante foi separado do resíduo sólido por centrifugação e filtrado para garantir a ausência total de material particulado. Os filtros utilizados foram filtros de membrana fornecidos pela Minisart® (Surfactant-free cellulose acetate-24 mm, Syringe filter 0,45 µm pore size).

A intenção em empregar os dois ácidos foi avaliar a eficiência da lixiviação e estudar o efeito do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na possível diminuição da interferência do BaO sobre Eu em ICP-MS, por precipitação do bário como sulfato de bário.



**Figura 6.** Fluxograma do procedimento de lixiviação ácida aplicado à amostra de asfalto, diretamente ou após extração com solvente orgânico.

## 6

## Resultados e discussões

### 6.1.

#### Determinação de REE no material certificado, por ICP-MS

Inicialmente, serão apresentados os resultados de otimização e verificação de parâmetros dos métodos, divididos pela técnica analítica empregada, (ICP-MS e ICP OES). Estes estudos foram realizados através da análise de um material de referência certificado de rocha (GSP-1) e através da comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas.

#### 6.1.1.

##### Avaliação do uso de $^{103}\text{Rh}$ como padrão interno para correção de interferências não espectrais:

Os principais problemas associados às análises de rotina de amostras de materiais geológicos, que têm matrizes muito complexas, são relacionados a interferências não espectrais (OLIVARES; HOUK, 1986). A necessidade do uso de padrões internos em análises por ICP-MS para correção de flutuações do plasma e diferentes razões de transporte para amostra e soluções de calibração é bem conhecida (DOHERTY, 1989).

Neste trabalho, para avaliar a necessidade do uso de padrão interno, a determinação dos REE foi realizada no material certificado GSP-1, com calibração com padrões aquosos com e sem o uso de  $^{103}\text{Rh}$  como padrão interno. Uma solução  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh foi empregada por já ser usada em análises de rotina no laboratório, embora outros elementos pudessem ter sido empregados, como o In (ZHANG, X *et al.*, 2007) e o Tl (ZHANG, S *et al.*, 1995), que têm massas maiores e primeira energia de ionização mais próximas dos REE. Os valores obtidos para as concentrações dos REE no material certificado estão apresentados na Tabela 8.



Tabela 8. Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n = 3$ ) de REE no material de referência GSP-1, determinados por ICP-MS, empregando calibração externa com e sem  $^{103}\text{Rh}$  como padrão interno, após decomposição ácida em bloco digestor.

Elemento	Certif. [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Sem PI [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Rec. [%]	RSD [%]	Com PI [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Rec. [%]	RSD [%]
La	180 $\pm$ 12	183 $\pm$ 6	101	3	172 $\pm$ 5	95	3
Ce	410 $\pm$ 30	428 $\pm$ 12	104	3	408 $\pm$ 9	100	2
Pr	51 $\pm$ 5	58,0 $\pm$ 1,9	114	3	51,2 $\pm$ 1,9	100	4
Nd	200 $\pm$ 12	208 $\pm$ 9	104	4	198 $\pm$ 10	99	5
Sm	27 $\pm$ 1	25,7 $\pm$ 0,5	95	2	25,1 $\pm$ 2,2	93	9
Eu	2,3 $\pm$ 0,1	1,75 $\pm$ 0,03	76	2	2,01 $\pm$ 0,21	87	10
Gd	12 $\pm$ 2	22,6 $\pm$ 0,8	188	3	11,2 $\pm$ 0,8	93	7
Tb		1,95 $\pm$ 0,07		4	1,77 $\pm$ 0,12		7
Dy	6,1	5,65 $\pm$ 0,05	93	1	5,59 $\pm$ 0,61	92	11
Ho	1 $\pm$ 0,1	0,92 $\pm$ 0,01	92	1	0,90 $\pm$ 0,095	90	11
Er	2,2	3,03 $\pm$ 0,05	138	2	2,67 $\pm$ 0,28	121	11
Tm	0,29 $\pm$ 0,02	0,33 $\pm$ 0,0001	114	0,03	0,28 $\pm$ 0,03	95	11
Yb	1,6	1,33 $\pm$ 0,02	83	1	1,34 $\pm$ 0,12	83	9
Lu	0,23 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,001	83	1	0,21 $\pm$ 0,022	91	11

As porcentagens de recuperação em relação aos valores certificados variaram de 83 % (Yb) a 121 % (Er). A precisão, expressa como o desvio-padrão relativo (RSD), foi no máximo 11 % para todos os elementos.

As médias obtidas neste trabalho para o material de referência GSP-1, mostrados na Tabela 8, apresentaram algumas diferenças significativas para alguns dos analitos, estas diferenças foram corrigidas com o uso de  $^{103}\text{Rh}$  como padrão interno.

### 6.1.2. Parâmetros de mérito

A validação de um método é um processo que prova que um método analítico é aceitável para certa finalidade. Em geral esse processo inclui estudos de linearidade, exatidão, precisão, limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ).

#### 6.1.2.1. Intervalos de concentração das curvas analíticas

Para a análise por ICP-MS foram construídas curvas analíticas em meio ácido nítrico e em ácido sulfúrico, ambos 10 % v/v, com concentrações entre 2 a 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  para todos os analitos. As curvas analíticas resultantes estão apresentadas nos Anexos, os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ),

superiores a 0,999 para a maioria dos elementos, estão apresentados na Tabela 9. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), LOD instrumental e LOQ do método, obtidos com soluções de REE em 10 % de ácido nítrico ou sulfúrico, por ICP-MS., confirmando a boa linearidade das curvas nos intervalos de concentração estudados.

Tabela 9. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), LOD instrumental e LOQ do método, obtidos com soluções de REE em 10 % de ácido nítrico ou sulfúrico, por ICP-MS.

Analito	Ácido nítrico			Ácido sulfúrico		
	$R^2$	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$R^2$	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
La	0,9997	0,005	12,4	0,9999	0,006	17,1
Ce	0,9998	0,005	13,4	0,9998	0,005	12,5
Pr	0,9996	0,004	4,77	0,9998	0,003	3,97
Nd	0,9992	0,010	27,2	0,9997	0,014	36,6
Sm	0,9976	0,006	8,62	0,9995	0,008	10,4
Eu	0,9993	0,004	0,48	0,9990	0,003	0,33
Gd	0,9985	0,010	13,7	0,9998	0,011	15,3
Tb	0,9986	0,002	2,69	0,9999	0,002	2,91
Dy	0,9981	0,007	9,15	0,9994	0,009	11,4
Ho	0,9982	0,002	1,30	0,9997	0,001	0,61
Er	0,9991	0,005	3,23	0,9996	0,002	1,63
Tm	0,9995	0,003	0,79	0,9991	0,003	0,67
Yb	0,9989	0,006	4,28	0,9996	0,004	2,36
Lu	0,9986	0,003	1,81	0,9996	0,002	1,60

#### 6.1.2.2.

#### Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

O LOD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por um procedimento experimental. O LOQ é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível de incerteza aceitável. Os valores de LOD foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão de 7 medidas do branco analítico, dividido pela inclinação da curva analíticas. Os valores de LOQ foram calculados similarmente, porém usando dez vezes o desvio padrão do branco, como mostrado nas Equação 1 e Equação 2. Os valores de LOQ estão expressos em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de amostra, considerando também o fator de diluição da amostra na solução de análise.

$$LOD = (3 \times \sigma)/S$$

Equação 1

$$LOQ = (10 \times \sigma)/S$$

Equação 2

Onde:

$\sigma$  = desvio padrão do branco

S = Sensibilidade da curva analítica

Os resultados dos limites de detecção e quantificação obtidos para ICP-MS estão apresentados também na Tabela 9. Para as soluções feitas em HNO<sub>3</sub> os valores de LOD instrumental, ou seja, expressos em µg L<sup>-1</sup> nas soluções de medida, foram entre 0,002 µg L<sup>-1</sup> (Ho) e 0,010 µg L<sup>-1</sup> (Gd), e no caso das soluções preparadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entre 0,001 µg L<sup>-1</sup> (Ho) e 0,014 µg L<sup>-1</sup> (Nd)

A metodologia desenvolvida apresentou melhor desempenho analítico se comparado a LOQ encontrados na literatura (0,02 µg L<sup>-1</sup>) (MITTERMÜLLER; SAATZ; DAUS, 2016).

Os LOQ, expressos em µg kg<sup>-1</sup> de amostra, considerando o fator de diluição da amostra, foram entre 100x e 1000x.

## 6.2.

### Determinação de REE no material certificado, por ICP OES

#### 6.2.1. Parâmetros de mérito

##### 6.2.1.1.

#### Intervalos de concentração das curvas analíticas

Para a análise por ICP OES, foram construídas soluções analíticas, tanto em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quanto em HNO<sub>3</sub>, ambos 10 % v/v, com concentrações entre 10 e 1000 µg L<sup>-1</sup>, para todos os analitos. As curvas analíticas resultantes estão apresentadas nos Anexos, os respectivos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), superiores a 0,999 para a maioria dos elementos, estão apresentados na Tabela 10, confirmando a boa linearidade das curvas nos intervalos de concentração estudados.

Tabela 10. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), LOD e LOQ obtidos com as soluções com ácido nítrico ou sulfúrico, em ICP OES.

Analito	Ácido nítrico			Ácido sulfúrico		
	$R^2$	LOD <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ <sup>b</sup> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$R^2$	LOD <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ <sup>b</sup> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
La	0,9992	0,27	161	0,9995	0,32	194
Ce	0,9995	0,75	450	0,9996	0,93	559
Pr	0,9997	2,46	1478	0,9997	3,07	1844
Nd	0,9997	0,51	304	0,9998	0,61	368
Sm	0,9998	1,46	874	0,9998	1,70	1019
Eu	0,9994	0,14	82,2	0,9995	0,16	95,3
Gd	0,9996	1,92	1150	0,9998	2,25	1348
Tb	0,9992	1,62	973	0,9994	1,90	1141
Dy	0,9995	0,76	454	0,9997	0,90	543
Ho	0,9995	0,39	236	0,9996	0,46	277
Er	0,9996	1,06	637	0,9998	1,27	760
Tm	0,9997	0,67	405	0,9997	0,80	477
Yb	0,9996	0,05	29,5	0,9998	0,06	34,6
Lu	0,9993	0,05	29,8	0,9994	0,06	35,2

#### 6.2.1.2.

#### Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

Os resultados dos limites de detecção e quantificação obtidos para ICP OES estão apresentados também na Tabela 10. Para as soluções em ácido nítrico, os valores de LOD foram entre 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Lu) e 2,46  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Pr), e no caso das soluções preparadas em ácido sulfúrico, os LOD foram entre 0,06  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Lu) e 3,07  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Pr), todos os valores determinados nas soluções de medida.

Os LOQ, expressos em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de amostra, considerando o fator de diluição da amostra, foi 40x.

#### 6.3.

#### Avaliação da exatidão das análises: Comparação dos resultados obtidos por ICP-MS e ICP OES, da determinação de REE no material certificado, após decomposição em bloco digestor.

A fim de avaliar a exatidão das análises, a determinação das concentrações de REE no material certificado de rocha (GSP-1), após decomposição com  $\text{HNO}_3$  concentrado no bloco digestor, foram realizadas por ICP-MS e ICP OES, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Nota-se que os valores determinados pelas duas técnicas e os valores certificados estão próximos. As porcentagens de recuperação em relação aos valores certificados variaram de 83 % (Yb) a 121 % (Er) na análise por ICP-MS e

de 77 % (Pr) a 237 % (Lu) por ICP OES. A precisão, expressa como o desvio-padrão relativo (RSD), foi menor do que 20 % para todos os elementos.

Tabela 11. Valores certificados dos REE no material de referência GSP-1, valores experimentais obtidos por ICP-MS e ICP OES, desvios padrão relativos (RSD), recuperações percentuais em relação ao valor certificado (Rec).

	Valor certificado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	ICP-MS			ICP OES		
		Valor obtido [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	RSD [%]	Rec [%]	Valor obtido [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	RSD [%]	Rec [%]
<b>La</b>	180 $\pm$ 12	172 $\pm$ 5	3	95	161 $\pm$ 2	1	90
<b>Ce</b>	410 $\pm$ 30	408 $\pm$ 9	2	100	416 $\pm$ 5	1	102
<b>Pr</b>	51 $\pm$ 5	51,2 $\pm$ 1,9	4	100	39,4 $\pm$ 0,3	1	77
<b>Nd</b>	200 $\pm$ 12	198 $\pm$ 10	5	99	189 $\pm$ 2	1	94
<b>Sm</b>	27 $\pm$ 1	25,1 $\pm$ 2,2	9	93	26,7 $\pm$ 0,2	1	99
<b>Eu</b>	2,3 $\pm$ 0,1	2,01 $\pm$ 0,21	10	87	1,96 $\pm$ 0,02	1	85
<b>Gd</b>	12 $\pm$ 2	11,2 $\pm$ 0,8	7	93	13,1 $\pm$ 0,1	0,4	109
<b>Tb</b>		1,77 $\pm$ 0,12	7		2,68 $\pm$ 0,03		
<b>Dy</b>	6,1	5,59 $\pm$ 0,61	11	92	5,17 $\pm$ 0,03	1	85
<b>Ho</b>	1 $\pm$ 0,1	0,90 $\pm$ 0,09	11	90	0,78 $\pm$ 0,005	1	78
<b>Er</b>	2,2	2,67 $\pm$ 0,28	11	121	3,82 $\pm$ 0,01	0,2	174
<b>Tm</b>	0,29 $\pm$ 0,02	0,28 $\pm$ 0,03	11	95	0,32 $\pm$ 0,02	6	111
<b>Yb</b>	1,6	1,34 $\pm$ 0,12	9	83	1,46 $\pm$ 0,01	1	91
<b>Lu</b>	0,23 $\pm$ 0,03	0,21 $\pm$ 0,02	11	91	0,54 $\pm$ 0,02	4	237

## 6.4.

### Análise do Asfalto

#### 6.4.1.

#### Extração com solvente orgânico

A fim de avaliar se os REE estão no pavimento associados à matriz orgânica do asfalto ou à matriz inorgânica da rocha, realizou-se uma extração com solvente orgânico, assistida por ultrassom, prévia à lixiviação ácida.

Na Tabela 12 e na Figura 7 estão apresentadas as concentrações de REE medidas na amostra de asfalto após extração com os solventes tolueno ou diclorometano e lixiviação com ácido sulfúrico. Para fins de comparação, estão apresentados também as concentrações de REE medidas na amostra de asfalto após direta lixiviação com ácido sulfúrico, sem extração com solvente orgânico.

Tabela 12. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido sulfúrico, diretamente ou após extração com solvente orgânico, por ICP-MS ( $t_{95} \%$ ,  $n=8=2,364$ ,  $t_{95} \%$ ,  $n=5=2,570$ ).

Analito	Lixiviação com ácido sulfúrico	Extração + lixiviação com ácido sulfúrico			
		Extração: diclorometano	<i>t de Student</i>	Extração: tolueno	<i>t de Student</i>
La	29,8 ± 3,5	32,6 ± 3,4	1,17	32,3 ± 0,4	1,55
Ce	65,6 ± 6,1	73,6 ± 7,0	1,83	72,5 ± 0,6	2,48
Pr	8,12 ± 0,95	8,55 ± 0,54	0,80	8,40 ± 0,62	0,51
Nd	34,1 ± 1,7	36,6 ± 2,5	1,82	35,7 ± 0,3	2,10
Sm	8,19 ± 0,86	8,29 ± 0,31	0,23	8,29 ± 0,56	0,21
Eu	0,612 ± 0,056	0,606 ± 0,022	0,19	0,644 ± 0,020	1,08
Gd	8,93 ± 0,93	8,99 ± 0,21	0,13	9,25 ± 0,69	0,57
Tb	1,48 ± 0,14	1,52 ± 0,04	0,63	1,55 ± 0,08	0,80
Dy	8,74 ± 1,12	8,87 ± 0,24	0,24	9,14 ± 0,43	0,66
Ho	1,64 ± 0,29	1,77 ± 0,06	0,97	1,84 ± 0,06	1,48
Er	4,68 ± 0,86	5,00 ± 0,16	0,82	5,29 ± 0,23	1,54
Tm	0,602 ± 0,075	0,647 ± 0,033	1,12	0,710 ± 0,021	3,09
Yb	3,59 ± 0,59	3,89 ± 0,15	1,11	4,12 ± 0,16	1,93
Lu	0,475 ± 0,076	0,534 ± 0,021	1,65	0,577 ± 0,021	2,88

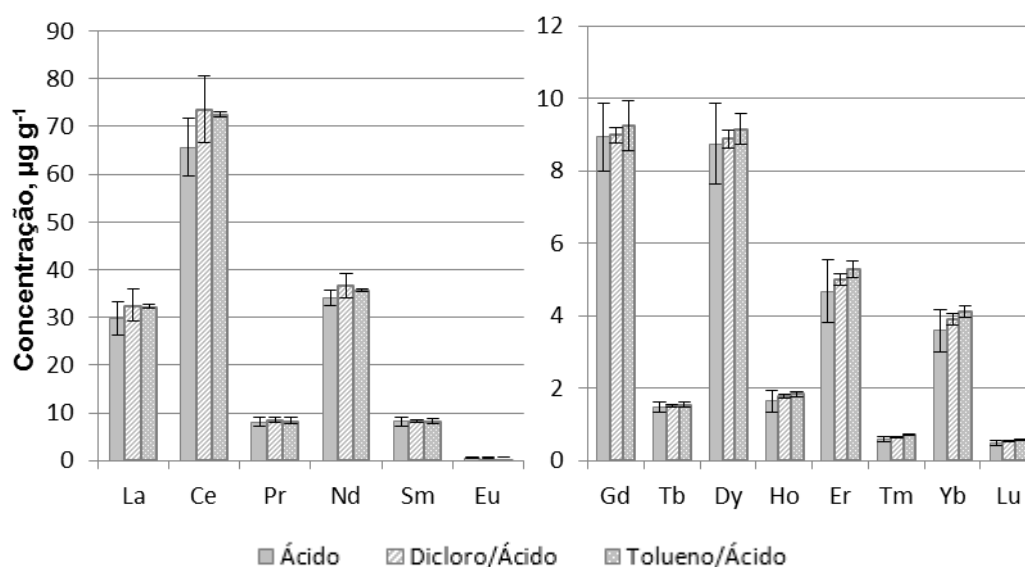


Figura 7. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto após lixiviação com ácido sulfúrico, diretamente ou após extração com solvente orgânico, por ICP-MS ( $t_{95} \%$ ,  $n=8=2,364$ ,  $t_{95} \%$ ,  $n=5=2,570$ ).

Realizou-se o teste *t de Student* para avaliar a diferença entre os valores de concentração da amostra medidos após lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % e após extração com solvente orgânico e lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 %. Observa-se que

não há diferença significativa entre as concentrações medidas com ou sem extração com solvente orgânico, para ambos os solventes, tolueno ou diclorometano. Assim, pode-se concluir que os elementos terras raras estão majoritariamente ligados à fase inorgânica do pavimento asfáltico.

A mistura asfáltica, empregada na pavimentação, é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado; o *filler* e o cimento asfáltico usado como ligante dos agregados minerais. Então, os resultados indicam que os REE estão vinculados em sua grande maioria aos componentes inorgânicos provenientes dos minerais de origem natural, como a areia, granito, pedregulho, pedra britada e escória, que fazem parte da matriz do asfalto. Os aluminossilicatos, quartzo, silicatos de magnésio e ferro, carbonatos e sulfatos são os compostos inorgânicos mais comuns na composição mineralógica das principais pedras de construção. Estes resultados estão de acordo com a literatura. De acordo com Tyler (TYLER, 2004), os REE são encontrados em minerais como fosfatos, carbonatos, fluoretos e silicatos, ocorrendo principalmente em pegmatitos, granitos e rochas ígneas e metamórficas.

#### **6.4.2.**

##### **Lixiviação com ácido 10 %**

Alguns fatores podem ser considerados para o envelhecimento do cimento asfáltico: os efeitos da luz, água, reações químicas com os agregados, deterioração microbiológica e absorção dos componentes pesados do cimento asfáltico na superfície dos agregados. O envelhecimento oxidativo durante o tempo de serviço de um revestimento asfáltico também pode ser acelerado devido à influência de uma alta taxa de vazios da mistura, permitindo uma maior circulação de ar, água e luz, que também permitem que fluidos como o das chuvas penetrem no agregado asfáltico e contribuam com este envelhecimento.

Nesta etapa do trabalho, foram estudados os efeitos da lixiviação do asfalto com uma solução de ácido diluído 10 %, assistida por ultrassom, a fim de simular um efeito intensificado da chuva ácida sobre este material usado no revestimento das ruas. Antes disso, a fim de estimar a eficiência da extração dos REE por lixiviação com uma solução de ácido diluído, o procedimento foi aplicado na análise do material certificado.

#### 6.4.2.1. Eficiência da lixiviação

Os valores de concentração dos REE certificados e determinados na solução resultante da lixiviação do CRM com HNO<sub>3</sub> 10 % v/v, assistida por ultrassom, bem como a eficiência de extração, expressa como percentual recuperado em relação aos valores certificados, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de REE determinados na amostra certificada GSP-1, por ICP-MS, após lixiviação com HNO<sub>3</sub> 10 %.

Analito	Valor certificado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Valor determinado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	%
La	180 $\pm$ 12	29 $\pm$ 2	16,1
Ce	410 $\pm$ 30	76 $\pm$ 5	18,5
Pr	51 $\pm$ 5	4,1 $\pm$ 0,4	8,0
Nd	200 $\pm$ 12	35 $\pm$ 2	17,5
Sm	27 $\pm$ 1	6,4 $\pm$ 0,4	23,7
Eu	2,3 $\pm$ 0,1	0,45 $\pm$ 0,03	19,6
Gd	12 $\pm$ 2	5,2 $\pm$ 0,2	43,3
Dy	6,1	1,86 $\pm$ 0,08	30,5
Ho	1 $\pm$ 0,1	0,54 $\pm$ 0,02	54,0
Er	2,2	1,56 $\pm$ 0,06	70,9
Tm	0,29 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,01	62,1
Yb	1,6	0,59 $\pm$ 0,02	36,9

Foi possível observar que a eficiência de extração no CRM foi maior para os terras raras pesados do que para os leves.

#### 6.4.2.2. Lixiviação do asfalto

O procedimento de lixiviação com solução ácida 10 % foi empregado na análise da amostra de asfalto, a fim de se investigar a presença de REE e estabelecer o perfil de concentração dos mesmos. Os extratos produtos da lixiviação foram analisados por ICP-MS e ICP OES.

Além da simulação da chuva ácida, a lixiviação com ácido sulfúrico poderia ser conveniente para a determinação de elementos terras raras, uma vez que o ânion sulfato forma precipitados pouco solúveis com vários cátions metálicos, inclusive com bário, que é um interferente na determinação de Eu pela formação, no plasma, de BaO<sup>+</sup>. No entanto, REE permanecem solubilizados por formação de complexos disulfato, M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Assim, foi feito um estudo para avaliar a



redução da interferência de  $\text{BaO}^+$  sobre o isótopo  $^{153}\text{Eu}^+$ , lixiviação com ácido sulfúrico, decorrente da precipitação do  $\text{Ba}^{2+}$  como  $\text{BaSO}_4$  durante a etapa de preparo da amostra, comparativamente aos resultados obtidos com ácido nítrico.

Inicialmente foi determinada a concentração de Ba em uma amostra de asfalto submetida à lixiviação nos dois meios ácidos. Os resultados de concentração medidos com os 3 isótopos do bário estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Concentrações de Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados na amostra de asfalto, após lixiviação com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ICP-MS.

Meio de lixiviação	Isótopo monitorado		
	$^{136}\text{Ba}$	$^{137}\text{Ba}$	$^{138}\text{Ba}$
	Conc. $\pm s$	Conc. $\pm s$	Conc. $\pm s$
$\text{HNO}_3$	$81,1 \pm 2,0$	$81,7 \pm 1,9$	$80,9 \pm 1,4$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$5,61 \pm 0,42$	$5,43 \pm 0,39$	$5,44 \pm 0,39$

Embora a concentração de Ba na solução resultante da lixiviação da amostra com ácido nítrico não tenha sido muito alta, a redução na concentração obtida na lixiviação com ácido sulfúrico foi significativa, mostrando-se promissora para a diminuição das interferências espectrais sobre os isótopos de Eu.

A seguir, foi feito um estudo da concentração aparente de Eu, medida na razão  $m/z$  153, em soluções com concentrações crescentes de Ba em soluções de ácido nítrico e de ácido sulfúrico, sem a presença de Eu. As intensidades de sinal resultantes medidas nas soluções de Ba estão apresentadas na Tabela 15 e os valores de concentração aparente de Eu, resultante do sinal das soluções de Ba na razão  $m/z$  153, estão apresentados na Figura 8. Os LOD experimentais para o Eu em solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico foram  $0,003 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 15. Sinais aparentes de Eu medidos em soluções com concentrações crescentes de Ba, em ácido nítrico e em ácido sulfúrico, por ICP-MS.

Concentração Ba [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Sinais (cps) em $\text{HNO}_3$		Sinais (cps) em $\text{H}_2\text{SO}_4$	
	$^{138}\text{Ba}$	$^{153}\text{Eu}$	$^{138}\text{Ba}$	$^{153}\text{Eu}$
20	231567	66	241565	29
40	466330	117	497957	71
80	913756	141	981773	151
100	1156855	214	1231609	258
200	2525449	401	2670685	398
400	5040038	892	1962719	420
600	7664519	1277	1247000	345
800	10084084	1897	1610587	411
1000	12695734	2328	1255936	285
1400	18038701	3133	967587	236
1800	23187359	4158	1476280	363
2000	26017536	4842	1449507	418

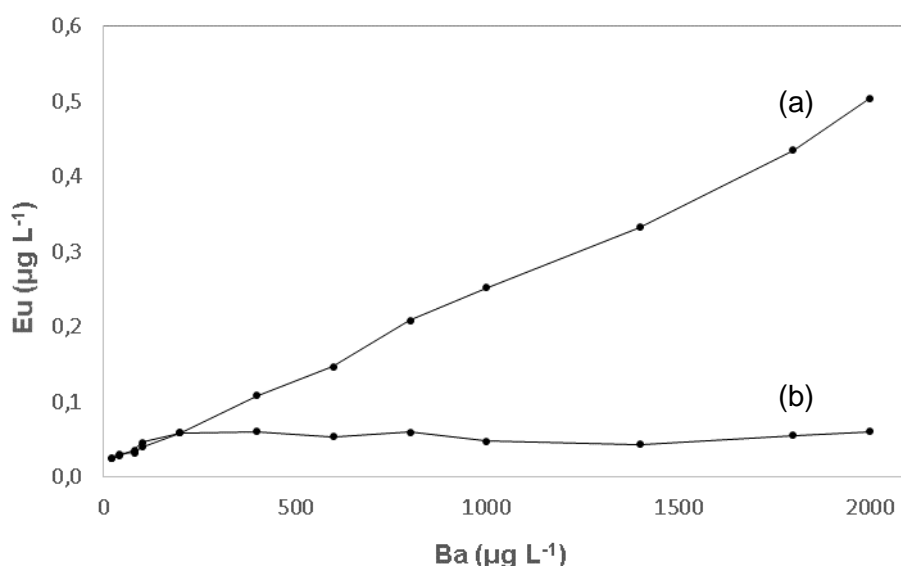


Figura 8. Variação da concentração aparente de Eu com o aumento da concentração de Ba na solução 10 % em (a)  $\text{HNO}_3$  e (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Na Figura 8a, observa-se comportamento linear, em uma proporção aproximada de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  de concentração aparente de Eu para uma solução  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba. Na Figura 8b pode-se observar um comportamento não linear, no caso das soluções de ácido sulfúrico, na medida em que a concentração de Ba aumenta, o sinal aparente de Eu também aumenta, até uma concentração de Ba aproximada de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ . A partir desta concentração de Ba, o sinal na  $m/z$  153 permanece mais ou menos constante, com desvios-padrão da mesma ordem de grandeza da intensidade de sinal, até a

concentração de  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba. Observa-se que a concentração aparente de Eu não chega a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , confirmando a redução da interferência por precipitação do Ba presente na solução na forma de  $\text{BaSO}_4$ .

#### 6.4.2.3.

#### **Análise dos lixiviados com $\text{HNO}_3$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4$ por ICP-MS e por ICP OES**

A Tabela 16 apresenta os resultados das concentrações dos REE nos lixiviados da amostra de asfalto, tanto com ácido nítrico como com ácido sulfúrico, determinadas por ICP-MS e por ICP OES.

Com o objetivo de comparar se houve diferença entre os resultados obtidos com os dois ácidos usados para a lixiviação, foi aplicado o teste  $t$  pareado aos resultados de concentração obtidos com os dois ácidos, para ICP-MS e para ICP OES. O teste  $t$  pareado foi aplicado conforme a Equação 3 com um nível de significância de 95 %, e o valor calculado foi então comparado com o valor crítico de  $t$  (valores tabelados).

$$t_{\text{calculada}} = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n}$$

Equação 3

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

Equação 4

Onde:

$\bar{d}$  = diferença média entre os dois métodos

$n$  = número de pares de dados

Tabela 16. Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos REE determinados na amostra de asfalto, por ICP-MS e ICP OES, após lixiviação com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ( $t_{95\%, \text{gl}=13}=2,160$ ).

Analito	ICP-MS		ICP OES	
	Lixiviação (Conc. $\pm$ s)		Lixiviação (Conc. $\pm$ s)	
	Ácido nítrico	Ácido sulfúrico	Ácido nítrico	Ácido sulfúrico
La	29,3 $\pm$ 1,6	29,8 $\pm$ 3,5	25,8 $\pm$ 1,5	26,5 $\pm$ 3,0
Ce	63,2 $\pm$ 2,2	65,6 $\pm$ 6,1	64,6 $\pm$ 3,2	70,3 $\pm$ 6,6
Pr	7,63 $\pm$ 0,48	8,12 $\pm$ 0,95	6,38 $\pm$ 0,20	6,96 $\pm$ 0,65
Nd	31,0 $\pm$ 0,6	34,1 $\pm$ 1,7	29,5 $\pm$ 1,0	31,9 $\pm$ 3,2
Sm	7,28 $\pm$ 0,54	8,19 $\pm$ 0,86	7,51 $\pm$ 0,22	8,06 $\pm$ 0,81
Eu	0,595 $\pm$ 0,036	0,612 $\pm$ 0,056	0,537 $\pm$ 0,015	0,588 $\pm$ 0,044
Gd	7,89 $\pm$ 0,42	8,93 $\pm$ 0,93	7,72 $\pm$ 0,25	8,59 $\pm$ 0,96
Tb	1,19 $\pm$ 0,07	1,48 $\pm$ 0,14	1,50 $\pm$ 0,05	1,64 $\pm$ 0,18
Dy	7,46 $\pm$ 0,46	8,74 $\pm$ 1,12	6,90 $\pm$ 0,23	7,96 $\pm$ 1,05
Ho	1,46 $\pm$ 0,10	1,64 $\pm$ 0,29	1,21 $\pm$ 0,05	1,39 $\pm$ 0,21
Er	4,00 $\pm$ 0,39	4,68 $\pm$ 0,86	3,98 $\pm$ 0,11	4,74 $\pm$ 0,60
Tm	0,519 $\pm$ 0,025	0,602 $\pm$ 0,075	0,514 $\pm$ 0,018	0,610 $\pm$ 0,075
Yb	2,83 $\pm$ 0,14	3,59 $\pm$ 0,59	2,80 $\pm$ 0,08	3,44 $\pm$ 0,44
Lu	0,436 $\pm$ 0,021	0,475 $\pm$ 0,076	0,512 $\pm$ 0,014	0,442 $\pm$ 0,054

Comparando-se as concentrações dos analitos nas soluções dos lixiviados da amostra de asfalto, com ácido nítrico ou com ácido sulfúrico, empregando o teste  $t$  pareado, obteve-se o valor de  $t_{\text{calculado}}=3,51$ , para os resultados de ICP-MS, e  $t_{\text{calculado}}=3,45$ , para os resultados de ICP OES, ambos maiores do que o  $t_{\text{crítico}}=2,160$ . Esses valores de  $t$  calculados para os resultados de concentração indicam que houve diferença significativa entre os dois procedimentos de extração. Observa-se também que os valores obtidos com a lixiviação com ácido sulfúrico foram um pouco maiores do que os valores obtidos com ácido nítrico, como esperado, devido à maior força ácida e maior poder oxidante do ácido sulfúrico.

A proporção LREE/HREE mostrou que as concentrações de LREE foram significativamente mais elevadas do que as de HREE. A soma das concentrações de LREE representa 83 % do conteúdo total de REE no asfalto investigado, o que era esperado, já que os constituintes do asfalto são rochas sedimentares.

### 5.4.3.

#### Comparação dos resultados das duas técnicas analíticas na determinação de REE nos lixiviados da amostra de asfalto

Para comparar o desempenho analítico das técnicas ICP-MS e ICP OES na quantificação de elementos terras raras nos lixiviados da amostra de asfalto, os resultados obtidos para cada elemento pelas duas técnicas analíticas foram comparados pelo teste  $t$  para 2 grupos de medidas. Esta comparação foi feita para os resultados obtidos na lixiviação com ácido nítrico e com ácido sulfúrico, independentemente.

Nesse caso, deve-se aplicar o teste  $F$ , que compara as variâncias dos dois grupos de medidas, a fim de verificar se existe diferença significativa entre as precisões das duas técnicas analíticas, e poder aplicar as equações corretas do teste  $t$ . O valor  $F$  foi calculado para cada analito, empregando a Equação 5 e comparado com o valor crítico de  $F$  em um nível de confiança de 95 %.

$$F_{calculada} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Equação 5

Quando não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre as variâncias, o teste  $t$  de Student foi aplicado conforme as Equação 6 e 7, para um nível de confiança de 95 %.

$$t_{calculada} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{combinada}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Equação 6

$$s_{combinada} = \sqrt{\frac{\sum_{series 1} (\bar{x}_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{series 2} (\bar{x}_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Equação 7

Já quando ocorre diferença significativa entre as variâncias, o valor de  $t$  deve ser calculado de acordo com as Equação 8 e Equação 9.

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}}$$

Equação 8

$$\text{Graus de liberdade} = \left\{ \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 + 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 + 1}} \right\} - 2$$

Equação 9

Onde:

$x_1$  = valor médio obtido

$x_2$  = valor médio recomendado

$s_1$  = desvio padrão dos resultados obtidos

$s_2$  = desvio padrão dos resultados recomendados

$n_1$  = número de amostras utilizadas para a obtenção da média  $x_1$

$n_2$  = número de amostras utilizadas para a obtenção da média  $x_2$

A Tabela 17 e a Tabela 18 apresentam os valores das concentrações e os LOQ obtidos para os analitos estudados, comparando as duas técnicas analíticas, ICP-MS e ICP OES. A Tabela 17 apresenta os valores usando o procedimento da lixiviação com ácido nítrico e a Tabela 18 apresenta os valores usando o procedimento de lixiviação com ácido sulfúrico.

Tabela 17. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido nítrico, por ICP-MS e ICP OES ( $t_{95\%, \text{gl}=8=2,306$ ,  $t_{95\%, \text{gl}=5=2,570$ ).

Analito	ICP-MS		ICP OES		<i>t de Student</i>
	Conc. $\pm s$ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Conc. $\pm s$ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	
<b>La</b>	29,3 $\pm$ 1,6	0,01	25,8 $\pm$ 1,5	0,16	<b>3,52</b>
<b>Ce</b>	63,2 $\pm$ 2,2	0,01	64,6 $\pm$ 3,2	0,45	0,83
<b>Pr</b>	7,63 $\pm$ 0,48	0,005	6,38 $\pm$ 0,20	1,5	<b>5,38</b>
<b>Nd</b>	31,0 $\pm$ 0,6	0,03	29,5 $\pm$ 1,0	0,30	<b>3,10</b>
<b>Sm</b>	7,28 $\pm$ 0,54	0,01	7,51 $\pm$ 0,22	0,87	0,88
<b>Eu</b>	0,595 $\pm$ 0,036	0,0005	0,537 $\pm$ 0,015	0,08	<b>3,34</b>
<b>Gd</b>	7,89 $\pm$ 0,42	0,01	7,72 $\pm$ 0,25	1,2	0,81
<b>Tb</b>	1,19 $\pm$ 0,07	0,003	1,50 $\pm$ 0,05	0,97	<b>8,11</b>
<b>Dy</b>	7,46 $\pm$ 0,46	0,01	6,90 $\pm$ 0,23	0,45	<b>2,39</b>
<b>Ho</b>	1,46 $\pm$ 0,10	0,001	1,21 $\pm$ 0,05	0,24	<b>4,86</b>
<b>Er</b>	4,00 $\pm$ 0,39	0,003	3,98 $\pm$ 0,11	0,64	0,11
<b>Tm</b>	0,519 $\pm$ 0,025	0,001	0,514 $\pm$ 0,018	0,40	0,35
<b>Yb</b>	2,83 $\pm$ 0,14	0,004	2,80 $\pm$ 0,08	0,03	0,44
<b>Lu</b>	0,436 $\pm$ 0,021	1,81	0,512 $\pm$ 0,014	0,03	<b>6,55</b>

Na comparação das duas técnicas para os resultados obtidos com lixiviação com ácido nítrico, o Er foi o único elemento que apresentou diferença

significativa entre as variâncias obtidas pelas duas técnicas. Os resultados de  $t$  calculados mostraram diferença significativa entre as medias das concentrações de 5 replicatas medidas para o La, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho e Lu pelas 2 técnicas analíticas, a um nível de 95 % de confiança.

Os mesmos testes aplicados aos resultados obtidos por lixiviação com ácido sulfúrico não indicaram diferença nas variâncias pelo teste  $F$  e as técnicas foram estatisticamente semelhantes, a um nível de 95 % de confiança após aplicar o teste  $t$  de Student, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18. Concentrações de REE determinadas na amostra de asfalto, após lixiviação com ácido sulfúrico, por ICP-MS e ICP OES ( $t_{95\%, gl=8}=2,306$ ).

Analito	ICP-MS		ICP OES		$t$ de
	Conc. $\pm s$ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Conc. $\pm s$ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Student
La	29,8 $\pm$ 3,5	0,02	26,5 $\pm$ 3,0	0,2	1,59
Ce	65,6 $\pm$ 6,1	0,01	70,3 $\pm$ 6,6	0,6	1,17
Pr	8,12 $\pm$ 0,95	0,004	6,96 $\pm$ 0,65	1,8	2,24
Nd	34,1 $\pm$ 1,7	0,04	31,9 $\pm$ 3,2	0,37	1,35
Sm	8,19 $\pm$ 0,86	0,01	8,06 $\pm$ 0,81	1,0	0,24
Eu	0,612 $\pm$ 0,056	0,0003	0,588 $\pm$ 0,044	0,10	0,73
Gd	8,93 $\pm$ 0,93	0,02	8,59 $\pm$ 0,96	1,3	0,58
Tb	1,48 $\pm$ 0,14	0,003	1,64 $\pm$ 0,18	1,1	1,59
Dy	8,74 $\pm$ 1,12	0,01	7,96 $\pm$ 1,05	0,54	1,15
Ho	1,64 $\pm$ 0,29	0,0006	1,39 $\pm$ 0,21	0,28	1,59
Er	4,68 $\pm$ 0,86	0,002	4,74 $\pm$ 0,60	0,76	0,13
Tm	0,602 $\pm$ 0,075	0,0007	0,610 $\pm$ 0,075	0,48	0,18
Yb	3,59 $\pm$ 0,59	0,002	3,44 $\pm$ 0,44	0,03	0,47
Lu	0,475 $\pm$ 0,076	0,002	0,442 $\pm$ 0,054	0,04	0,80

Neste caso, não houve diferença significativa entre as variâncias das duas técnicas analíticas, e o teste  $t$  indicou que não houve diferença significativa entre as concentrações dos analitos nos lixiviados de ácido sulfúrico medidos pelas 2 técnicas.

Assim, pode-se dizer que, dependendo do objetivo, em relação à determinação de REE, as duas técnicas empregadas, ICP-MS e ICP OES, podem ser consideradas complementares, em razão dos limites de detecção de cada técnica, lembrando que ICP-MS é uma técnica mais sensível que ICP OES. Os limites de detecção obtidos variaram de 0,0003 a 0,02  $\mu\text{g g}^{-1}$  na amostra para ácido nítrico e de 0,03 a 1,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  para ácido sulfúrico.

É importante ressaltar que a técnica de ICP-MS pode apresentar algumas desvantagens em relação a ICP OES, como as interferências isobáricas e poliatômicas, como mencionado por Dulski (DULSKI, 1994), que podem ocorrer

quando uma espécie iônica no plasma tem a mesma razão massa-carga ( $m/z$ ) do analito. Entretanto, essas interferências podem ser corrigidas utilizando vários métodos, como a utilização de um branco, utilização de um isótopo diferente do analito, correções matemáticas, ajuste experimental das condições do plasma, dessolvatação, introdução de gás alternativo ou, como é proposto neste trabalho, a eliminação da interferência de BaO sobre Eu através da precipitação deste na forma de sulfato pela adição de ácido sulfúrico. Com estes resultados pode-se afirmar que o método foi eficiente para determinar os REE pelas duas técnicas analíticas.

## 6.5.

### **Avaliação das concentrações de REE encontradas nas amostras analisadas: Comparação com os valores de REE na crosta terrestre**

A partir das concentrações medidas de REE no asfalto, por ICP-MS e ICP OES, após lixiviação ácida, foram construídos os perfis de distribuição dos lantanídeos para comparação com os valores atribuídos à crosta terrestre. Os perfis obtidos para a amostra de asfalto foram semelhantes aos valores de referência para a crosta terrestre, indicando que o conteúdo desses elementos nessas amostras deriva-se, principalmente, de fontes naturais, seguindo o perfil da crosta onde a concentração de LREE é mais significativa que para HREE apresentados na Figura 14 (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

Os REE são o principal exemplo da Regra Oddo-Harkins, em que elementos com números pares são mais abundantes do que os elementos ímpares. Este efeito pode ser evidenciado na elaboração de um gráfico das concentrações medidas em função do número atômico dos elementos medidos (Figura 9). Este efeito é devido à maior estabilidade nuclear adquirida pelo emparelhamento de prótons que compensa o spin de um por outro. O promécio (número atômico 61) não ocorre naturalmente, já que não tem isótopos com uma meia-vida maior que 20 dias. Quando os valores de concentração são apresentados em um gráfico em função do número atômico, é convertido em uma curva suave através da normalização.

Na Figura 9 pode-se observar o perfil em “zig-zag” muito comum em materiais que contém lantanídeos. As concentrações individuais destes elementos no material tendem a diminuir com o aumento do número atômico, mas os REE com número atômico par são mais abundantes do que seus vizinhos com números atômicos ímpares.



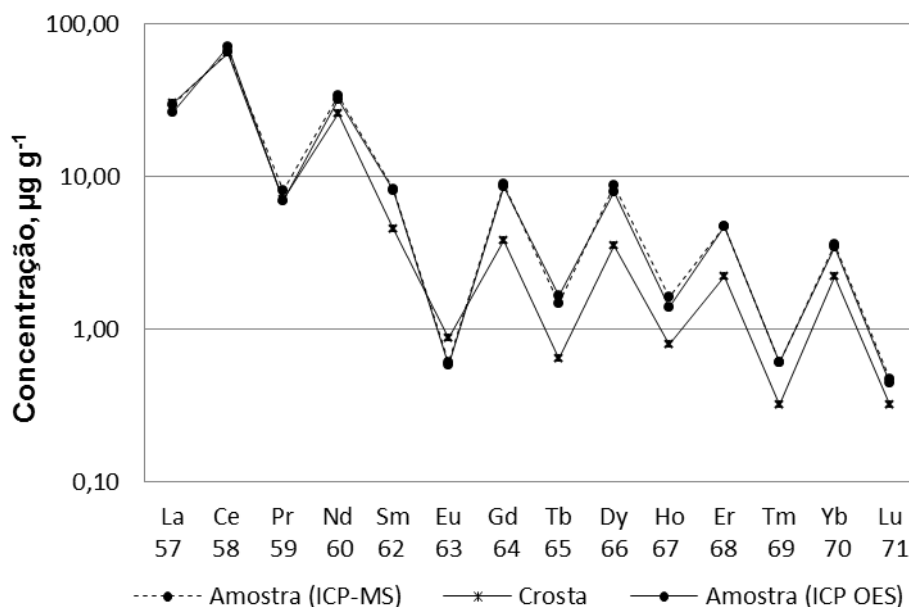


Figura 9. Concentrações de REE no asfalto, medidas por ICP-MS ou ICP OES, e valores atribuídos à crosta.

Os perfis obtidos, aplicando-se a normalização condritica com os valores condriticos de McLennan aos resultados de concentração de REE medidos na amostra de asfalto, estão apresentados na Tabela 19 e na Figura 10.

Tabela 19. Concentrações dos REE determinados na amostra de asfalto, por ICP-MS e ICP OES, normalizadas pelos valores condriticos de McLennan.

Analito	ICP-MS		ICP OES	
	Conc. [µg g <sup>-1</sup> ]	Conc./McLennan	Conc. [µg g <sup>-1</sup> ]	Conc./McLennan
La	29,8	81,30	26,55	72,34
Ce	65,6	68,59	70,33	73,49
Pr	8,12	59,25	6,96	50,82
Nd	34,1	47,95	31,89	44,84
Sm	8,19	35,45	8,06	34,90
Eu	0,612	7,03	0,59	6,76
Gd	8,93	29,19	8,59	28,06
Tb	1,48	25,55	1,64	28,35
Dy	8,74	22,95	7,96	20,89
Ho	1,64	19,30	1,39	16,32
Er	4,68	18,78	4,74	19,03
Tm	0,602	17,20	0,61	17,44
Yb	3,59	14,48	3,44	13,86
Lu	0,475	12,51	0,44	11,63

Uma maneira de avaliar a qualidade dos dados obtidos na análise dos REE é construindo os diagramas de normalização ou *chondrite plots*. No gráfico

da Figura 10 estão apresentadas as relações de concentração de REE na amostra / concentração de REE nos condritos contra os números atômicos dos REE. Os valores normalizados devem se localizar em uma linha reta levemente descendente entre o lantânio e o hólmio ou érbio. A única exceção pode ser constituída pelo európio que, devido à variação de valência, pode apresentar o que se denomina anomalia negativa ou positiva (FORMOSO; NARDI; HARTMANN, 1989).

Neste trabalho, foram usados os diagramas com as concentrações de REE normalizadas pelos valores condriticos de McLennan, aplicável a rochas sedimentares. Esses diagramas poderiam, eventualmente, ajudar na distinção de ambientes geológicos e na origem dos materiais analisados. É muito comum que, em alguns casos, as concentrações de Eu e Ce fiquem afastadas da tendência definida pelos outros elementos da série. Este afastamento é conhecido como anomalia (positiva ou negativa) do Eu ou do Ce. A anomalia é positiva quando a concentração normalizada for maior que as concentrações normalizadas dos seus vizinhos, e negativa quando for o contrário (HENDERSON, 1989)

Na Tabela 19 pode-se observar que as concentrações normalizadas dos lantanídeos na amostra analisada seguem a mesma tendência de distribuição, exceto no caso do európio que sai da tendência. Para estabelecer se este analito apresenta alguma anomalia, foi calculada a relação  $Eu/Eu^*$ , onde Eu é a concentração de európio e  $Eu^*$  é o valor obtido no európio por interpolação linear entre os pontos traçados para Sm e Gd. Se o valor desta relação  $Eu/Eu^*$  é maior que 1,0 quer dizer que a anomalia do Eu é positiva, e se  $Eu/Eu^*$  é menor que 1,0 quer dizer que a anomalia é negativa. Foi calculado o valor de  $Eu^*=8,56$  e  $Eu/Eu^*=0,071$ , apresentando anomalia negativa do Eu, o que é concordante com o esperado, já que a mica, que é um dos constituintes do granito, junto com quartzo e feldspato, uma rocha magmática de alta resistência, usado comumente na pavimentação de ruas, normalmente exibe anomalia negativa de Eu (LAVEUF; CORNU, 2009).

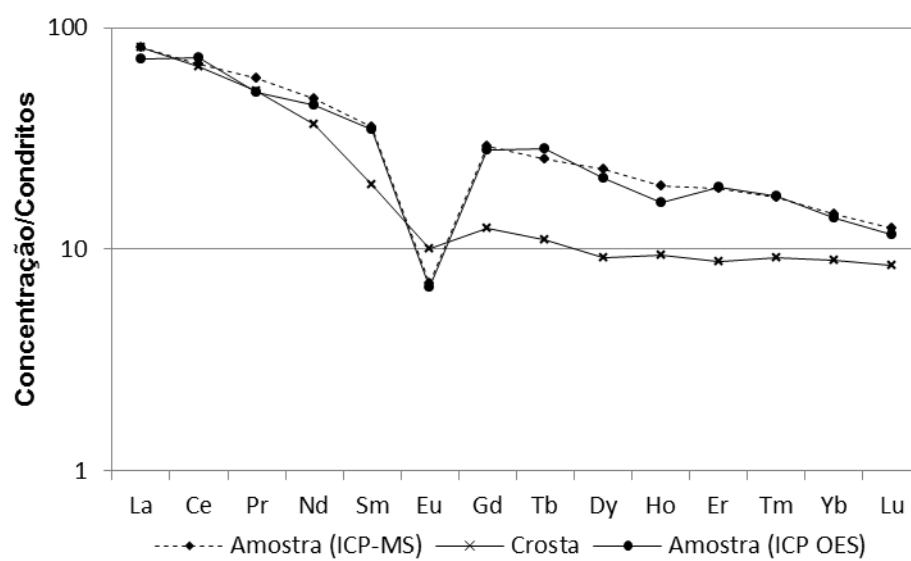


Figura 10. Perfil de distribuição dos lantanídeos na crosta terrestre e na amostra de asfalto analisada e normalizadas com os valores condriticos de McLennan.

## 7 Conclusões

As experiências adquiridas nas primeiras etapas do presente projeto de pesquisa mostraram resultados satisfatórios para a determinação dos REE em amostras de asfalto pela técnica de ICP-MS acompanhado com as análises por ICP OES. Foi possível determinar um razoável número de elementos do grupo dos lantanídeos, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Ho, Tm e Lu pelas duas técnicas analíticas após lixiviação ácida e após extração com solvente orgânico assistida por ultrassom seguida de lixiviação ácida. Esses resultados mostraram que os elementos terras raras estão majoritariamente na fase inorgânica do material. A fase orgânica não foi analisada neste trabalho, mas seu estudo será contemplado em trabalhos futuros.

No caso da lixiviação com ácido sulfúrico é interessante ressaltar que, embora a concentração de Ba na solução resultante não tenha sido muito alta, a redução na concentração aparente de Eu foi significativa em comparação com a concentração medida no lixiviado com ácido nítrico, mostrando-se promissora para a diminuição das interferências espectrais de BaO sobre os isótopos de Eu, através da precipitação do Ba como BaSO<sub>4</sub>, reduzindo em 94 % a concentração de Ba em solução.

As concentrações de REE na amostra de asfalto variaram de 0,47 a 65,6 µg g<sup>-1</sup>. O cério foi consistentemente o mais abundante das REE no lixiviado do asfalto, seguido por Nd e La. A ordem das concentrações médias de REE no asfalto foi como segue (em ordem decrescente): Ce > Nd > La > Pr > Sm > Eu > Gd > Dy > Er > Yb > Ho > Tm > Lu. De maneira geral, os perfis de distribuição dos lantanídeos na crosta terrestre e nas amostras dos materiais analisados foram semelhantes, indicando que o conteúdo desses elementos nessas amostras deriva-se, principalmente, de fontes naturais. A proporção LREE/HREE mostrou que o teor de LREE é significativamente mais elevado do que a de HREE. O teor de LREEs representaram 83 % do conteúdo total de REE no asfalto investigado, que é esperado, já que os constituintes do asfalto são rochas sedimentares.

ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

ALAM, M; ZUGA, L; PECHT, M. Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. *Ceramics International*, v. 38, n. 8, p. 6091–6098, dez. 2012.

AMAZONAS DE SÁ ARAUJO, M. *Efeito da radiação solar no envelhecimento do concreto betuminoso usinado a quente*. 2007. 77 f. Universidade Federal De Ouro Preto, 2007.

ANDERSON, M. *MS-26 The asphalt binder handbook*. First ed. Lexington, Ky: Asphalt Institute, 2011.

ARDINI, F *et al.* Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 678, n. 1, p. 18–25, 23 set. 2010.

BALARAM, V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 15, n. 9, p. 475–486, out. 1996.

BERNUCCI, L *et al.* *Pavimentação asfáltica: Formação básica para engenheiros*. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2008.

BOUMANS, P; VRAKKING, J. Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 40, n. 8, p. 1085–1105, jan. 1985.

BRATZ, H; KLEND, R. *Analysis of Rare Earth Elements in Geological Samples by Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ( LA-ICP-MS )*. Würzburg, Germany: Mineralogisches Institut, 2012. v. 1.

BRENNAN, E; EDSTRÖM, B. Policy Brief Rare Earth Elements: the Next Oil. n. 78, p. 1–2, 2011.

CAO, X; YIN, M; WANG, X. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 56, n. 4, p. 431–441, 2001.

CHION, J; MONRIZUR, M. *US5830925-Bitumen compositions and a process for their preparation*. . United States: US005830925A. , 1998

CLAUDY, P *et al.* Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry. *Fuel Science and Technology International*, v. 9, n. 1, p. 71–92, jan. 1991.

CONNELLY, N *et al.* Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the Elements Fm No. *Royal Society of Chemistry*, v. 128, n. 21, p. 50, 2005.

CONTAMINE, R *et al.* Power measurement in sonochemistry. *European Journal of Purchasing & Supply Management*, v. 2, n. 2, p. 129–143, 1995.

DA COSTA AMARAL, S. *Estudos de misturas asfálticas densas com agregados do estado de Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60)*. 2000. 218 f. Universidade de São Paulo-USP, 2000.

DE VITO, I; OLSINA, R; MASI, A. Preconcentration and elimination of matrix effects in XRF determinations of rare earth elements by preparing a thin film through chemofiltration. *Journal of Analytical Atomic*

*Spectrometry*, v. 16, n. 3, p. 275–278, 2001.

DJINGOVA, R; IVANOVA, Ju. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. v. 57, p. 821–829, 2002.

DNIT. *Manual De Pavimentação-ministério dos transportes departamento nacional de infra-estrutura de transportes diretoria de planejamento e pesquisa coordenação-geral de estudos e pesquisa instituto de pesquisas rodoviárias*. 3ra EDIÇÃO ed. Rio de Janeiro: Ministerio dos transportes departamento nacional de infra-, 2006.

DOHERTY, W. An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 44, n. 3, p. 263–280, 1989.

DONATI, George L. *et al.* Indirect determination of iodide by tungsten coil atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 93, n. 2, p. 242–246, 2009.

DU, Y *et al.* Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 225-226, p. 195–201, 2012.

DULSKI, P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 350, n. 4-5, p. 194–203, 1994.

DYBCZYŃSKI, R *et al.* Comparison of performance of INAA, RNAA and ion chromatography for the determination of individual lanthanides. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, n. 1, p. 23–27, 2010.

ESCALANTE, J. *Avaliação de misturas produzidas com ligantes asfálticos peruanos convencional PEN 60/70 e modificados por polímeros SBS tipo I*

60/60 de PG 76-22. 2007a. 264 f. Universidade de São Paulo, 2007.

ESCALANTE, J. Ligantes asfálticos peruanos convencional pen 60 / 70 e modificados por polímero sbs tipo i 60 / 60 e pg 76 -22. 2007b.

EVANS, E; GIGLIO, J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, n. 1, p. 1, 1993.

FILHO, P; SERRA, O. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. *Quim. Nova*, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

FORMOSO, M; NARDI, L; HARTMANN, L. *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. Porto Alegre: CPRM, 1989.

FUERSTENAU, D. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *International Journal of Mineral Processing*, v. 32, n. 1-2, p. 1–22, jul. 1991.

GINÉ-ROSIAS, M. *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES)*. [S.l: s.n.], 1998. v. Serie Didá.

GINÉ-ROSIAS, M. *Espectrometria de massas com fonte de plasma. (ICP-MS)*. Primeira ed. São Paulo: Piracicaba: CPG-CENA-USP, 1999. v. 60.

HE, M; HU, B; JIANG, Z. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace amount of lanthanides and yttrium in soil with polytetrafluoroethylene emulsion as a chemical modifier. *Analytica Chimica Acta*, v. 530, n. 1, p. 105–112, fev. 2005.

HENDERSON, P. *General geochemical properties and abundances of the rare earth elements-Rare Earth Elements Geochemistry*. [S.l.]: Elsevier Science, 1989.

HUMPHRIES, M. Rare earth elements: the global supply chain. *Congressional Research Service*, p. 27, 2013.



ILLMAN, J; SOMMER, H. *US2870080-Asphalt plastisols and process for their preparation*. . United States: US2870080. , 1956

IVANOVA, J *et al*. On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Talanta*, v. 54, n. 4, p. 567–574, 2001.

JARVIS, K. Determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 4, n. 7, p. 563, 1989.

JENK, C *et al*. *A Manual for Design of Hot Mix Asphalt with Commentary*. NCHRP Report No. 673. WASHINGTON, D.C: Transportation Research Board, 2011.

KAMON, M; YING, C; KATSUMI, T. Efect of acid rain on lime and cement stabilized soils. *japanese geotechnical society*, v. 36, n. 4, p. 91–99, 1996.

LAVEUF, C; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, v. 154, n. 1-2, p. 1–12, dez. 2009.

LEITE, L. *Estudos de preparo e caraterização de asfaltos modificados por polimeros*. 1999. 266 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

LUCENA, M. Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros. p. 163, 2005.

MANOEL, G *et al*. Preparação e caraterização de asfaltos modificados pelo polimero estireno-butadieno-estireno SBS a partir do cimento asfaltico de petroleo CAP50/70 REGAP. 2009, Foz do Iguacu: Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009. p. 7.

MCGINNIS, E; GOODRICH, J. *Industrial Asphalts*. . United States: US005330569A. , 1994

MIERZWA, J; ADELOJU, S; DHINDSA, H. Ultrasound Accelerated Solid-

Liquid Extraction for the Determination of Selenium in Biological Samples by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, v. 13, n. 2, p. 189–193, 1997.

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, mar. 2016.

MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*. New York: Pergamon Press, 1975.

MONTASER, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Washington, D.C.: John Wiley & Sons, Inc, 1998.

MOREIRA, F; SEIDL, P; GUIMARÃES, M. O papel da inovação tecnológica na Integração Refino Petroquímica no Brasil. *4º PDPetro*, p. 1–7, 2007.

NASCENTES, C; KORN, M; ARRUDA, M. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. *Microchemical Journal*, v. 69, n. 1, p. 37–43, maio 2001.

NAVARRO, M. S. *et al.* Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: Tests with reference materials and granitic rocks. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, n. 1-2, p. 40–45, 2002.

NIKANOROV, A. M. The Oddo-Harkins rule and distribution of chemical elements in freshwater ecosystems. *Doklady Earth Sciences*, v. 426, n. 1, p. 600–604, 9 jun. 2009.

OLIVARES, J; HOUK, R. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 58, n. 1, p. 20–25, 1986.

PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American*

*Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PERRIN, L; MARON, L; EISENSTEIN, O. Lanthanide complexes: Electronic structure and H-H, C-H, and Si-H bond activation from a DFT perspective. *ACS Symp. Ser.*, v. 885, p. 116–133, 2004.

PIETRELLI, L *et al.* Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, v. 66, n. 1-3, p. 135–139, 2002.

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

PINTO, S. *Estudo do comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos*. 1991. 478 f. Universidade Federal de Rio de Janeiro, 1991.

PLUME, Silver. United States Geological Survey. p. 8–10, 1998.

PRADO, U *et al.* 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. 2013, Natal: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013. p. 3096–3105.

PREGO, R; CAETANO, M; MARMOLEJO-RODRIGUEZ, J. Rare earth elements in sediments of the Vigo Ria, NW Iberian Peninsula. *Continental Shelf Research*, v. 29, n. 7, p. 896–902, 2009.

PRIEGO CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound in analytical chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 1, p. 249–257, 16 dez. 2006.

REIMANN, C. Chemical Elements in the Environment. p. 398, 1998.

RUDNICK, R.L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*. Maryland: Elsevier, 2003. v. 1. p. 1–64.

SADEGHBEIGI, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to*

*The Practical Operation, Desing, and Optimization of FCC Units*. Third Edit ed. Washington, D.C.: Elsevier, 2012.

SHELL. *The Shell bitumen handbook*. 5. ed. Cambridge: SHELL, 2003.

STUMM, F. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de lantanídeos por técnicas de espectrometria atômica com plasma indutivamente acoplado. *Learning*, p. 100, 2012.

SUN, Y; SUN, M; ZHAO, G. Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples. *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, v. 22, n. 4, p. 551–5, 2006.

TANAKA, K; TAKAHASHI, Y; SHIMIZU, H. Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: An examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 583, n. 2, p. 303–309, 2007a.

TANAKA, K; TAKAHASHI, Y; SHIMIZU, H. Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: An examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 583, n. 2, p. 303–309, fev. 2007b.

TAYLOR, S; MCLENNAN, S. *The continental crust, its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1985.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, v. 267, n. 1-2, p. 191–206, 2004.

ULRICH, M *et al.* Accurate Measurement of Rare Earth Elements by ICP-MS after Ion-Exchange Separation: Application to Ultra-Depleted Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 36, p. 7–20, 2012.

VANZELOTE, André. *Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC*. 2008. 111 f. Pontifícia Universidade Católica Do Rio de Janeiro, 2008.

VIERA, E; LINS, F. *Concentração de Minérios de Terras-Raras: uma revisão*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997.

WU, S *et al.* Determination of trace rare earth elements in natural water by electrothermal vaporization ICP-MS with pivaloyltrifluoroacetone as chemical modifier. *Microchimica Acta*, v. 159, n. 3-4, p. 269–275, 2007.

XIE, S; QI, L; ZHOU, D. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 27, p. 4457–4466, set. 2004.

YU, Z; ROBINSON, P; MCGOLDRICK, P. An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 25, n. 2-3, p. 199–217, 2001.

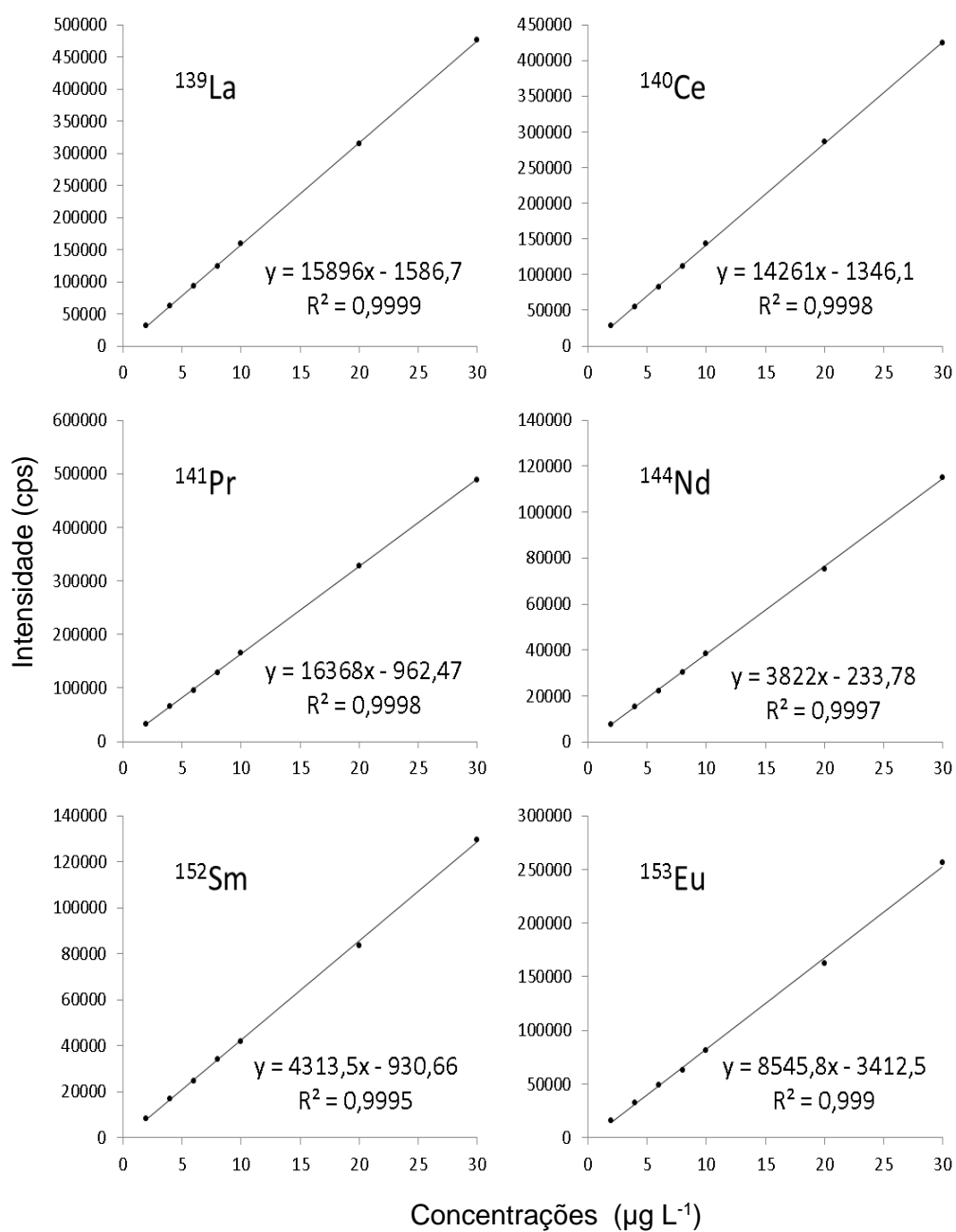
ZHANG, J; ZHAO, B; SCHREINER, B. Rare Earth Elements and Minerals. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, p. 1–17, 2016.

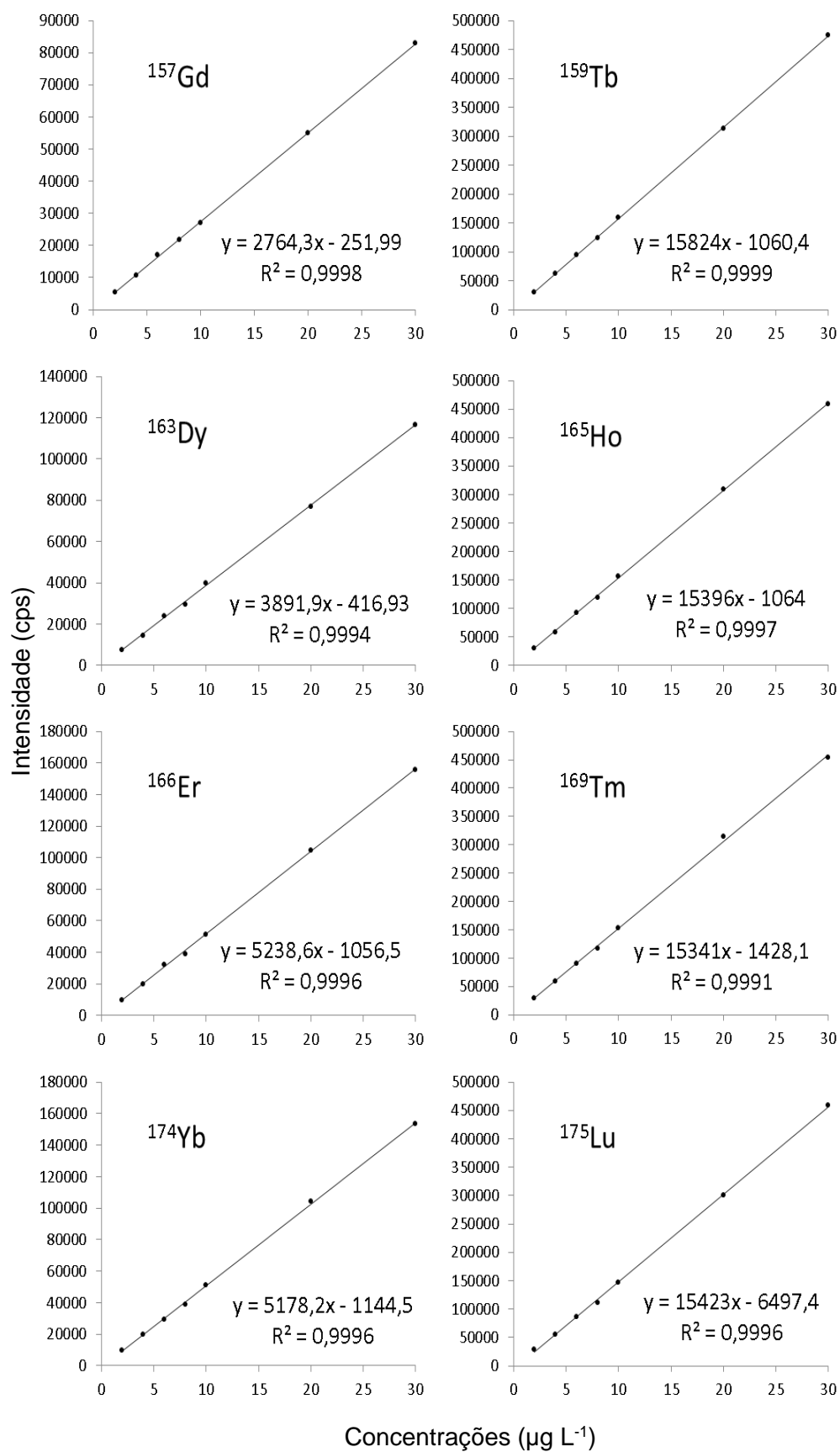
ZHANG, S *et al.* Determination of rare earth impurities in ultrapure europium oxide by inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 314, n. 3, p. 193–201, 1995.

ZHANG, X *et al.* Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 260, n. 1, p. 57–66, 2007.

## 9 Anexos

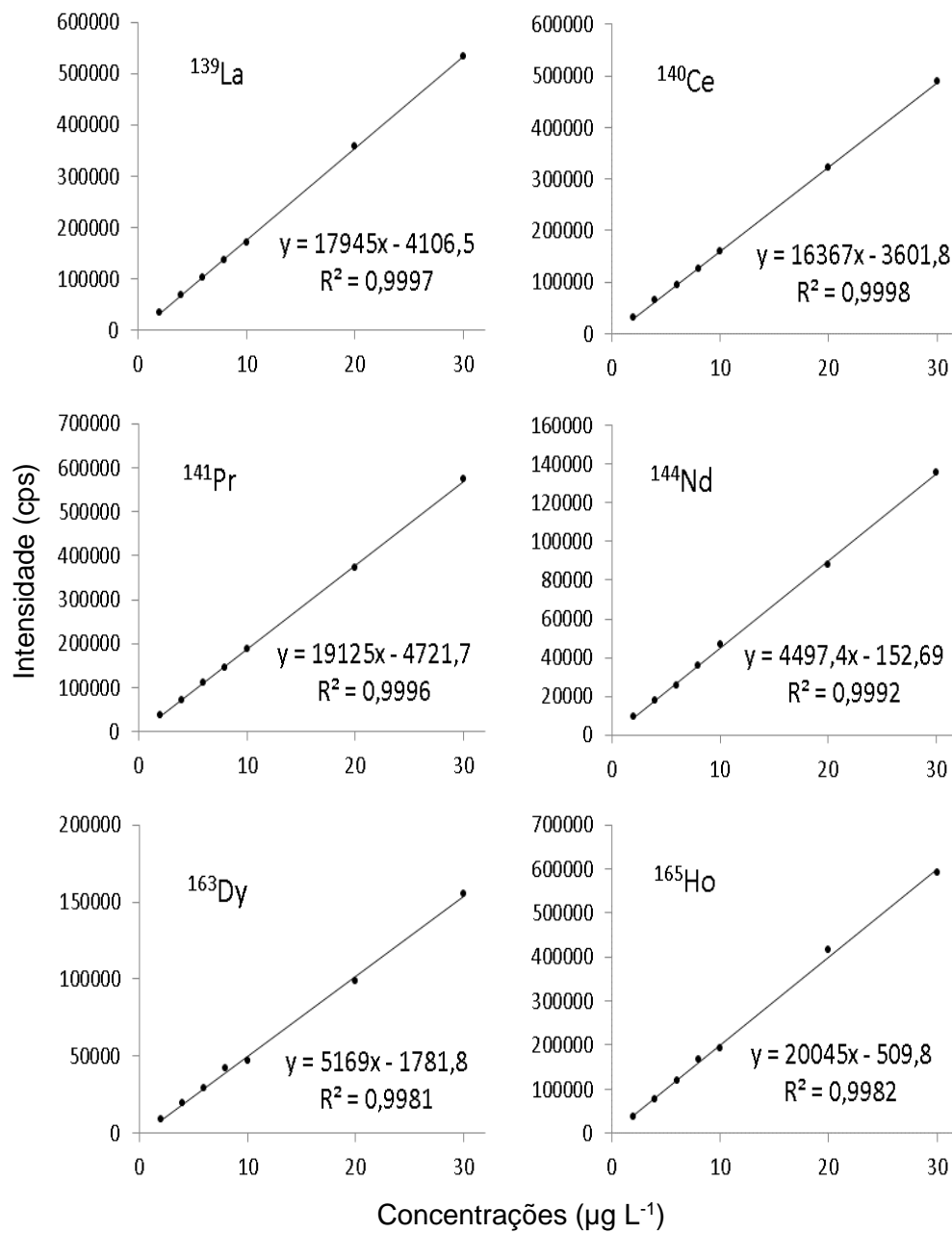
### 9.1. Curvas de concentração para análises por ICP-MS em soluções com ácido sulfúrico.



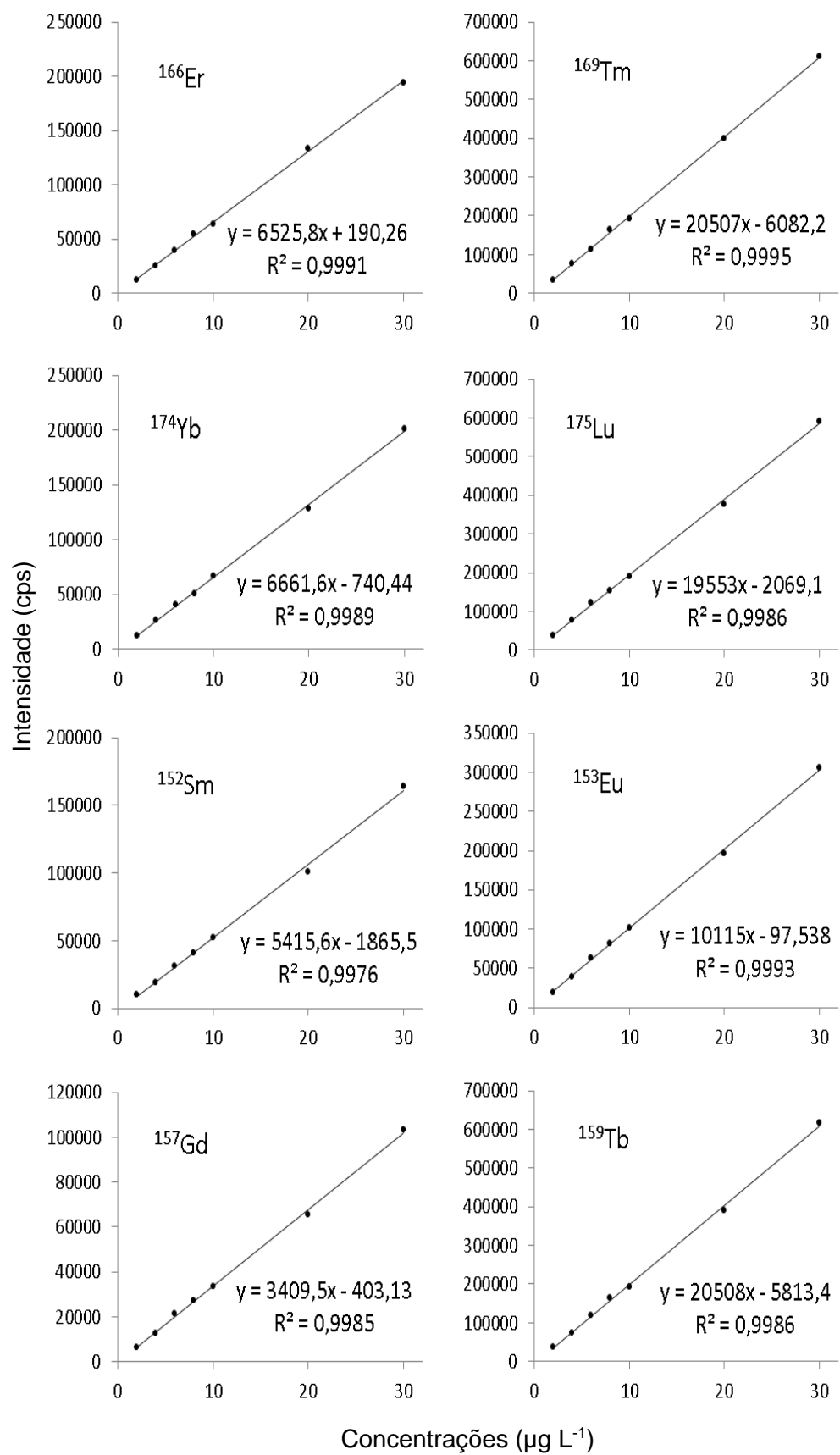


## 9.2.

## Curvas de concentração para análises por ICP-MS em soluções com ácido nítrico.

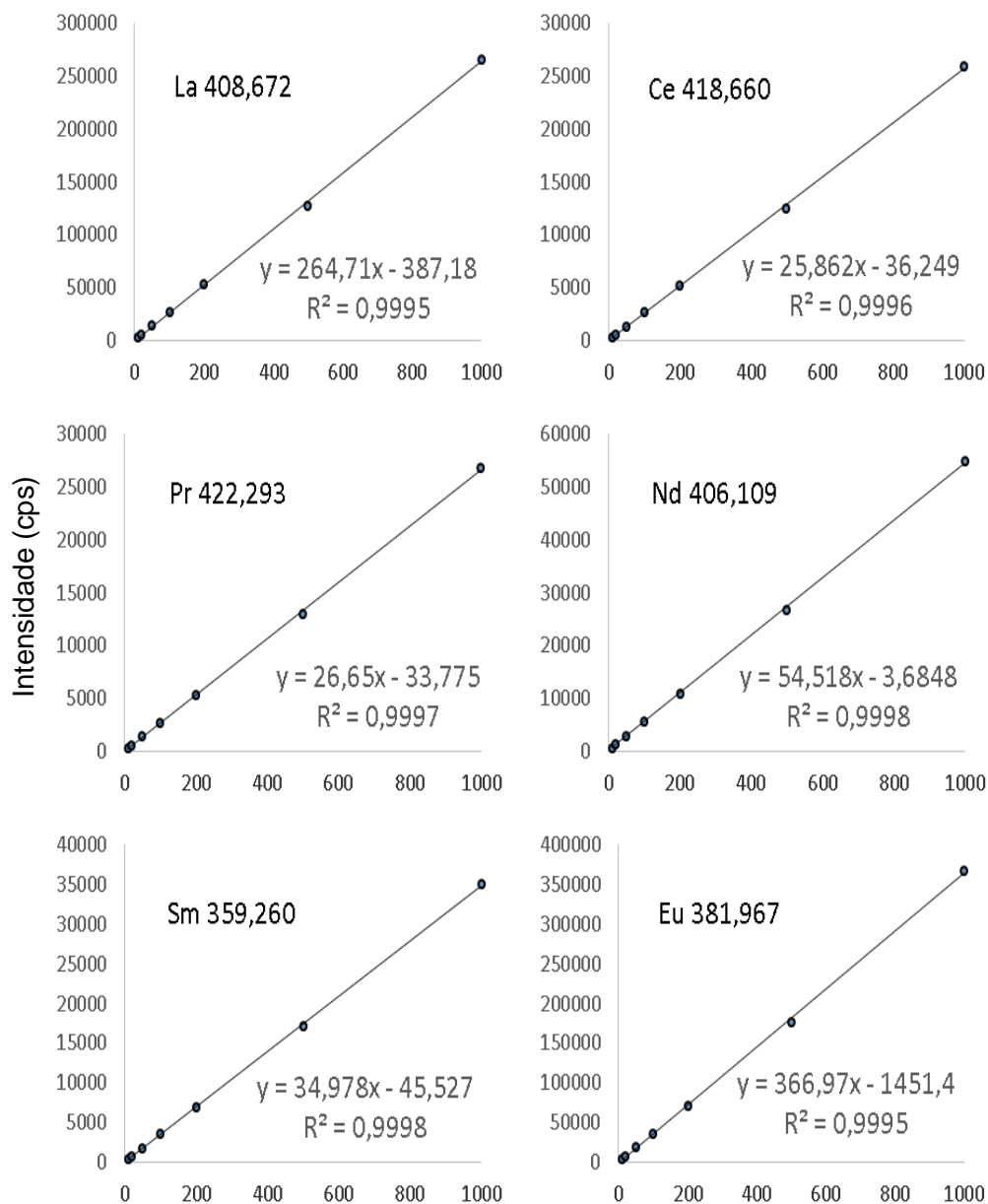


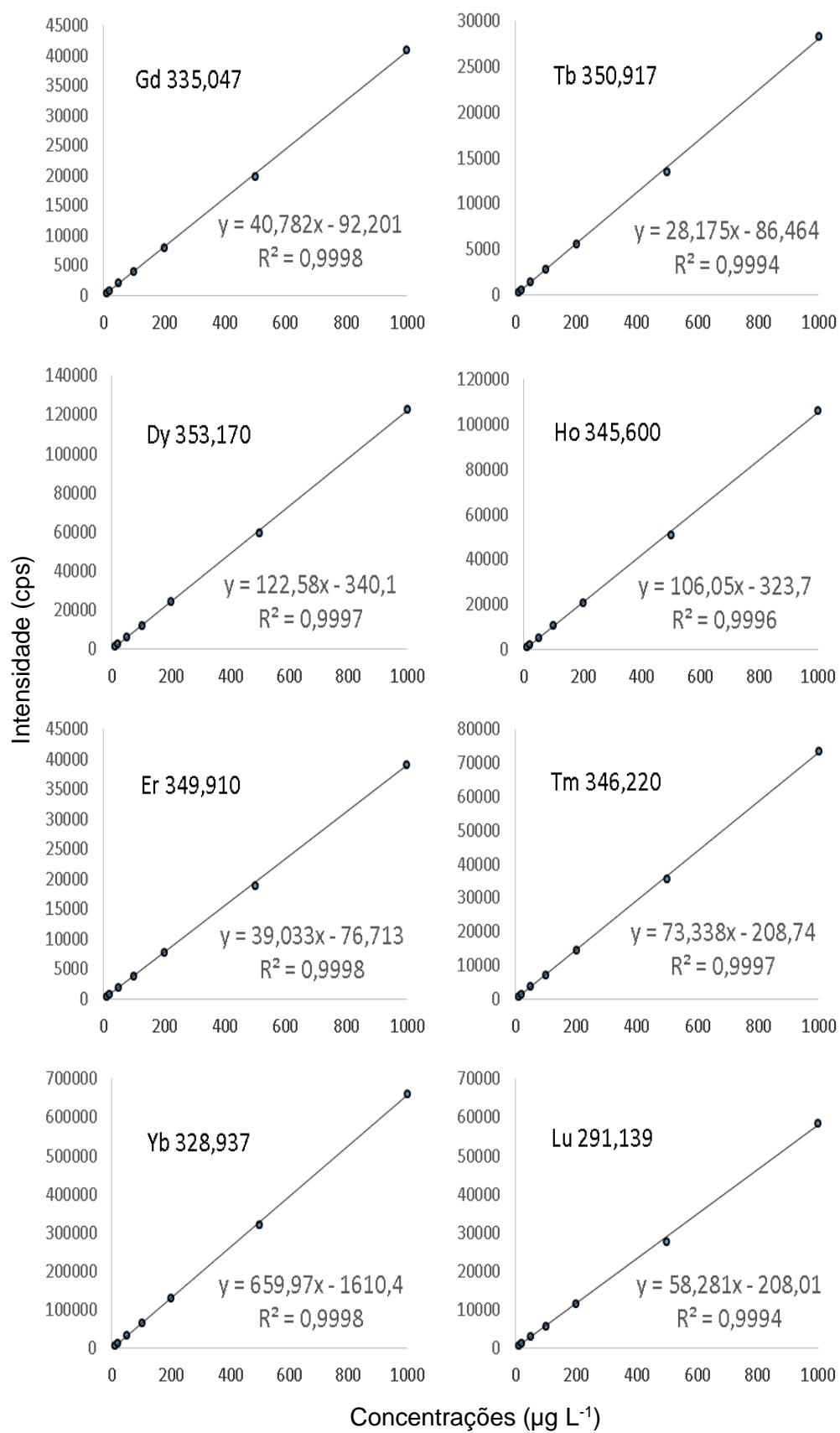




## 9.3.

## Curvas analíticas para análises por ICP OES em soluções com ácido sulfúrico.





## 9.4.

## Curvas analíticas para análises por ICP OES em soluções com ácido nítrico.

