

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Matheus Bassetti Alvarenga

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS
POR ICP-MS**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.515^a

D. 823^a

Matheus Bassetti Alvarenga

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO
DE TERRAS RARAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ICP-MS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller

Coorientadora: Profa. Dra. Leticia Malta Costa

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

A473v Alvarenga, Matheus Bassetti.
2022 Validação de metodologias analíticas para a
D determinação de terras raras em amostras ambientais
por ICP-MS [manuscrito] / Matheus Bassetti Alvarenga.
2022.

101 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.
Coorientadora: Letícia Malta Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 83-88.

Apêndice: f. 89-101.

1. Química analítica - Teses. 2. Química ambiental
- Teses. 3. Compostos de metais de terras raras -
Teses. 4. Espectrometria de massa - Teses. 5.
Elementos traços - Análise - Teses. 6. Preparação de
amostra (Química) - Teses. 7. Água - Teor de elementos
traços - Teses. 8. Água - Sedimentos em suspensão -
Teses. 9. Mínimos quadrados - Teses. I. Windmöller,
Cláudia Carvalhinho, Orientadora. II. Costa, Letícia
Malta, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Validação de Metodologias Analíticas Para A Determinação de Terras Raras Em Amostras Ambientais Por ICP-MS"

Matheus Bassetti Alvarenga

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora
UFMG

Profa. Leticia Malta Costa - Coorientadora
UFMG

Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Profa. Elionai Cassiana de Lima Gomes
UFMG

Belo Horizonte, 30 de setembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Elionai Cassiana de Lima Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 11:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leticia Malta Costa, Professora do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 11:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Clesia Cristina Nascentes, Professora do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º



do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudia Carvalhinho Windmoller, Professora do Magistério Superior**, em 01/10/2022, às 14:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1790747** e o código CRC **C14746A0**.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me sustentado até aqui e pela constante presença em minha vida.

Aos meus pais, Maria e Genivaldo, pelo amor e apoio incondicional, por abraçarem a minha busca pelo crescimento profissional e, principalmente, por serem meu principal exemplo de vida.

Aos meus irmãos e cunhados, Karolini e Orione, Robert e Thais, por não medirem esforços em me ajudar a crescer.

Aos meus sobrinhos, Valentina, Benício e Mariana, por todos os momentos de amor, sorrisos, brincadeiras e alegrias.

Ao meu amor e eterna companheira Carol, pelos momentos compartilhados, pela confiança, incentivos, apoio e sorrisos, durante todos esses anos de união, especialmente nos momentos mais difíceis.

Também à família da Carol, pelo acolhimento e companheirismo.

Ao meu amigo Lucas, por todos os anos de amizade, por todo apoio e convivência também pelo exemplo e presença em mais esta etapa da minha vida.

À minha orientadora Profa. Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller, pela oportunidade, confiança e por toda a ajuda durante esses dois anos de trabalho.

À minha coorientadora Prof. Dra. Leticia Malta Costa, por todos os ensinamentos, oportunidades, amizade, incentivos e pelo exemplo, pessoal e profissional.

Às Professoras Dra. Clésia Cristina Nascentes, Dra. Elionai Cassiana de Lima Gomes e Dra. Louise Aparecida Mendes, por aceitarem fazer parte da banca examinadora e pelas contribuições a este trabalho.

Aos amigos e companheiros do Centro de Referência Ambiental (CRA), Ana Paula, Ana Gabriela, Amanda, Bruna, Guilhermina, Daniel, Gabriela, Giovani, Igor, Lidiane e Tarciana. Muito obrigado pelo aprendizado, grande apoio no trabalho e por todos os momentos de descontração.

À todas as amigas que construí em Belo Horizonte.

Agradeço a todos que fizeram parte do CRA e do Projeto Brumadinho-UFMG.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Química por toda a infraestrutura e condições de trabalho oferecidas.

À FUNDEP e ao Projeto Brumadinho-UFMG, pela idealização e realização do projeto, grande legado à sociedade e comunidade científica.

Aos colegas do Instituto de Química do CIT SENAI-MG, pela pronta disposição sempre que necessário.

Aos órgãos de financiamento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

A todos vocês que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

Obrigado a todos!

RESUMO

O grupo denominado como Elementos Terras Raras (ETR) destaca-se no âmbito estratégico, econômico e social, devido a sua associação a produtos de elevado valor tecnológico. Com efeito, o aumento significativo da exploração dos ETR torna a sua disponibilização ao meio ambiente cada vez mais evidente. Neste contexto, desenvolver métodos, práticos e confiáveis, para monitorar a presença dos terras raras em amostras ambientais se torna uma prerrogativa fundamental, visto que os efeitos de sua exposição ainda não são bem estabelecidos. Ademais, o comportamento coerente do grupo, torna os ETR marcadores excelentes de processos geoquímicos e hidrológicos. Neste trabalho, são relatados os resultados de validação de dois métodos analíticos para a determinação de ETR por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em amostras de água superficial e sedimentos. Os procedimentos de preparo de amostras foram realizados de acordo com os métodos normalizados da US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) 3015A para amostras de água superficial e 3051A para amostras de sedimentos. Os métodos de determinação foram avaliados para as seguintes figuras de mérito: faixa de trabalho e linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão em termos de repetibilidade e precisão intermediária e exatidão em termos de tendência e recuperação analítica. O uso de elementos comumente usados como padrões internos (PI) em ICP-MS foi avaliado, revelando interferências espectrais de dupla carga, causada tanto por isótopos de ETR, quanto por outros elementos comumente encontrados em amostras ambientais, como Ba. Tanto o método de água superficial quanto o de sedimentos apresentaram resposta linear nas faixas de trabalho investigadas, com coeficientes de determinação maiores que 0,9980, significância da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados e bom ajuste ao modelo aplicado. A faixa de trabalho validada para o método de água superficial foi de 5,5 – 116,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o método de sedimentos, a faixa de trabalho para a maioria dos elementos foi de 0,05 – 2,5 mg kg^{-1} . As exceções foram La, Ce e Nd, com uma faixa de 0,05 – 125 mg kg^{-1} . Os limites de detecção dos métodos foram obtidos a níveis ultra traço, com valores menores que 0,375 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o método de água superficial e menores que 0,015 mg kg^{-1} para o método de sedimentos. Os limites de quantificação teórico foram estimados e confirmados quanto à sua precisão e exatidão nos níveis de concentração analítico de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água superficial e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para sedimentos. Com relação ao método, os valores de LQ foram de 5,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água superficial e 0,05 mg kg^{-1} para sedimentos. Os métodos apresentaram precisão adequada ao longo de toda a extensão da faixa linear validada, com valores de coeficiente de variação (CV) menores que 4,0%. A exceção foi o nível de quantificação mais baixo do método de sedimentos, 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, com maior valor de CV alcançando 19,8%. A exatidão foi satisfatória para todos os isótopos avaliados, com recuperações analíticas mantendo-se dentro da faixa de 80 – 110%, tanto para o método de água superficial quanto para o método de sedimentos. Os métodos validados atendem aos critérios de desempenho estabelecidos e são adequados ao uso pretendido.

Palavras Chave: Elementos terras raras. ICP-MS. Validação. Água superficial. Sedimentos.

ABSTRACT

The group called Rare Earth Elements (REE) are highlighted in the strategic, economic and social spheres, due to their association with products of greater technological value. Indeed, the significant increase in the exploitation of REE makes their availability to the environment increasingly evident. In this context, practical and reliable methods to monitor REE in environmental samples becomes a fundamental prerogative, since the effects of their exposure are not yet well established. Furthermore, the group's coherent behavior makes REE excellent markers of geochemical and hydrological processes. In this work, the results of validation of two analytical methods for the determination of Rare Earths by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are reported, in order to be applied to surface water and sediment samples. The sample preparation procedures were in accordance to US EPA (United States Environmental Protection Agency) standard methods 3015A for surface water samples and 3051A for sediment samples. The performance was evaluated on the following figures of merit: working range and linearity, detection and quantification limits, precision in terms of repeatability and intermediate precision, and accuracy in terms of trend and analytical recovery. The use of elements commonly used as internal standards (IS) in ICP-MS was evaluated, revealing double charge spectral interference, caused by both Rare Earth isotopes and other elements commonly found in environmental samples, such as Ba. Both the surface water method and the sediment method showed a linear response in the investigated work ranges, with determination coefficients greater than 0.9980, significance of linear regression by the least squares method and good fit to the applied model. The validated working range for the surface water method was 5.5 – 116.6 $\mu\text{g L}^{-1}$. For the sediment method, the working range for most elements was 0.05 – 2.5 mg kg^{-1} . The exceptions were La, Ce and Nd, with a range of 0.05 – 125 mg kg^{-1} . The detection limits of the methods were obtained at ultra-trace levels, with values less than 0.375 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the surface water method and less than 0.015 mg kg^{-1} for the sediment method. The theoretical limits of quantification were estimated and confirmed for their precision and accuracy at analytical concentration levels of 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for surface water and 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ for sediments. Regarding the method, the LQ values were 5.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for surface water and 0.05 mg kg^{-1} for sediments. The methods showed adequate precision along the entire length of the validated linear range, with coefficient of variation (CV) values lower than 4.0%. The exception was the lowest quantification level of the sediment method, 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, with the highest CV value reaching 19.8%. Accuracy was satisfactory for all isotopes evaluated, with analytical recoveries remaining within the range of 80 – 110% for both the surface water and sediment methods. Validated methods meet established performance criteria and are suitable for their intended use.

Keywords: Rare earth elements. ICP-MS. Validation. Surface water. Sediment.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de Variância

AOAC – Associação Oficial de Química Analítica

CPS – Contagens por Segundo

CV – Coeficiente de Variação

DPR – Desvio Padrão Relativo

ETR – Elementos Terras Raras

HORRAT – Razão de Horwitz (do inglês *Horwitz Ratio*)

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado

ICP-MS – Espectrometria de Massas com plasma indutivamente acoplado

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MMQO – Método dos Mínimos Quadrados Ordinários

MRC – Material de Referência Certificado

NAA – Análise por Ativação de Nêutrons

PI – Padrão Interno

SMWW – Métodos Padrão para o Exame de Águas e Águas Residuais (do inglês *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*)

US EPA – Agência Americana de Proteção Ambiental (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

XRF – Fluorescência de Raios-X

u.m.a – Unidade de Massa Atômica

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Concentrações naturais de ETR em: água de uma mina ácida em Portal do Paraíso, sudoeste do Colorado (PPREE1) e água do riacho Spring Creek, distrito de mineração no norte da Califórnia (SCREE1) (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015).....22
- Figura 2:** Amostras da crosta terrestre normalizadas pela amostra de referência PAAS (*Post-Archean Australian Shale*). (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015)23
- Figura 3:** Esquema de configuração típico de um instrumento ICP-MS. Adaptado de (CAZES, 2005).28
- Figura 4:** Gráfico de estabilidade do PI em três diferentes curvas de calibração. (A) C-M – curva multielementar; (B) C-ETR – curva de terras raras; (C) C-ETR+M – curva de terras raras em conjunto com a curva multielementar.49
- Figura 5:** Gráfico de estabilidade do PI para os três isótopos mais estáveis a serem testados (^{74}Ge , ^{103}Rh e ^{193}Ir). 51
- Figura 6:** Número de valores extremos detectados pelo teste de resíduos Jackknife por isótopo de analito para o método de água superficial..... 53
- Figura 7:** Ocorrência de valores extremos por nível de concentração para o método de água superficial. 53
- Figura 8:** Exemplos de gráficos de resíduos traçados para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de água superficial. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio. 54
- Figura 9:** Resultado do teste de Cochran para avaliação da homoscedasticidade para o método de água superficial. 55
- Figura 10:** Exemplos de curvas de calibração traçadas para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de água superficial. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio. 57
- Figura 11:** Resultado do teste F testados a um nível de confiança de 95% aplicado à avaliação do desvio da linearidade para o método de água superficial. 59
- Figura 12:** Recuperação média percentual dos ensaios de confirmação do LQ para o método de água superficial a um nível de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ 60

Figura 13: Recuperação percentual média dos ensaios de confirmação do LQ para o método de água superficial a um nível de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$	61
Figura 14: Distribuição Box Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de repetibilidade do método de água superficial.	62
Figura 15: Distribuição Box Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de precisão intermediária do método de água superficial.	63
Figura 16: Resultado do teste de Cochran para avaliação da homoscedasticidade para o método de sedimentos na curva de calibração 1.	69
Figura 17: Exemplos de gráficos de resíduos traçados para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de sedimentos. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.	70
Figura 18: Exemplos de curvas de calibração traçadas para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de sedimentos. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.	72
Figura 19: Resultado do teste F testados a um nível de confiança de 95% aplicado à avaliação do desvio da linearidade para o método de sedimentos.	74
Figura 20: Recuperação percentual média dos ensaios de confirmação do LQ para o método de sedimentos a um nível de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	75
Figura 21: Distribuição Box-Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de repetibilidade do método de sedimentos avaliados na curva de calibração 1.	77
Figura 22: Distribuição Box-Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de precisão intermediária do método de sedimentos avaliados na curva de calibração 1.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Isótopos de ETR monitorados e as principais interferências espectrais. Adaptado de (HU et al., 1998).	30
Tabela 2: Parâmetros instrumentais do ICP-MS.	37
Tabela 3: Programa de digestão do forno micro-ondas para validação do método de água superficial.	38
Tabela 4: Programa de digestão do forno micro-ondas para validação do método de sedimentos.	39
Tabela 5: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração para a validação do método de água superficial.	40
Tabela 6: Condições para a realização dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária na validação do método de água superficial.	42
Tabela 7: Critérios de aceitação para a repetibilidade. Reprodução do guia de orientação do INMETRO (INMETRO, 2020).	43
Tabela 8: Critério de aceitação para recuperação. Reprodução do guia de orientação do INMETRO (INMETRO, 2020).	44
Tabela 9: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração 1 para a validação do método de sedimentos.....	45
Tabela 10: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração 2 para a validação do método de sedimentos.....	45
Tabela 11: Condições para a realização dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária na validação do método de sedimentos.	46
Tabela 12: Critérios de aceitação para a avaliação da linearidade.	52
Tabela 13: Principais parâmetros da regressão linear aplicada aos isótopos investigados no método de água superficial.	56
Tabela 14: Resultados da ANOVA aplicada à significância da regressão e ao desvio da linearidade para o método de água superficial.....	58
Tabela 15: Resultados do teste F para comparação das variâncias dos ensaios de precisão intermediária para o método de água superficial.	64

Tabela 16: Recuperação média para os ETR em três níveis de concentração para o método de água superficial.	66
Tabela 17: Principais parâmetros da regressão linear aplicada aos isótopos investigados no método de sedimentos para a curva de calibração 1.....	71
Tabela 18: Resultados da ANOVA aplicada à significância da regressão e ao desvio da linearidade da curva de calibração 1 para o método de sedimentos.	73
Tabela 19: Recuperação média para os ETR em três níveis de concentração para o método de sedimentos.	79
Tabela 20: Recuperações do MRC PACS-2 obtidas neste trabalho comparadas com valores encontrados por outros autores.	80

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1.	Objetivo geral	20
2.2.	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1.	Características e Importância Geoquímica dos Elementos Terras Raras	21
3.2.	Determinação de ETR em águas superficiais e sedimentos	24
3.3.	Ferramentas analíticas na determinação de ETR.....	26
3.3.1.	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) 27	
3.3.2.	Interferências em ICP-MS	29
3.4.	Validação de Métodos Analíticos	31
3.4.1.	Faixa de trabalho, Faixa Linear de trabalho e Linearidade.....	32
3.4.2.	Limites de Detecção e Quantificação.....	33
3.4.3.	Precisão	33
3.4.4.	Tendência e Recuperação.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1.	Materiais, Reagentes e Soluções.....	35
4.2.	Instrumentação analítica e procedimentos de digestão.....	36
4.2.1.	Parâmetros Instrumentais do ICP-MS.....	36
4.2.2.	Procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para o método de água superficial	37
4.2.3.	Procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para o método de sedimentos	38
4.3.	Metodologia	39
4.3.1.	Avaliação do padrão interno utilizado	39

4.3.2.	Validação do Método: Água Superficial.....	39
4.3.3.	Validação do Método: Sedimentos	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.	Avaliação e seleção do Padrão Interno (PI).....	48
5.2.	Validação do método de água superficial	51
5.2.1.	Linearidade.....	51
5.2.2.	Limites de Detecção e de Quantificação.....	59
5.2.3.	Repetibilidade e Precisão Intermediária	62
5.2.4.	Tendência e Recuperação.....	65
5.3.	Validação do método aplicado aos sedimentos	67
5.3.1.	Linearidade.....	68
5.3.2.	Limites de Detecção e Limites de Quantificação.....	74
5.3.3.	Repetibilidade e Precisão intermediária.....	76
5.3.4.	Tendência e Recuperação.....	78
6	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – Curvas de calibração e Gráficos de resíduos do método de água superficial	89
	APÊNDICE B – Curvas de calibração e gráficos de resíduos do método de sedimentos	95

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos elementos utilizados no desenvolvimento de tecnologias, aplicações industriais e geração de energia são obtidos a partir da extração e beneficiamento de recursos minerais. À medida que a extração desses elementos aumenta, cresce também a presença dos subprodutos em diferentes compartimentos ambientais, na maioria das vezes em decorrência de ações humanas. Dentre esses, o grupo denominado como Elementos Terras Raras (ETR) figuram como destaque devido à sua associação a produtos de maior valor tecnológico.

Os ETR são objetos de estudo há mais de 200 anos e passaram, mais recentemente, a se tornarem recursos de grande importância estratégica, no âmbito econômico e social, para os países que comportam jazidas exploráveis. Constituídos pelos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e pelos metais Sc e Y, os ETR são especialmente importantes devido às suas propriedades químicas particulares, e aparecem como potenciais protagonistas no desenvolvimento de novas tecnologias. Dentre as mais finas aplicações, destacam-se a fabricação de ímãs de alta eficiência, a produção de materiais luminescentes, *displays* e *lasers*, catalisadores da indústria química, cerâmicas de alta resistência, além de outras (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019). Devido ao aumento significativo da exploração dos ETR e a consequente geração de resíduos contendo esses elementos, estudos sobre a disponibilização ao meio ambiente e interações nos ciclos metabólicos de animais e vegetais tornam-se relevantes. Atividades de mineração, a má destinação de resíduos e o aporte de efluentes e esgotos domésticos nas redes fluviais causam o aparecimento antrópico destes elementos em águas naturais e sedimentos.

Neste contexto, dispor de métodos e técnicas confiáveis para monitorar a presença dos ETR em amostras ambientais se torna uma prerrogativa fundamental, visto que os efeitos de sua exposição ainda não são bem estabelecidos. Vale destacar que desde o final do século passado existem estudos relatando que os ETR podem entrar nos tecidos humanos, de plantas e animais (CHEN; ZHANG; CHAI, 2001). Além disso, o potencial acúmulo desses elementos na cadeia alimentar, e também nos humanos, desperta a atenção para uma análise mais criteriosa de sua distribuição no ambiente.

A importância da determinação dos ETR em amostras ambientais vai além do monitoramento de seu valor absoluto e das possíveis implicações desses resultados. O estudo da distribuição destes elementos está frequentemente associado a importantes revelações de

processos geoquímicos. Como apresentado por Noack e colaboradores (2014), as propriedades termodinâmicas e as características físico-químicas peculiares dos terras raras tornam seu comportamento químico bastante parecido em ambientes com características geológicas e hidrológicas semelhantes (NOACK; DZOMBAK; KARAMALIDIS, 2014). Essa semelhança de comportamento torna possível a criação de um perfil, que pode servir tanto para caracterizar a gênese de grupos geológicos (FORMOSO; NARDI; HARTMANN, 1989) como para a identificação de contribuições e interferências antrópicas (SCHMIDT et al., 2019).

As principais técnicas analíticas aplicadas à determinação de ETR em amostras ambientais possibilitam análises multielementares, rápidas e sensíveis. Dentre as quais, são citadas a Análise por Ativação com Nêutrons (NAA), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (WYSOCKA, 2021). Esta última, é uma das principais ferramentas de determinação destes elementos em diferentes matrizes, principalmente pelo poder de atingir limites de quantificação a nível de traços ($\mu\text{g L}^{-1}$) e ultra traços (ng L^{-1}) e pela ampla faixa linear. Em caso de desenvolvimento de pesquisas para a determinação de ETR em águas naturais, os baixos limites de detecção alcançados com a ICP-MS são determinantes na escolha da técnica (FISHER; KARA, 2016). Determinações elementares por ICP-MS exigem, na maioria dos sistemas, amostras na forma de solução, para que sejam inseridas no instrumento na forma de um aerossol. Para amostras de água superficial isso não é um problema. Entretanto, para amostras sólidas, como rochas, solos e sedimentos, torna-se necessário um preparo de amostra mais elaborado para disponibilizar os elementos alvo em solução. A digestão ácida com auxílio de radiação micro-ondas é uma estratégia tradicionalmente utilizada (ZAWISZA et al., 2011).

Apesar da ampla aplicação das técnicas de preparo de amostras e determinação dos elementos, é necessário a confirmação do bom desempenho do método analítico utilizado, a fim de se garantir resultados confiáveis e verdadeiros (INMETRO, 2020). Uma das estratégias tomadas para avaliar a eficiência dos métodos são estudos de validação, que se referem a um conjunto de testes realizados em condições controladas a fim de se reproduzir o método utilizado na rotina e verificar se as condições das amostras, do laboratório e as técnicas empregadas atendem a critérios e padrões de aceitabilidade. Além disso, a validação de métodos é prerrogativa para o cumprimento das regulamentações nacionais e internacionais em todas as áreas de análise, tratando-se da acreditação de laboratórios de ensaios (INMETRO, 2018). Algumas das características avaliadas são a linearidade, a faixa de trabalho e a faixa linear de

trabalho, a precisão dos resultados obtidos em função da repetibilidade e precisão intermediária e a exatidão do método a fim de se verificar se os resultados são verdadeiros. Também são determinados os limites do método, como limite de detecção e de quantificação (MOTA, 2017). Outros testes adicionais também podem ser aplicados, como robustez, avaliação interlaboratorial e cálculo de incerteza de medição.

A utilização de métodos normalizados, ou seja, desenvolvidos e validados por órgãos de reconhecida competência nacional e internacionalmente é sempre indicada. Documentos como o *Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater (SMWW)* e organizações como *United States Environmental Protection Agency (US EPA)* descrevem diversos procedimentos de preparo e análises de amostras compatíveis com os requisitos necessários. Contudo, mesmo tratando-se de métodos normalizados, a validação é exigida sempre que houver a reprodução do método por um laboratório de ensaio. Além disso, os métodos tradicionais de preparo de amostra e determinação por ICP-MS não contemplam os ETR como analitos validados.

Neste trabalho, foram validados métodos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e determinação por ICP-MS de todos os elementos terras raras para serem aplicados na análise de amostras de água superficial e sedimentos. Para as amostras de água superficial, o tratamento selecionado foi o procedimento descrito pelo método US EPA 3015A (U.S. EPA, 2007a) e para as amostras de sedimentos, o método aplicado foi o US EPA 3051A (U.S. EPA, 2007b). O método EPA 3051A é caracterizado como uma extração ácida, uma vez que a mistura ácida empregada não é capaz de solubilizar minerais com alto teor de sílica. Por outro lado, comparado ao método de digestão total das amostras (EPA 3052A), o procedimento empregado nesta dissertação possui a vantagem de evitar o uso do ácido fluorídrico (HF), substância de alta periculosidade de manuseio.

A avaliação do preparo de amostras de sedimento sem o emprego do HF representa, também, uma avaliação da disponibilidade destes elementos no ambiente, podendo levantar aspectos relacionados à mobilidade em diferentes condições naturais. Além disso, o método EPA 3051A é amplamente usado no preparo de amostras de sedimentos para a determinação de elementos maiores e traços em aplicações de monitoramento ambiental, o que torna prática a inclusão dos ETR em métodos de rotina.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Realizar a validação de dois métodos analíticos para serem empregados no preparo e na determinação de elementos terras raras presentes em amostras de água superficial e sedimentos de rio.

2.2. Objetivos específicos

- Verificar o desempenho do método de digestão de amostras de água para a determinação dos ETR através de brancos fortificados;
- Avaliar o desempenho do método de digestão de amostras de sedimento para a determinação dos ETR através da recuperação de um material de referência certificado;
- Realizar a validação de método analítico para a determinação dos ETR em amostras de água superficial por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS);
- Realizar a validação de método analítico para a determinação dos ETR em amostras de sedimento por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características e Importância Geoquímica dos Elementos Terras Rara

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o grupo classificado como elementos terras raras, ou simplesmente terras raras, é constituído pelos elementos da série dos lantanídeos (La a Lu, com número atômico entre $Z=57$ a 71) além do Sc ($Z=21$) e Y ($Z=39$) (CONNELLY et al., 2005). Já dentro do próprio grupo, os elementos podem ser segregados em outros dois conjuntos, chamados de “ETR leves”, (La-Eu) e “ETR pesados” (Gd-Lu, Sc e Y). A separação é em função especialmente da ocorrência, em maior abundância, de cada conjunto de elementos em minerais distintos, embora invariavelmente, na natureza, esses minerais sejam encontrados como uma mistura (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019).

Associado ao contexto de seus descobrimentos, os ETR leves são também chamados de *terras céricas* e os ETR pesados são conhecidos como *terras ítricas*. Do ponto de vista etimológico, o termo “terras” era designado a óxidos de elementos alcalinos insolúveis em água que apresentavam uma aparência terrosa. Como os minerais ricos nos ETR tinham esse aspecto, receberam o nome de terras. O termo “raras” faz alusão à abundância dos elementos que se imaginava pequena devido à ocorrência em apenas alguns minerais oriundos da Escandinávia, além da dificuldade em separá-los uns dos outros (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015). Entretanto, sabe-se que hoje a ideia de que esses elementos são raros não se sustenta. Os terras raras mais abundantes na crosta terrestre possuem ocorrência comparável a diversos elementos amplamente empregados em setores industriais e metalúrgicos, como cromo, níquel, zinco, molibdênio, estanho e chumbo (GUIMARÃES SILVA, 2012). Da mesma forma, os menos abundantes do grupo são ainda assim mais comuns do que elementos como ouro, prata, cádmio e mercúrio (USGS, 2002).

A distribuição natural dos ETR na crosta terrestre segue o padrão da regra de Oddo-Harkins, mostrado na Figura 1. A regra mostra que elementos com números atômicos pares são mais abundantes (concentração de Clarke¹ mais alta) do que os elementos com números atômicos ímpares adjacentes e, adicionalmente, possuem a característica também de

¹ A concentração de Clarke é definida como a concentração média de um determinado elemento na crosta.

apresentarem um número maior de isótopos. Exemplos são o Yb ($Z = 70$) com sete isótopos frente ao Tm ($Z = 69$), que tem apenas um isótopo.

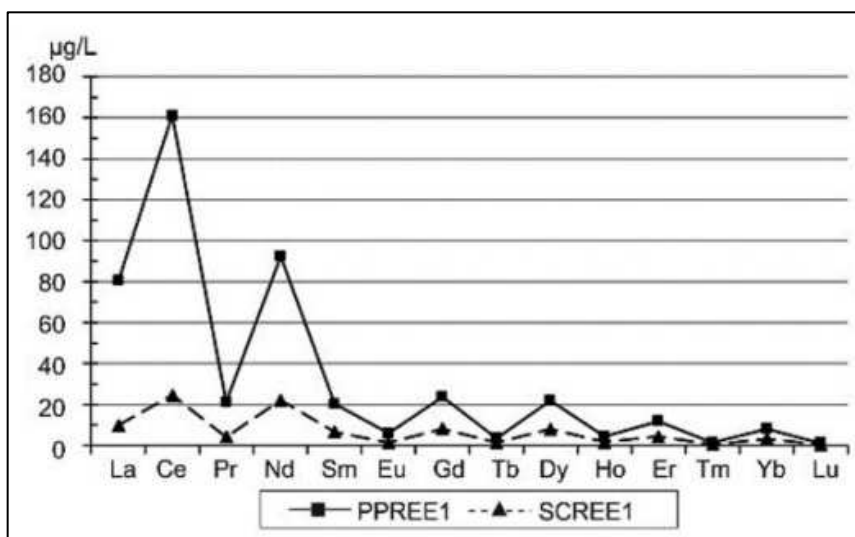


Figura 1 - Concentrações naturais de ETR em: água de uma mina ácida em Portal do Paraíso, sudoeste do Colorado (PPREE1) e água do riacho Spring Creek, distrito de mineração no norte da Califórnia (SCREE1) (MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2015).

Adicionalmente ao efeito nuclear, o qual evidencia a maior ocorrência cósmica e terrestre de elementos com número atômico par (USGS, 2002), outro efeito contribui para o padrão de distribuição seguido pelos ETR: o efeito geoquímico de compatibilidade e incompatibilidade. A compatibilidade refere-se à capacidade de um determinado elemento traço substituir um elemento maior (Al, Fe, Na, Mg, Ca, etc) na composição de um mineral. O processo de formação de minerais e rochas tem início com a cristalização de seus constituintes no manto terrestre, que possui como principal componente a sílica (SiO_2). Em um primeiro momento, quando são atingidas condições específicas de temperatura, alguns determinados minerais começam a se cristalizar. Elementos classificados como incompatíveis à fase de sílica tendem a permanecer no magma, já que, por possuírem maior raio iônico ou maior carga não conseguem substituir os elementos maiores e compor a formação cristalina desses minerais formados primordialmente. Devido a esse processo, elementos incompatíveis, como os ETR, possuem a tendência de se concentrar mais no magma residual. No entanto, o grau de incompatibilidade varia ao longo da série das terras raras. Os ETR leves são altamente incompatíveis, enquanto os ETR pesados, por possuírem menor raio iônico relativo, podem ser acomodados em alguns minerais. Ao longo da história da Terra, a fusão parcial do manto e a erupção ou intrusão dos magmas resultantes na crosta continental enriqueceram a crosta em elementos incompatíveis. A somatória destes e outros fatores contribuem para o padrão de distribuição dos ETR na crosta, mostrado na Figura 1 (WHITE, 2013).

A diminuição do raio atômico/iônico ao longo das séries dos lantanídeos é uma das peculiaridades mais marcantes do referido grupo de elementos. A sutil variação é decorrente do preenchimento eletrônico que acontece nos orbitais $4f$. Como os elétrons adicionais são inseridos em uma camada eletrônica mais interna e com menor poder de blindagem, o efeito do núcleo sobre a eletrosfera cresce com o aumento do número atômico, superando facilmente a repulsão eletrônica e levando à diminuição progressiva do raio na série (SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015). Além disso, essa também é a razão pela qual os lantanídeos apresentam um comportamento tão similar. O preenchimento eletrônico de uma camada interna ($4f$) para todos os lantanídeos faz com que a valência dos elementos seja praticamente a mesma, e como consequência, a reatividade e as propriedades físico-químicas do grupo são extremamente coerentes e semelhantes. O estado de oxidação mais comum encontrado para os ETR é a formação do íon trivalente, com exceção apenas do cério (Ce^{3+}/Ce^{4+}) e do európio (Eu^{2+}/Eu^{3+}), que ocorrem também em duas formas na natureza (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015). Tais propriedades dos terras raras produzem uma assinatura geoquímica específica em cada tipo de rocha de ocorrência, de modo que pequenas variações nesse padrão de distribuição permitem inferir sobre a sua origem e formação geológica (GUIMARÃES SILVA, 2012).

Como as concentrações naturais dos ETR oscilam em valores alternados, normalmente os resultados são expressos não em valores absolutos, mas sim em forma de razão, normalizados por uma amostra de referência cuja formação seja parecida com o objeto de estudo (Figura 2). (FORMOSO; NARDI; HARTMANN, 1989).

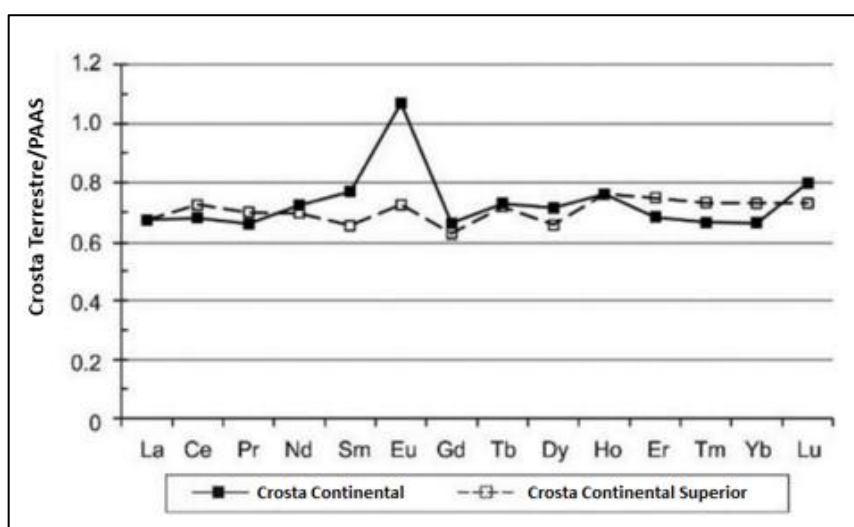


Figura 2: Amostras da crosta terrestre normalizadas pela amostra de referência PAAS (*Post-Archean Australian Shale*). (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015)

A estratégia de utilizar a normalização ao invés dos valores de concentração absoluta foi proposta por Coryell e colaboradores no início da década de 60 (CORYELL; CHASE; WINCHESTER, 1963). Amostras de referência de rochas primordiais são aplicadas com o intuito de comparar o produto de intemperismo (amostras avaliadas) com a rocha original (amostra de referência). Além disso, tomando essa ferramenta de análise, ficam evidentes anomalias na distribuição dos elementos, sejam elas naturais ou antrópicas. Normalmente, Ce e Eu protagonizam alguns desses fenômenos justamente por ocorrerem em diferentes estados de oxidação dos demais. As anomalias naturais de cério e európio, em conjunto com o comportamento coerente dos outros elementos proporcionam uma assinatura distinta essencial para estudos geoquímicos (GUIMARÃES SILVA, 2012).

Portanto, a importância de se conhecer a distribuição e concentração dos ETR em amostras ambientais são diversas. Desde a origem geológica das rochas, bem como os processos de erosão e intemperismo sofrido por elas (VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015), até a identificação de contribuições humanas no ambiente (HATJE; BRULAND; FLEGAL, 2016; ZHOU et al., 2017).

3.2. Determinação de ETR em águas superficiais e sedimentos

A constatação da importância de se obter informações dos ETR em amostras ambientais não é recente. Exemplificando através do trabalho de Formoso et al. (1989), em princípio, as investigações eram especialmente voltadas à utilização dos terras raras como marcadores de processos geoquímicos e hidrológicos, incluindo a petrogênese (origem das rochas) e os efeitos do transporte e mobilização causados pela erosão e intemperismo (FORMOSO; NARDI; HARTMANN, 1989).

Entretanto, a mesma estratégia de fazer uso do padrão coerente dos ETR para caracterizar processos naturais, passou a ser aplicada para a identificação de interferências antrópicas. Bau e Dulski (1996) mostraram, pela primeira vez, que a presença de uma anomalia positiva de Gd em amostras de água de rio na Alemanha era um efeito antrópico observado em áreas densamente povoadas, resultado do aporte de um agente de contraste a base gadolínio utilizado em exames de ressonância magnética (BAU; DULSKI, 1996). Outros trabalhos conduzidos em regiões diferentes do mundo também evidenciaram as mesmas consequências na mesma matriz, considerando os ETR, nesse caso, como contaminantes emergentes (BAU; KNAPPE; DULSKI, 2006; WANG et al., 2021). No Brasil, Merschel e colaboradores identificaram em 2015 a presença de Gd antrópico no Lago Paranoá, Distrito Federal, e também

atribuíram a anomalia a agentes de contraste (MERSCHEL et al., 2015). O mesmo lago foi revisitado por Amorim et al. em 2019 (AMORIM et al., 2019) também com a estratégia de identificar influências antrópicas no ambiente através dos terras raras. Os autores relataram que o nível de enriquecimento por Gd não se alterou comparado a trabalhos anteriores, entretanto foram identificadas anomalias de outros ETR como Ce e La. A presença do Ce foi associada a insumos agrícolas, enquanto as variações de La não foram discutidas.

De fato, as anomalias antrópicas de gadolínio são as mais comuns de se observar na literatura (DE CAMPOS; ENZWEILER, 2016; DE PAULA MARTELETO; ENZWEILER, 2021; HATJE; BRULAND; FLEGAL, 2016; LAWRENCE; ORT; KELLER, 2009; MÖLLER et al., 2002), não somente em águas interiores, mas também em regiões costeiras. Pedreira e colaboradores (2018) rastrearam anomalias de Gd antrópico derivado de efluentes hospitalares na costa nordeste do Brasil, provavelmente transportados pelos canais fluviais (PEDREIRA et al., 2018). Uma das razões pelas quais as preocupações com a presença das anomalias de Gd^{3+} é maior, reside na semelhança entre seu raio iônico ao do Ca^{2+} , competindo em processos fisiológicos e tornando-o potencialmente tóxico (SHERRY; CARAVAN; LENKINSKI, 2009). Além do gadolínio, outros ETR também podem apresentar anomalias antrópicas no ambiente. Como exemplo, observa-se o trabalho de Kulaksiz e Bau (2013), cuja discussão foi em torno da constatação do enriquecimento antrópico de La e Sm em partículas no Rio Reno, Alemanha (KULAKSIZ; BAU, 2013). A mesma anomalia para lantânio foi discutida em amostras do mesmo Rio, porém na Holanda, por Klaver et al. (2014) no ano seguinte (KLAVER et al., 2014), indicando uma contaminação ao longo da extensão geográfica do rio.

Como exposto nos parágrafos anteriores, o direcionamento das técnicas analíticas para a determinação de ETR em busca de interferências humanas conquistou espaço na comunidade científica. Entretanto, a aplicação de sua distribuição a fim de se caracterizar dinâmicas naturais continua sendo um objeto de estudo. De acordo com Migaszewski e Galuszka (2015), a presença dos ETR em águas naturais está intimamente ligada à litologia da região. Mortatti e Enzweiler (2019) completam ainda que, com essa informação, torna-se possível traçar uma relação entre a presença desses elementos e fenômenos de erosão e intemperismo químico (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015; MORTATTI; ENZWEILER, 2019). Merschel et al. (2017) estudaram a distribuição dos ETR na Bacia do Rio Amazonas e confirmaram que a coluna d'água possuía uma relação isotópica de Nd semelhante à encontrada na litologia da área de drenagem da Bacia (MERSCHEL et al., 2017). Os autores constataram também que a maior salinidade da região de encontro do rio com o oceano marcava uma captura dos terras

raras em solução devido à formação de flóculos e sedimentação dos coloides. A composição inorgânica e molecular das águas naturais está diretamente relacionada com a especiação dos ETR na fração aquosa. Adebayo e colaboradores (2018), em estudos realizados nas águas do Rio Mississipi, identificaram que a presença de agentes orgânicos complexantes naturais estabilizam o Nd em solução, diminuindo a taxa de remoção dos ETR próximo ao encontro do rio com o mar (ADEBAYO et al., 2018).

Outros fatores, além da composição físico-química da água superficial, controlam a distribuição e fracionamento dos ETR na coluna d'água. As características composicionais dos sedimentos fluviais estão relacionadas com processos de mobilização dos elementos entre os compartimentos ambientais. Sultan e Shazili (2009) correlacionaram a diferença entre a distribuição do Ce em amostras de água superficial e em sedimentos com a fixação do elemento em óxidos secundários de Fe e Al, tornando-o menos disponível na fase aquosa (SULTAN; SHAZILI, 2009). A determinação dos ETR em sedimentos também pode ser usada como ferramenta na identificação da fonte de origem das partículas (BLAKE; PETERS; JOHANNESSON, 2017). Silva e colaboradores (2016) constaram que a presença dos ETR em amostras de sedimento em um importante rio na Angola era proveniente de fontes rochosas dominantes na bacia do rio estudado. Os autores identificaram também que a mineralogia dos sedimentos influenciava no enriquecimento dos terras raras em diferentes frações. Partículas com granulometria menor continham um maior teor de ETR devido à maior presença de minerais argilosos, enquanto sedimentos grosseiros eram empobrecidos em ETR pela maior presença de minerais de quartzo (SILVA; PINTO; CARVALHO, 2016).

3.3. Ferramentas analíticas na determinação de ETR

A demonstrada importância da determinação dos ETR em amostras ambientais para os estudos das Ciências da Terra, aliada ao aumento da aplicação destes elementos em diversas áreas da indústria tem ampliado a necessidade de métodos de quantificação em diferentes amostras. Por construírem uma assinatura geoquímica distinta, normalmente os terras raras são determinados em conjunto, ao invés da quantificação de elementos isolados. Por conta desse fator, as principais técnicas analíticas aplicadas à determinação de ETR em amostras ambientais possuem a capacidade de realizar análises multielementares, rápidas e sensíveis. A Análise por Ativação com Nêutrons (NAA), técnica comumente utilizada na quantificação de diversos elementos, possui a vantagem de utilizar amostras sólidas, e por isso são aplicadas à determinação de terras raras em amostras de sedimentos e pesquisas geológicas (ALNOUR et

al., 2015). Amostras geológicas também podem ser determinadas por Fluorescência de Raios – X (NEKAB et al., 1994).

No entanto, as técnicas mais comumente utilizadas para a determinação de ETR em amostras ambientais são a espectrometria de massas e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS e ICP OES). A vantagem da determinação por ICP OES em relação à técnica de ICP-MS é a menor presença de interferências espectrais. Os ETR possuem um grande número de linhas de emissão passíveis de serem utilizadas na quantificação, fato que minimiza o problema de interferência por outros elementos (LI et al., 2017). Por outro lado, as determinações por ICP OES não permitem alcançar limites que são possíveis com a técnica de ICP-MS, na faixa de ng L^{-1} de concentração (ZAWISZA et al., 2011). Por conta dessa vantagem, a técnica de ICP-MS tornou-se preferência para essa aplicação devido à flexibilidade, rapidez e alta sensibilidade analítica (WYSOCKA; KACZOR-KURZAWA; POROWSKI, 2022). Além disso, a flexibilidade de se adaptar diferentes configurações de introdução de amostras nos instrumentos de ICP-MS possibilitam expandir o espectro de aplicações com praticidade. As determinações de terras raras por espectrometria de massas com ablação a laser (LA-ICP-MS) possibilitam determinações dos elementos diretamente nas amostras sólidas, aliadas a alta sensibilidade do espectrômetro de massas (SINDERN, 2017).

3.3.1. Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS é uma das ferramentas espectroanalíticas mais utilizadas para a determinação de elementos traços e ultra traços, pois trata-se de análises rápidas, multielementares, de alta sensibilidade, estendendo-se por ampla região linear. A técnica se baseia na separação e determinação de íons positivos em função da razão massa (m) carga (z) (THOMAS, 2001).

A construção dos instrumentos de ICP-MS basicamente é composta por um sistema de introdução de amostra contendo um nebulizador e uma câmara de nebulização, uma fonte de ionização (ICP), uma interface constituída por cones de amostragem e lentes iônicas, um analisador de massas e um detector (CAZES, 2005). O esquema de um instrumento ICP-MS é mostrado na Figura 3.

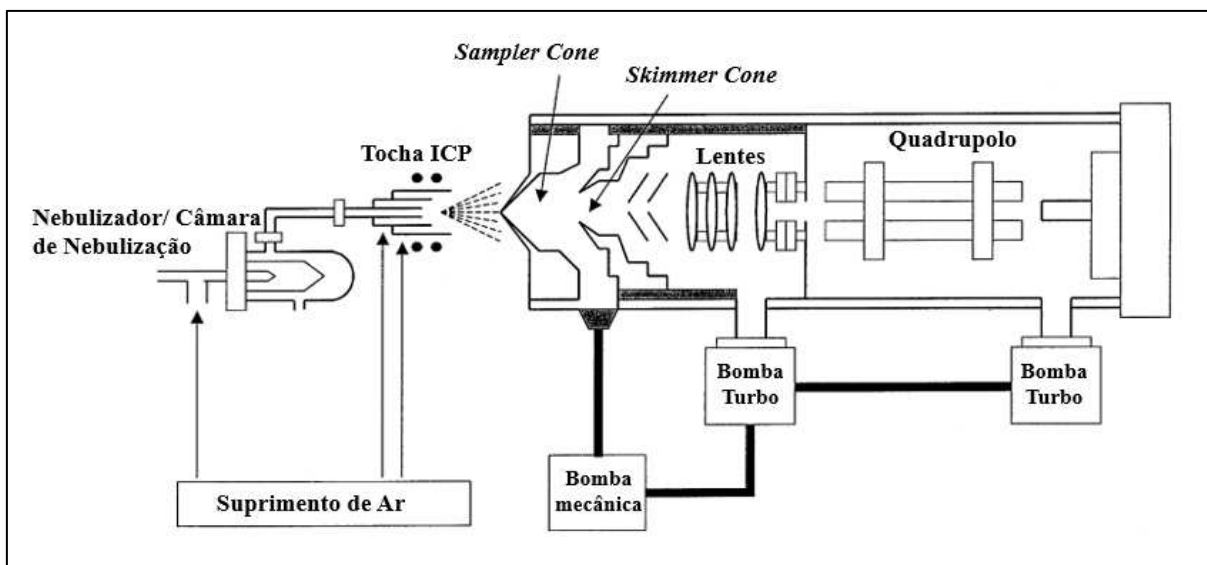


Figura 3: Esquema de configuração típico de um instrumento ICP-MS. Adaptado de (CAZES, 2005).

Normalmente, as amostras são analisadas como uma solução e introduzidas no plasma na forma de aerossol líquido/gás. A solução da amostra é transportada para o tubo central do nebulizador com auxílio de uma bomba peristáltica. Ao mesmo tempo, um fluxo de Argônio (Ar) em alta velocidade que passa pelo tubo externo converte a solução em um aerossol na saída do nebulizador, que é direcionado para a câmara de nebulização. A principal função da câmara é separar as gotículas que serão direcionadas para o plasma (cerca de apenas 1 a 3%). O aerossol da amostra é introduzido no plasma, onde acontecem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização (THOMAS, 2001).

A fonte de ionização, o plasma, é formado por Ar. Os componentes básicos da fonte de plasma são a tocha de plasma, uma bobina de radiofrequência (RF) e uma fonte de alimentação de RF. A tocha do plasma consiste em três tubos concêntricos (tubo externo, tubo central e injetor de amostra), que geralmente são feitos do quartzo. Externo à tocha, é posicionada a bobina de RF, que opera em uma frequência de 27 e 40 MHz, produzindo um intenso campo magnético. Uma centelha é aplicada para ionizar os átomos de Ar, e os íons e elétrons livres são acelerados pelo campo magnético colidindo com outros átomos, criando um efeito cascata de ionização. A colisão entre essas partículas em movimento leva a uma alta energia térmica à medida que encontram resistência ao seu fluxo, podendo chegar a temperaturas de 5.000 a 10.000 K. Uma segunda corrente de gás argônio passa pelos tubos externos da tocha para mantê-la fria, bem como para fornecer um fluxo de gás para o centro e estabilizar o plasma (CAZES, 2005).

O feixe de íons positivos formados no plasma é focalizado em uma interface, constituída por lentes iônicas, e direcionados para o espectrômetro de massa, onde são separados em função da razão massa/carga (m/z). Os íons separados atingem um detector que produz uma corrente elétrica proporcional à sua quantidade e o sinal analítico é gerado em termos de contagem de íons por segundo (CPS).

3.3.2. Interferências em ICP-MS

Apesar da técnica de ICP-MS possuir espectros de fundo simples para a maioria das amostras, ainda assim interferências podem prejudicar a qualidade das análises. As principais interferências são divididas em não espectrais e espectrais.

Interferências não espectrais

As interferências não espectrais são causadas principalmente por efeitos da matriz da amostra, levando principalmente a uma supressão do sinal do analito. Interferências físicas podem ocorrer quando a amostra analisada possui um alto teor de sólidos dissolvidos. Essas partículas acabam se acumulando nos componentes internos do instrumento, precipitando na forma de sais e obstruindo, por exemplo, os orifícios do cone de amostragem e do *skimmer*. À medida que a passagem do feixe de íons é restrita, o sinal analítico dos elementos diminui (TAYLOR, 2001).

Efeitos de transporte de amostra, que resultam de diferenças de viscosidade, tensão superficial e volatilidade, constituem outros tipos de efeitos de interferência física, que afeta o processo de nebulização/introdução da amostra. O uso combinado de diluições adequadas para minimizar os efeitos da matriz bem como a aplicação da correção com a padronização interna são alternativas viáveis para contornar as interferências (TAYLOR, 2001).

Interferências espectrais

As interferências que afetam a medição do sinal de íons de isótopos específicos no espectro de massa são identificadas como interferências espectrais. Em geral, esses desvios provocam erro positivo na determinação do analito. Existem quatro tipos básicos de interferências espectrométricas de massa: sobreposição espectral isobárica, sobreposição de íons moleculares poliatômicos, óxidos e hidróxidos e interferências de natureza de dupla carga (THOMAS, 2001).

As interferências isobáricas ocorrem devido a sobreposição de sinais de isótopos de diferentes elementos que possuem a mesma razão m/z (espécies isobáricas). Entre os terras

raras, diversos são os exemplos de pares de elementos que possuem a mesma massa e, conseqüentemente, mesma razão m/z . Dentre os quais, pode-se citar $^{142}\text{Ce}^+$ sobrepondo-se a $^{142}\text{Nd}^+$, $^{154}\text{Sm}^+$ e $^{154}\text{Gd}^+$, $^{164}\text{Er}^+$ e $^{164}\text{Dy}^+$, entre outros (THOMAS, 2001). As correções podem envolver o uso de equações matemáticas, ou então, sempre que possível, optando pelo o uso de outro isótopo do analito (TAYLOR, 2001).

As interferências de íons poliatômicos, óxidos e hidróxidos é a ocorrência de picos atribuídos a espécies moleculares ionizadas. As espécies são formadas por combinações dos átomos provenientes da matriz da amostra e do gás do plasma. Em particular, os ETR sofrem razoáveis interferências com a formação de espécies poliatômicas. De acordo com Hu et al. (1998) a forte interação da ligação entre M–O a formação de íons MO^+ e MOH^+ é significativa, e, portanto, a sobreposição espectral causada pelos óxidos dos ETR leves sobre os ETR mais pesados deve ser levado em consideração (HU et al., 1998). As principais interferências poliatômicas dos isótopos estudados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Isótopos de ETR monitorados e as principais interferências espectrais. Adaptado de (HU et al., 1998).

Isótopo (abundância, %)	Íons de óxidos e hidróxidos interferentes
^{45}Sc (100)	$^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$
^{89}Y (100)	
^{139}La (99,9)	
^{140}Ce (88,8)	
^{141}Pr (100)	
^{143}Nd (12,2)	
^{147}Sm (15)	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
^{151}Eu (47,8)	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
^{159}Tb (100)	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$
^{160}Gd (21,8)	$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{160}\text{Dy}^+$
^{163}Dy (25)	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$, $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
^{165}Ho (100)	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{148}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$
^{167}Er (22,9)	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$, $^{150}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{150}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$
^{169}Tm (100)	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$, $^{152}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$, $^{152}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$
^{171}Yb (14,3)	$^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$, $^{154}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$, $^{154}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$
^{175}Lu (97,4)	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$, $^{158}\text{Tb}^{16}\text{OH}^+$

Na tentativa de mitigar esse tipo de interferência, Longerich e colaboradores (1987) investigaram detalhadamente a influência de parâmetros instrumentais na formação de óxido de ETR. Aspectos como variações nas configurações das lentes de íons, fluxo de argônio do nebulizador, potência de RF podem reduzir a taxa de formação das espécies interferentes no plasma (LONGERICH et al., 1987). Felizmente, com o avanço dos instrumentos de ICP-MS, novas táticas surgiram com o objetivo de diminuir a propensão de interferências dessa natureza

se tornarem significativas. A utilização da célula de colisão e reação é um exemplo por proporcionar a eliminação ou mitigação de sinais de espécies poliatômicas através da reação seletiva entre o íon interferente e o gás contido na câmara (TAYLOR, 2001).

Por fim, as interferências causadas pela formação de duplas cargas ocorrem quando um íon bivalente é gerado, em oposição a uma carga simples normal, e produz um pico com metade de sua massa (THOMAS, 2001). Esse tipo de interferência é mais comum de ocorrer em elementos que possuem potenciais da segunda energia de ionização relativamente baixos. Os ETR, de maneira geral, são passíveis de sofrer a dupla ionização e causarem interferência em analitos de menor razão m/z (TAYLOR, 2001).

3.4. Validação de Métodos Analíticos

A validação de métodos de ensaio tem como objetivo demonstrar, através de termos práticos e quantitativos, que a metodologia aplicada apresenta as características necessárias para a obtenção de resultados com qualidade analítica, evidenciando que o método é adequado para o uso pretendido. A importância de submeter os métodos de ensaio à validação se justifica quando são levadas em conta a quantidade de medidas analíticas realizadas em todo mundo (EURACHEM, 2014). Grande parte dos resultados apoiam importantes tomadas de decisão e, portanto, os resultados devem ser sustentados por medidas confiáveis e livres de vieses. Não só confiabilidade do procedimento analítico configura como ônus da utilização de métodos validados, mas também pelo fato de a validação constituir um dos requisitos da norma ABNT ISO/IEC 17025:2017, que dá as diretrizes gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração (INMETRO, 2018).

Nos casos que o próprio laboratório conduz o desenvolvimento e a avaliação de desempenho de um método novo, a terminologia “validação” é aplicada. A “verificação” de um método constitui os casos em que métodos normalizados são reproduzidos em laboratórios de ensaio, de forma a garantir que os usuários possuem condições de operá-los de maneira adequada, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los (INMETRO, 2020). Os métodos normalizados são estabelecidos por serem desenvolvidos por um organismo de normalização, ou submetidos a validações prévias por estudos colaborativos (SOUZA, 2007).

As características de desempenho mais comumente estudadas durante a verificação ou validação de ensaios quantitativos são: faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, linearidade, limites de detecção e de quantificação, seletividade, precisão e exatidão (INMETRO, 2020).

3.4.1. Faixa de trabalho, Faixa Linear de trabalho e Linearidade

O parâmetro da linearidade de um método analítico é medido como a capacidade em obter resultados os quais são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Vale ressaltar que a linearidade é avaliada dentro de uma faixa de concentração especificada. A faixa de trabalho do método é o intervalo entre a menor e a maior concentração para o qual foi demonstrada a capacidade de obter resultados precisos e exatos. A faixa linear de trabalho é, por inferência, a região de concentração em que os resultados do método são proporcionais à concentração do analito. O objetivo dos testes de linearidade é avaliar o modelo de calibração através dos seus parâmetros (ERMER; MILLER, 2005). A qualidade dos demais parâmetros de desempenho estabelecidos para o método analítico está diretamente relacionado com uma adequada avaliação da linearidade (SOUZA, 2007).

O delineamento experimental aplicado aos ensaios de linearidade frequentemente envolve a construção de curvas de calibração com no mínimo seis e no máximo dez níveis de concentração, com no mínimo duas replicatas por nível (EURACHEM, 2014; INMETRO, 2020). A avaliação objetiva da linearidade é dada através da aplicação do método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). O método ajusta a equação matemática que descreve a proporcionalidade entre o sinal analítico e a concentração do analito (Equação 3.1) (GUIMARÃES SILVA, 2012).

$$y = ax + b \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

y = resposta analítica;

x = concentração;

a = inclinação da curva = sensibilidade;

b = interseção com o eixo y .

A inspeção visual do gráfico da regressão e a avaliação dos parâmetros, como o coeficiente de determinação (R^2), pode ser utilizada para estimar a adequação do modelo (INMETRO, 2020). No entanto, o próprio documento orientativo do INMETRO alerta que a linearidade não pode ser observada somente por meio de inspeção visual do gráfico obtido da resposta *vs* concentração do analito. Antes, é necessário verificar a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração, além da homoscedasticidade dos dados. Uma inspeção visual do gráfico dos resíduos da regressão também pode fornecer evidências de

possíveis tendências. A significância da regressão e a falta de ajuste do modelo pode ser verificada através da análise da variância (ANOVA) (GUIMARÃES SILVA, 2012; INMETRO, 2020; SOUZA, 2007).

3.4.2. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) de um método é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada nas condições sob as quais o método é praticado. O limite de quantificação (LQ) é, por sua vez, a menor concentração do analito que pode ser quantificada com níveis de precisão e exatidão aceitáveis e, portanto, reportada como um resultado quantitativo (INMETRO, 2020).

As maneiras pelas quais os limites podem ser estimados são várias, como avaliação/percepção visual, relação sinal/ruído, estimativa a partir da curva analítica, estimativa pelo desvio padrão do branco e do branco com adição da menor concentração aceitável do analito (INMETRO, 2020). O limite de quantificação possui uma relação direta com a faixa de trabalho, já que é exatamente esse valor que defini o limite mínimo da faixa. Entretanto, Souza (2007) chama a atenção para um fato importante: não é verdade que não é possível detectar ou quantificar os analitos abaixo dos limites. Decorre que, na verdade, a incerteza associada a estes níveis podem ser maiores até que o próprio valor medido (SOUZA, 2007).

3.4.3. Precisão

A realização dos ensaios de precisão mede a dispersão de resultados entre experimentos independentes, repetidas sobre uma mesma amostra ou padrões sob condições definidas. Os experimentos de precisão buscam medir a contribuição da variabilidade a curto e longo prazo. A repetibilidade do sistema pertence ao primeiro grupo, e se propõe a avaliar o desvio em condições de: mesmo analista, mesmos reagentes, mesmos equipamentos e instrumento, com menor intervalo de tempo (ERMER; MILLER, 2005; INMETRO, 2020).

Já a precisão intermediária leva em consideração a influência de efeitos aleatórios adicionais de acordo com o uso pretendido do procedimento executado no mesmo laboratório, e pode ser considerada como uma estimativa (inicial) da variabilidade de longo prazo (ERMER; MILLER, 2005). Entretanto, além da influência temporal, outras condições podem ser avaliadas nos ensaios de precisão intermediária, como diferentes analistas e diferentes equipamento (INMETRO, 2020).

A maneira mais usual de se avaliar a precisão do método é através do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV), quantificando a dispersão dos resultados entre si sob diferentes condições estabelecidas (INMETRO, 2020).

3.4.4. Tendência e Recuperação

Na validação, a avaliação da tendência e recuperação é uma alternativa de se expressar de maneira quantitativa a exatidão do método. A exatidão é definida como a concordância entre o resultado final determinado pelo método avaliado e o valor de referência aceito como verdadeiro (ERMER; MILLER, 2005). Outros experimentos para estimar a exatidão são os ensaios envolvendo materiais de referência certificados na matriz (MRC) e procedimentos envolvendo adição e recuperação do analito na amostra. De acordo com o documento orientativo do INMETRO, a ação da tendência sobre uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos. Esses erros podem ser identificados por meio da recuperação analítica (INMETRO, 2020). Neste caso, são calculados os valores percentuais de recuperação do analito em relação ao valor esperado para o ensaio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas descritas neste trabalho foram desenvolvidas nas dependências do Centro de Referência Ambiental (CRA), laboratório do Anexo III do Departamento de Química da UFMG.

Para efeito de organização, esta seção está estruturada da seguinte maneira: primeiro são descritos os procedimentos e materiais comuns às validações das duas matrizes, água superficial e sedimento (itens 4.1 e 4.2); os procedimentos de digestão utilizados são detalhados em sequência (4.2.1 e 4.2.2); em seguida, encontra-se a descrição dos ensaios de validação do método de água superficial (4.3); por último, são relatados os procedimentos de validação de sedimentos (4.4).

4.1. Materiais, Reagentes e Soluções

Os materiais e vidrarias usados nas etapas da validação foram previamente descontaminados em banho de HNO_3 10% v v⁻¹ por, no mínimo, 12h. Posteriormente, os materiais foram lavados com água ultrapura em abundância e, em seguida, secos em sistema de capela de fluxo laminar.

Todos os reagentes empregados neste trabalho são de grau analítico. Para o preparo das soluções aquosas, foi utilizada água ultrapura obtida a partir de um sistema de purificação PURELAB Flex 3 Veolia/ELGA, com resistividade a 18,2 M Ω cm. Duas soluções de referência multielementares foram utilizadas para a calibração instrumental: uma solução estoque MRC (Material de Referência Certificado) de ETR de concentração 50,0 mg L⁻¹ contendo Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu (Sigma Aldrich) e outra solução estoque MR (Material de Referência) de ETR de 100,0 mg L⁻¹ (SpecSol). Para o uso como padrão interno (PI), foram utilizados MRC dos elementos Ga (Spex), Ge (Inorganic Ventures), Rh (Inorganic Ventures) e Ir (Fluka), todos com concentração 1000 mg L⁻¹. Três soluções intermediárias multielementar dos elementos utilizados como padrão interno foram preparadas: uma solução de estoque (PI 10 mg L⁻¹) e duas soluções de trabalho (PI.1 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ e PI.2 2,5 mg L⁻¹). Os materiais de referência foram empregados tanto nas etapas de validação quanto no preparo das curvas de calibração aplicadas à análise das amostras.

Para o procedimento de digestão das amostras de água superficial, foi empregado ácido nítrico concentrado (HNO_3 65%, Merck) e destilado. Para a digestão das amostras de sedimento os reagentes utilizados foram: ácido nítrico concentrado (HNO_3 65%, Merck), ácido clorídrico

concentrado (HCl 37%, Merck), ambos destilados, e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%, Merck). O peróxido de hidrogênio foi utilizado apenas para compor o sistema de digestão constituído por *linners* de borossilicato em conjunto com os frascos reacionais do micro-ondas.

Outros materiais utilizados foram:

- Micropipeta (100 – 1000 µL);
- Repipetador eletrônico com faixa de volume dinâmico (Multipette E3x, Eppendorf);
- Dispensador de volume variado (0 – 10 mL).

4.2. Instrumentação analítica e procedimentos de digestão

Um sistema de purificação *sub-boiling* DuoPor Quartz Acid Purification (Milestone) foi utilizado para a destilação dos reagentes ácidos empregados no preparo das soluções.

O preparo das amostras envolveu uma etapa de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Para o procedimento de digestão, um forno de micro-ondas com cavidade (Mars 6 iWAVE One Touch, CEM), equipado com um rotor de 24 posições e frascos reacionais de TFM (Politetrafluoroetileno modificado) foi utilizado. As amostras de sedimento foram pesadas sobre papel translúcido para pesagem em uma balança analítica calibrada da marca Shmadzo®, com quatro casas decimais.

Todos os ensaios de análise relacionados à validação dos métodos de determinação dos ETR, tanto em água superficial quanto em sedimento foram realizados empregando-se um Espectrômetro de Massas Triplo Quadrupolo com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS/MS 8900, Agilent).

4.2.1. Parâmetros Instrumentais do ICP-MS

Os parâmetros instrumentais do ICP-MS utilizados foram aplicados conforme os ajustes padrão de utilização. A configuração instrumental com o modo de célula de colisão, preenchida com gás He, foi aplicada aos métodos de determinação de ETR nas duas matrizes avaliadas neste estudo. A Tabela 2 resume os principais parâmetros instrumentais, bem como os isótopos estudados na validação e os modos de leitura.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais do ICP-MS.

Parâmetro	Condição de Operação			
Nebulizador	Mira Mist, Peek			
Câmara de nebulização	Scott <i>Double-Pass</i>			
Tocha	Tocha de Quartzo, 2,5 mm de diâmetro			
Cone de amostragem	Ni			
<i>Skimmer</i>	Ni			
Tubos Tygon®	1,02 mm			
Potência de radiofrequência (W)	1550			
Gás de nebulização/ fluxo (L min ⁻¹)	1,07			
Gás do plasma/ fluxo (L min ⁻¹)	15,0			
Gás auxiliar/ fluxo (L min ⁻¹)	0,90			
Gás de colisão/ fluxo (mL min ⁻¹)	5,00			
Tempo de <i>rinse</i> (s)	30			
Velocidade da bomba peristáltica (rps) ^a	0,1			
Tempo de aspiração da amostra (s)	40			
Tempo de estabilização (s)	30			
Tempo de integração (s)	0,0999			
Isótopos e Modos de Leitura				
⁴⁵ Sc [He]	⁸⁹ Y [He]	¹³⁹ La [He]	¹⁴⁰ Ce [He]	¹⁴¹ Pr [He]
¹⁴⁶ Nd [He]	¹⁴⁷ Sm [He]	¹⁵¹ Eu [He]	¹⁵³ Eu [He]	¹⁵⁷ Gd [He]
¹⁵⁹ Tb [He]	¹⁶⁰ Gd [He]	¹⁶³ Dy [He]	¹⁶⁴ Dy [He]	¹⁶⁵ Ho [He]
¹⁶⁶ Er [He]		¹⁶⁷ Er [He]		¹⁶⁹ Tm [He]
¹⁷² Yb [He]		¹⁷³ Yb [He]		¹⁷⁵ Lu [He]

4.2.2. Procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para o método de água superficial

O método de digestão ácida validado para a aplicação em amostras de água superficial foi adaptado do procedimento normalizado da EPA 3015A (U.S. EPA, 2007a).

Com repipetador eletrônico, 9,0 mL de amostras foram transferidos para o frasco reacional de micro-ondas. Na sequência, 1,0 mL de HNO₃ concentrado e destilado foi adicionado ao tubo. Os frascos foram posicionados no rotor e levados ao forno para o programa de digestão. A Tabela 3 resume o programa de aquecimento utilizado. O tempo empregado em

cada etapa do programa de aquecimento foi selecionado através de testes iniciais com brancos e brancos fortificados para avaliar a resposta de aquecimento do equipamento

Tabela 3: Programa de digestão do forno micro-ondas para validação do método de água superficial.

Etapas do Programa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Primeira Rampa de Aquecimento	13	160
Segunda Rampa de Aquecimento	2	170
Patamar	10	170
Resfriamento	15	< 70

Após o término da digestão, os frascos reacionais foram resfriados à temperatura ambiente. A solução do digerido foi transferida para tubos de centrífuga do tipo *Corning*® e em seguida o volume foi ajustado para 25,0 mL com água Tipo I e a concentração ácida final ficou em cerca de HNO₃ 4% v v⁻¹.

Com exceção do teste de linearidade, todos os ensaios relacionados às figuras de mérito avaliadas neste procedimento de validação envolveram diretamente uma etapa de digestão em forno micro-ondas utilizando brancos ou brancos fortificados, de acordo com a figura de mérito avaliada.

4.2.3. Procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para o método de sedimentos

Para a decomposição ácida de sedimento em forno de micro-ondas, foi aplicada a metodologia descrita no método normalizado da U.S. EPA 3051A (U.S. EPA, 2007b) com modificações.

O delineamento experimental compreendeu a pesagem de alíquotas de 0,5000 g de amostra em *liners* de borossilicato específicos para o sistema de digestão utilizado. Em seguida, são adicionados aos tubos com amostra 9,0 mL de HNO₃ destilado e concentrado, e 3,0 mL de HCl também destilado e concentrado. A suspensão obtida foi homogeneizada e mantida para pré-digestão durante a noite. Posteriormente, os *liners* foram transferidos para os frascos reacionais de TFM juntamente com 3,0 mL de peróxido de hidrogênio, a fim de evitar a expansão do vidro. O programa de aquecimento contou com o sistema do micro-ondas chamado OneTouch, que sugere um tempo de rampa baseado no tipo de amostra e na temperatura de digestão. As informações são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Programa de digestão do forno micro-ondas para validação do método de sedimentos.

Etapas do Programa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Rampa de Aquecimento	20 – 25	180
Patamar	4,5	180
Resfriamento	15	< 70

Após a finalização da rodada de digestão, os tubos foram resfriados a temperatura ambiente e o conteúdo transferido quantitativamente para tubos para centrifuga do tipo *Corning*®, sendo o volume aferido com água Tipo I para 50,0 mL. Para a análise por ICP-MS, uma alíquota de 2,00 mL da amostra digerida foi diluída para um volume final de 10 mL.

Os brancos de procedimento são preparados pela mesma metodologia. A concentração ácida final foi de 3,6% HNO₃ e HCl 1,2% v v⁻¹.

4.3. Metodologia

4.3.1. Avaliação do padrão interno utilizado

Para avaliar as respostas de alguns elementos comumente utilizados como padrão interno, foram construídas três curvas de calibração, e o sinal dos isótopos de ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ¹⁰³Rh e ¹⁹³Ir foram monitoradas. A primeira curva de calibração foi constituída por uma solução de MRC multielementar; a segunda, com uma solução MRC de ETR; e a terceira, preparada com as duas soluções em conjunto. A utilização da curva de calibração dos ETR juntamente com uma solução multielementar busca simular situações de rotina em monitoramento destes elementos em amostras ambientais. Todas as curvas de calibração foram construídas na faixa de concentração avaliada para o método de água superficial (6,0 – 42,0 µg L⁻¹).

4.3.2. Validação do Método: Água Superficial

A validação evidencia que os requisitos específicos para o determinado uso da metodologia foram atendidos. A seleção das figuras de mérito avaliadas neste trabalho, bem como os critérios de desempenho selecionados, foi baseada no Guia de Validação de Métodos do INMETRO (INMETRO, 2020). Os parâmetros de validação estimados foram: linearidade, limites de detecção e de quantificação, precisão em termos de repetibilidade e precisão intermediária, tendência e recuperação.

4.3.2.1. Faixa de Trabalho e Linearidade

A definição dos níveis de calibração utilizados neste trabalho foi baseada na concentração esperada dos ETR em amostras de água superficial, estimadas através de informações da literatura, além de resultados preliminares em amostras reais quantificadas no laboratório.

Para a avaliação da linearidade, foram preparadas e analisadas três replicatas independentes da curva de calibração. A curva é constituída do branco de calibração além de sete níveis de concentração igualmente espaçados ao longo da faixa de trabalho. As soluções foram obtidas a partir de diluições adequadas de uma solução intermediária MRC 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ETR (SI.1), preparada a partir do MRC 50 mg L^{-1} de ETR, e o volume final correspondente foi aferido com uma solução de branco de digestão. O preparo do branco de digestão segue o procedimento descrito na seção 4.2.2, cuja amostra utilizada foi água Tipo I.

Na Tabela 5 são apresentadas as alíquotas das soluções utilizadas na construção da curva de calibração. O volume final de cada padrão foi de 5,00 mL e a concentração do padrão interno igual a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 5: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração para a validação do método de água superficial.

Padrões para a curva de calibração	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume da SI.1 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ETR (μL)	Volume da solução de PI.1 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (μL)	Volume da Solução de Branco de Digestão (μL)
Branco	0,0	-	50	4.950
P1	6,0	120	50	4.830
P2	12,0	240	50	4.710
P3	18,0	360	50	4.590
P4	24,0	480	50	4.470
P5	30,0	600	50	4.350
P6	36,0	720	50	4.230
P7	42,0	840	50	4.110

A confirmação da linearidade foi verificada por uma série de testes estatísticos sugeridos pelo Guia de Orientação da Qualidade do INMETRO (INMETRO, 2020). Primeiro, verificou-se a existências de valores discrepantes pelo método dos resíduos padronizados de Jackknife (SOUZA, 2007). Em seguida, a homogeneidade das variâncias é comprovada pelo teste de Cochran para a avaliação da homoscedasticidade. Por fim, foram obtidos os parâmetros de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO), e a adequação do método foi avaliada inspecionando-se visualmente os resíduos e o coeficiente de determinação

(R^2). A significância da regressão e o desvio da linearidade foi observada pela Análise de Variâncias (ANOVA).

4.3.2.2. Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Diversas são as maneiras existentes de se estimar os limites do método analítico, tanto aqueles citados no documento orientativo do INMETRO quanto por outros guias de validação e verificação. Neste trabalho, a alternativa selecionada para estimar os limites foi calculando o valor do desvio padrão de uma sequência de replicatas independentes do branco do método, incluindo a etapa de digestão.

Foram preparadas e analisadas 10 (dez) replicatas independentes do branco do procedimento. Para cada analito, a concentração das amostras em branco foi determinada e o desvio padrão das replicatas foi estimado. O valor do LD foi estimado pela Equação 4.1, mostrada a seguir:

$$LD = \bar{X} + (t_{(9, 0,05)}) \cdot s \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

\bar{X} = média dos resultados de concentração dos brancos;

t = distribuição t de *Student*, com 9 graus de liberdade e 95% de nível de confiança;

s = desvio padrão dos resultados de concentração dos brancos.

Os mesmos resultados dos brancos do método são utilizados para se estimar o limite de quantificação. O LQ é calculado pela seguinte equação:

$$LQ = \bar{X} + (10 \cdot s) \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

\bar{X} = média dos resultados de concentração dos brancos;

s = desvio padrão dos resultados de concentração dos brancos.

Após obter a estimativa do valor de concentração do LQ, um ensaio de recuperação foi realizado com o intuito de testar se era possível obter a precisão e veracidade requeridas para o método naquela faixa de concentração. Foram preparadas 10 replicatas de brancos fortificados com a mesma concentração conhecida, a saber, $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os ETR testados.

Os resultados de concentração foram avaliados em termos de precisão, através do desvio padrão calculado e em termos de exatidão, por meio do percentual de recuperação atingido.

4.3.2.3. Repetibilidade e Precisão Intermediária

A precisão do método analítico foi investigada em duas condições de variabilidade, sendo elas a repetibilidade e a precisão intermediária.

Para os ensaios de repetibilidade em três níveis de concentração dentro da faixa linear de trabalho, foram preparadas 6 (seis) replicatas independentes de brancos fortificados com material de referência de terras raras. A fim de reproduzir condições reais de ensaio, todas as amostras passaram pela etapa de digestão ácida. Uma solução intermediária de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ (SI.2) do material de referência de terras raras foi preparada a partir da solução de estoque de 100 mg L^{-1} de ETR. Alíquotas da SI.2 foram adicionadas aos frascos reacionais de acordo com o procedimento detalhado no item 4.2.2, de modo que a concentração do nível investigado fosse em relação ao volume final da digestão, 25,0 mL.

Para os ensaios de precisão intermediária, o mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior e aplicados à repetibilidade foi empregado. Entretanto, o preparo foi realizado em um dia diferente e por um segundo analista. No caso da precisão intermediária, os resultados promovidos pelas duas corridas de ensaio são avaliados em conjunto. A Tabela 6 resume os ensaios realizados para repetibilidade e precisão intermediária.

Tabela 6: Condições para a realização dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária na validação do método de água superficial.

Nível de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume da SI.2 $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ (μL)	Volume de H_2O (mL)	Volume de HNO_3 (mL)	Volume Final (mL)
6,0	60	8.940	1,0	25,0
18,0	180	8.820	1,0	25,0
36,0	360	8.650	1,0	25,0

Os ensaios foram realizados no mesmo dia e pelo mesmo analista, a fim de se configurar condições de repetibilidade. A adição do padrão interno nas amostras foi realizada após a etapa de digestão. Uma alíquota de $50 \mu\text{L}$ da solução intermediária de padrão interno de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ (PI.2) foi adicionada ao tubo *Corning*® antes do volume final (25 mL) ser ajustado.

As estatísticas utilizadas para avaliar as condições de repetibilidade e precisão intermediária envolvem principalmente o desvio padrão relativo (DPR), também chamado de coeficiente de variação (CV). O CV, calculado para cada nível de concentração avaliada, é comparado a um valor calculado teoricamente através da equação de *Horwitz* (Equação 4.3). O valor obtido pela razão entre o CV experimental e o $\text{CV}_{\text{Horwitz}}$ deve ser menor do que 2 (dois) para a precisão ser considerada aceitável.

$$CV_{Horwitz} (\%) = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

C = concentração expressa como fração de massa (numerador e denominador têm as mesmas unidades).

Além disso, o guia orientativo do INMETRO aborda critérios máximos aceitáveis para o CV encontrado em cada nível de concentração. A Tabela 7 mostra esses valores:

Tabela 7: Critérios de aceitação para a repetibilidade. Reprodução do guia de orientação do INMETRO (INMETRO, 2020).

Analito, (%)	Fração Mássica	Unidade	CV (%)
100	1	100%	1,3
10	10 ⁻¹	10%	1,9
1	10 ⁻²	1%	2,7
0,1	10 ⁻³	0,1%	3,7
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	11
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	15
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	21
0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	30

Por fim, o Teste F para comparação das variâncias foi aplicado para os ensaios de precisão intermediária, a fim de se observar se existem diferenças significativas entre as análises realizadas em condições de maior variabilidade, no caso, analistas e dias diferentes.

4.3.2.4. Tendência e Recuperação

A avaliação da tendência e do desempenho da exatidão do método foi realizada por meio de ensaios de recuperação analítica de brancos fortificados com material de referência. Nesse sentido, foram preparadas 6 (seis) replicatas independentes com adição em três níveis de concentração dentro da faixa linear de trabalho. Com o objetivo de diminuir o número de ensaios, foram utilizados os resultados das amostras produzidas para o experimento de repetibilidade (item 4.3.2.3). A recuperação é calculada de acordo com a Equação 4.4:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{R}{C} \times 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

O critério de aceitação para um nível de recuperação aceitável foi estabelecido de acordo com o guia de orientação do INMETRO, que estabelece faixas percentuais de recuperação em função da fração mássica do analito, como mostrado na Tabela 8:

Tabela 8: Critério de aceitação para recuperação. Reprodução do guia de orientação do INMETRO (INMETRO, 2020).

Analito, (%)	Fração Mássica (C)	Unidade	Recuperação Média (%)
100	1	100%	98 – 102
10	10 ⁻¹	10%	97 – 103
1	10 ⁻²	1%	95 – 105
0,1	10 ⁻³	0,1%	95 – 105
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	90 – 107
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	80 – 110
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	60 – 115
0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	40 – 120

A ordem de grandeza avaliada na faixa linear de trabalho e também dos experimentos de recuperação deste estudo de validação compreende uma faixa de 1,0 a 50,0 µg L⁻¹, e, portanto, o critério adotado de recuperação aceitável foi de 80 a 110%.

4.3.3. Validação do Método: Sedimentos

O procedimento de validação adotado para o método aplicado a amostras de sedimentos também foi conduzido de acordo com as orientações do guia de validação do INMETRO. Logo, as mesmas estatísticas aplicadas ao método de água superficial também foram empregadas na avaliação de desempenho do método de sedimento. Por conseguinte, salvo algumas exceções, esta seção apresenta as diferenças metodológicas em função da matriz, não se atendo a apresentar os mesmos métodos estatísticos anteriormente mostrados. As figuras de mérito avaliadas foram: linearidade, limites de detecção e de quantificação, precisão em termos de repetibilidade e precisão intermediária, tendência e recuperação.

4.3.3.1. Faixa de Trabalho e Linearidade

Para o método de determinação de ETR em sedimentos, duas faixas de trabalho foram avaliadas independentemente. O uso de duas curvas de calibração se fez necessário devido a variação das concentrações dos ETR em amostras naturais (ETR leves mais abundantes que ETR pesados). A primeira faixa de trabalho avaliada foi de 0,1 a 5,0 µg L⁻¹, intitulada Curva de Calibração 1, e foi validada para todos os terras raras. A segunda faixa de trabalho foi validada para o alcance de 5,0 a 250,0 µg L⁻¹, nomeada de Curva de Calibração 2, e foi avaliada para os elementos La, Ce e Nd. Foram preparadas e analisadas três replicatas independentes de cada uma das curvas de calibração. As soluções foram construídas em uma solução de ácido nítrico/clorídrico de forma a reproduzir a concentração ácida final da digestão (3,6% HNO₃ e

HCl 1,2% v v⁻¹). Duas soluções intermediárias diferentes, obtidas da diluição do MRC de ETR 50,0 mg L⁻¹, foram utilizadas no preparo das curvas de calibração. Uma com concentração de 50,0 µg L⁻¹ (SI.3), utilizada para a curva de calibração 1, e uma com concentração de 5,0 mg L⁻¹ (SI.4), aplicada ao preparo das soluções da curva de calibração 2. As tabelas 9 e 10 mostram as alíquotas das soluções utilizadas no preparo.

Tabela 9: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração 1 para a validação do método de sedimentos.

Padrões para a curva de calibração	Concentração (µg L⁻¹)	Volume da SI.3 50,0 µg L⁻¹ de ETR (µL)	Volume da solução de PI.1 500 µg L⁻¹ (µL)	Volume do Branco analítico (µL)
Branco	0,0	-	50	4.950
P1	0,1	10	50	4.940
P2	0,5	50	50	4.900
P3	1,0	100	50	4.850
P4	2,0	200	50	4.750
P5	3,0	300	50	4.650
P6	4,0	400	50	4.550
P7	5,0	500	50	4.450

Tabela 10: Níveis de concentração e alíquotas das soluções intermediárias utilizadas no preparo da curva de calibração 2 para a validação do método de sedimentos.

Padrões para a curva de calibração	Concentração (µg L⁻¹)	Volume da SI.4 2,5 mg L⁻¹ de ETR (µL)	Volume da solução de PI.1 500 µg L⁻¹ (µL)	Volume do Branco analítico (µL)
Branco	0,0	-	50	4.950
P1	5,0	10	50	4.940
P2	25,0	50	50	4.900
P3	50,0	100	50	4.850
P4	100,0	200	50	4.750
P5	150,0	300	50	4.650
P6	200,0	400	50	4.550
P7	250,0	500	50	4.450

A avaliação da linearidade seguiu os mesmos critérios adotados para o método de água superficial, a saber: verificação da existência de valores discrepantes pelo método dos resíduos padronizados de Jackknife, avaliação da homoscedasticidade, cálculo da regressão pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO), inspeção visual dos resíduos e do coeficiente de Determinação (R²), além da observância da significância da regressão e o desvio da linearidade através da Análise de Variâncias (ANOVA).

4.3.3.2. Limite de Detecção e de Quantificação

Foram preparadas e analisadas 10 (dez) replicatas independentes do branco analítico, produzido com água Tipo I simulando a concentração ácida final da digestão. Para cada analito, a concentração das amostras em branco foi determinada e o desvio padrão das replicatas foi estimado. O valor do LD foi estimado pela Equação 4.1, mostrada na seção 4.3.2.2. Da mesma forma, o valor do LQ foi estimado de acordo com a Equação 4.2 (seção 4.3.2.2) a partir dos resultados de concentração das amostras brancas preparadas.

A confirmação do LQ foi realizada no primeiro nível de concentração da curva de calibração correspondente para cada elemento. Os resultados de confirmação do LQ foram avaliados em termos de precisão, através do desvio padrão calculado e em termos de exatidão, por meio do percentual de recuperação atingido.

4.3.3.3. Repetibilidade e Precisão Intermediária

Os ensaios de repetibilidade foram conduzidos com o preparo e a análise de 6 (seis) replicatas independentes de brancos fortificados com material de referência de terras raras em três níveis de concentração, para cada uma das duas curvas de calibração. As soluções intermediárias SI.3 e SI.4 foram utilizadas no preparo das amostras. O preparo das soluções foi feito em meio ácido, simulando a concentração obtida a partir da digestão. As grandezas avaliadas foram os coeficientes de variação dos ensaios (CV), tanto para a repetibilidade, quanto para a precisão intermediária. A Tabela 11 mostra os níveis de concentração avaliados para a estimar a precisão no método de sedimentos.

Tabela 11: Condições para a realização dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária na validação do método de sedimentos.

	Nível de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Curva de Calibração 1	0,1
	2,0
	5,0
Curva de Calibração 2	5,0
	100,0
	250,0

4.3.3.4. Tendência e Recuperação

O delineamento experimental para a avaliação da tendência e do desempenho da exatidão do método foi realizada por meio de ensaios de recuperação analítica de brancos

fortificados com material de referência. Foram preparadas e analisadas seis replicatas independentes com adição em três níveis de concentração dentro da faixa linear de trabalho. A recuperação percentual medida foi calculada e o critério de aceitação foi definido de acordo com o guia de orientação do INMETRO (INMETRO, 2020). As recuperações foram investigadas nos níveis de concentração mostrados na Tabela 11 para cada curva de calibração.

O material de referência de sedimento marinho, PACS-2, foi submetido ao procedimento de digestão descrito no item 4.2.3 para avaliar o desempenho da decomposição da amostra. A digestão da amostra foi realizada em triplicata, e, posteriormente, as amostras foram analisadas por ICP-MS. O MRC PACS-2 é uma amostra produzida e certificada pelo Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, que não possui valores certificados para os ETR. Em virtude disso, os resultados reportados nesta dissertação foram comparados aos valores encontrados na literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação e seleção do Padrão Interno (PI)

O uso da padronização interna para a calibração instrumental e as determinações nas amostras auxiliam na correção de desvios e na obtenção de resultados exatos e precisos. Características como estabilidade química e resposta semelhante aos dos analitos alvo são essenciais para o elemento ser aplicado como padrão interno em análises por ICP-MS (VANHAECKE et al., 1992). Além disso, os isótopos usados como PI não podem sofrer interferências espectrais, seja nas amostras ou nas soluções de calibração.

Com o intuito de avaliar as respostas de alguns elementos normalmente utilizados como padrões internos, três curvas de calibração, aplicadas a validação do método de água superficial, foram preparadas e analisadas: uma curva multielementar (C-M), sem a presença dos ETR, outra curva somente com MRC de ETR (C-ETR) e a terceira curva com ambas as soluções (C-ETR+M). A curva multielementar foi avaliada a fim de simular aplicações em que os ETR são determinados simultaneamente com outros analitos monitorados em amostras ambientais e, portanto, que também podem influenciar no sinal do PI. As respostas dos elementos foram avaliadas em termos de recuperação percentual, sempre em relação ao branco de cada curva de calibração (P0). Assim, os sinais analíticos dos elementos Ga, Ge, Rh e Ir obtidos no primeiro nível da curva de calibração, foram interpretados como 100% do sinal, em termos relativos. A concentração dos elementos usados como PI neste estudo foi de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os sinais analíticos em Contagens por Segundo (CPS) de dois isótopos de gálio (^{69}Ga e ^{71}Ga), três isótopos de Ge (^{72}Ge , ^{73}Ge e ^{74}Ge), além de ^{103}Rh e ^{193}Ir (Figura 4). Avaliando-se as respostas dos elementos é possível concluir que os isótopos de Ga e Ge foram influenciados por interferências espectrais. Os isótopos de gálio sofreram aumento significativo de sinal nas curvas de calibração em que o padrão multielementar estava presente (Figura 4 A e B), com recuperações de 270% no ponto de calibração de maior concentração ($42,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Entretanto, as recuperações mantiveram-se em torno de 100% na curva em que continha somente MRC de ETR. Provavelmente, a principal interferência associada ao aumento do sinal de $^{69}\text{Ga}^+$ está relacionada com íons de $^{138}\text{Ba}^{2+}$, com m/z igual a 69, presente na solução multielementar. A hipótese é sustentada pelo baixo valor de potencial da segunda energia de ionização do elemento (10 eV), o que aumenta substancialmente a eficiência de formação de dupla carga do elemento bário (NURUBEILI, 2018).

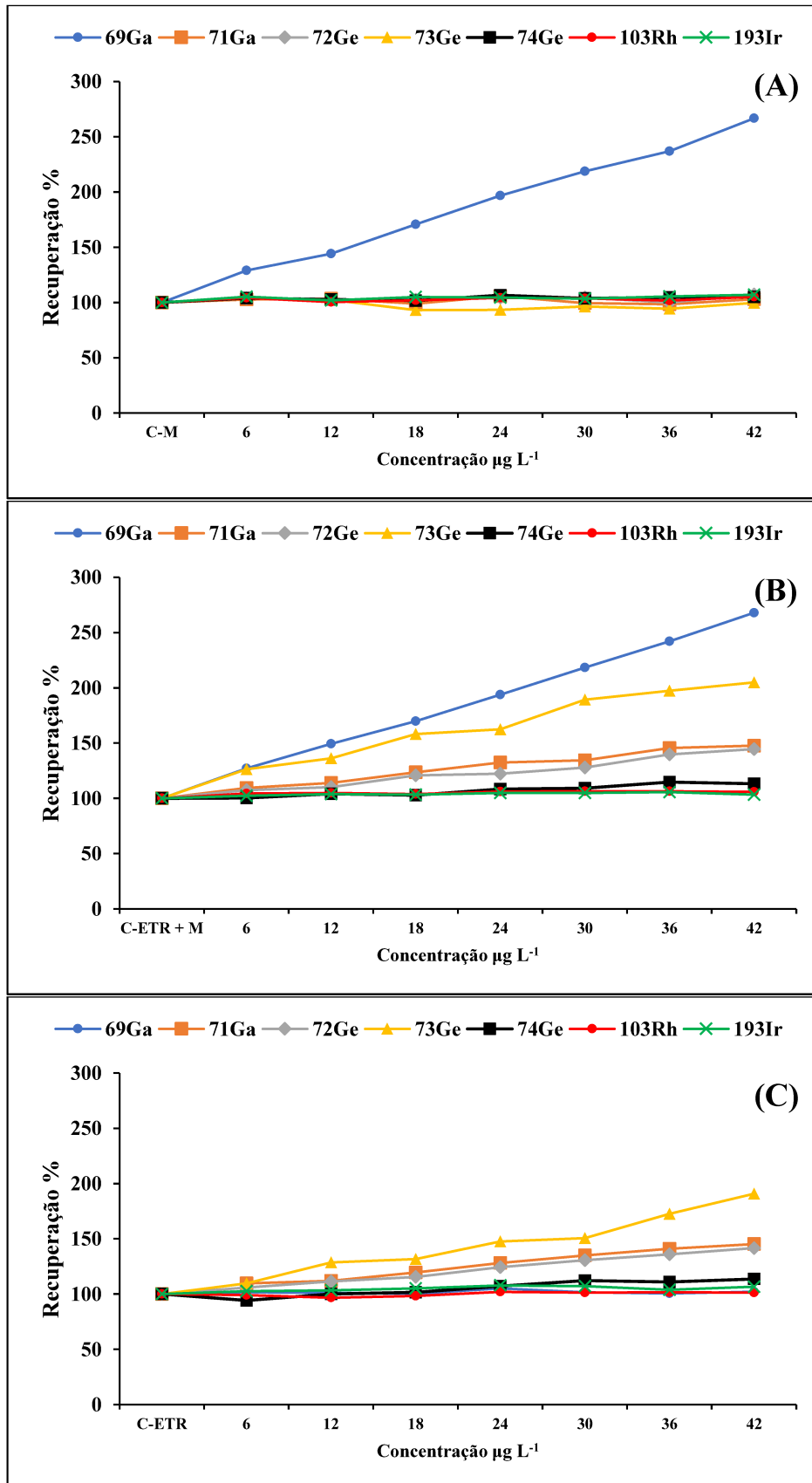


Figura 4: Gráfico de estabilidade do PI em três diferentes curvas de calibração. (A) C-M – curva multielementar; (B) C-ETR – curva de terras raras; (C) C-ETR+M – curva de terras raras em conjunto com a curva multielementar.

O sinal do segundo isótopo de gálio ($^{71}\text{Ga}^+$), por outro lado, sofre interferência nas soluções com a presença do padrão de ETR (Figura 4 B e C), mostrando comportamento adequado nas soluções de calibração multielementar. O fato sugere que as interferências na razão $m/z = 71$ estão relacionadas com a presença dos terras raras. De fato, os elementos cério e neodímio apresentam isótopos com massa 142 u.m.a., com 11% de abundância relativa para o Ce e 27% de abundância para o Nd (COURSEY et al., 2015), e podem ser responsáveis pelo aumento do sinal nas configurações de dupla carga, como $^{142}\text{Ce}^{2+}$ e $^{142}\text{Nd}^{2+}$. Conforme citado por Taylor, os ETR são um grupo de elementos propensos a formarem espécies duplamente carregadas no plasma por possuírem potencial de ionização suficientemente baixos (TAYLOR, 2001). Exemplos desses efeitos são encontrados na literatura. Interferências na determinação de ^{75}As e ^{78}Se , causadas por formação de dupla carga de isótopos de ETR como $^{150}\text{Nd}^{2+}$, $^{150}\text{Sm}^{2+}$ e $^{156}\text{Gd}^{2+}$ são conhecidas e foram investigadas, incluindo estratégias para corrigir a sobreposição dos sinais (JACKSON; LIBA; NELSON, 2015; MACHADO et al., 2016).

O elemento germânio também é afetado por sobreposições espectrais de dupla carga causadas pelos ETR. Na curva de calibração constituída apenas com o padrão multielementar, as recuperações relativas ao branco de calibração oscilaram entre 94 e 107%, evidenciando um comportamento estável. Contudo, com a presença do MRC de ETR nas curvas de calibração “C-ETR” e “C-ETR+M” (Figuras 4 B e C), houve um aumento das contagens para os isótopos de Ge. O sinal de $m/z = 72$ sofre interferência dos produtos de dupla carga de $^{144}\text{Nd}^{2+}$ e $^{144}\text{Sm}^{2+}$. Especialmente o isótopo de Nd tem maior contribuição devido a abundância relativamente grande (23%) frente ao isótopo de Sm, com 3% de abundância relativa (COURSEY et al., 2015). O isótopo, também de neodímio, com $m/z = 73$ ($^{146}\text{Nd}^{2+}$) é responsável pelo acréscimo de sinal visualizado para o ^{73}Ge . A recuperação de mais de 190% em relação ao branco de calibração é função da maior abundância do neodímio, na faixa dos 17% de ocorrência (COURSEY et al., 2015). O isótopo de ^{74}Ge sofre influência menos significativa, com valores de recuperação de 113% no nível de maior concentração ($42,0 \mu\text{g L}^{-1}$), com interferências de $^{148}\text{Nd}^{2+}$ e $^{148}\text{Sm}^{2+}$. A ocorrência de interferências de dupla carga provocados por terras raras, especialmente os isótopos de Nd, é objeto de discussão recorrente na literatura (JACKSON; LIBA; NELSON, 2015; LOMAX-VOGT; LIU; OLESIK, 2021; NURUBEILI, 2018; SUGIYAMA, 2021).

Para os isótopos de ródio e irídio não foi identificado nenhuma interferência espectral e os sinais destes elementos mantiveram-se estáveis, com recuperações satisfatórias, como mostrado na Figura 5.

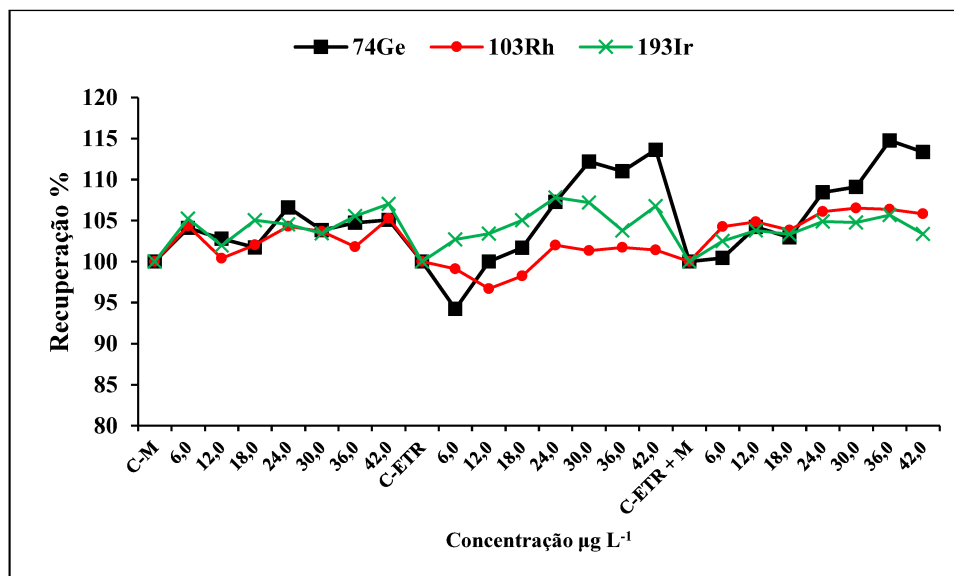


Figura 5: Gráfico de estabilidade do PI para os três isótopos mais estáveis a serem testados (^{74}Ge , ^{103}Rh e ^{193}Ir).

As recuperações em relação ao branco de calibração oscilaram em aproximadamente 10%, com maiores variações observadas para Ge e respostas mais estáveis para Rh e Ir. Os elementos ródio e irídio são comumente empregados como padrões internos na determinação de ETR por ICP-MS (VERPLANCK et al., 2001; ZEREEN; YILMAZ; ARSLAN, 2013). Devido à resposta e estabilidade satisfatória, e, por possuir massa atômica semelhante à maioria dos isótopos de ETR validados neste estudo, todas as determinações que seguem neste trabalho utilizaram ^{193}Ir como padrão interno.

5.2. Validação do método de água superficial

5.2.1. Linearidade

Para a realização dos testes de linearidade da curva foram obtidos os sinais analíticos de todos os ETR em cada nível de concentração de interesse na curva de calibração. Os ensaios foram realizados em triplicatas independentes a fim de garantir um número adequado de observações para as estimativas estatísticas (INMETRO, 2020). Todas as soluções foram preparadas utilizando a solução intermediária SI.1, $250 \mu\text{g L}^{-1}$, de um MRC de ETR. Antes do delineamento experimental, os critérios de aceitabilidade da curva foram estabelecidos e são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Critérios de aceitação para a avaliação da linearidade.

Parâmetro Avaliado	Critério de Aceitação	
Teste dos Resíduos Padronizados Jacknife	$J_i < J_{cri} \alpha = 0,05$	
Homoscedasticidade	$C_{calc} < C_{cri} \alpha = 0,05$	
Coefficiente de Determinação (R^2)	$R^2 \geq 0,9950$	
ANOVA Regressão	$H_0 =$ Regressão não é significativa $H_a =$ Regressão é significativa	H_0 é rejeitada quando: $F_{calc} > F_{cri}$ $\alpha = 0,05$
ANOVA Desvio da Linearidade	$H_0 =$ Não há falta de ajuste do modelo $H_a =$ Existe falta de ajuste do modelo	H_0 é aceita quando: $F_{calc} < F_{cri}$ $\alpha = 0,05$

Para uma abordagem robusta e seguindo as orientações do INMETRO, um modelo para ajustar a maioria dos dados foi aplicado pelo MMQO, calculando-se desvios das observações em relação ao modelo. Ao mesmo tempo, o teste de Jacknife para resíduos padronizados foi aplicado a fim de detectar valores extremos a um nível de confiança de 95%. A cada remoção de um valor extremo, o cálculo de J_i era novamente processado para todos os pontos, até que novos valores discrepantes não fossem mais observados. Entretanto, a fim de que não fosse perdida a variabilidade inerente das respostas (erro puro), um máximo de 22% do total de medidas (5 observações) puderam ser removidas dos dados como *outliers* (SOUZA, 2007), de modo que apenas uma replicata em cada nível de concentração fosse retirada. De maneira geral, todos os analitos avaliados mantiveram o número de valores extremos removidos dentro do limite recomendado na literatura. A Figura 6 apresenta o número de observações discrepantes que foram removidas para cada um dos analitos. Observa-se que os ETR leves foram mais propensos a apresentarem uma quantidade maior de *outliers* quando comparados aos ETR pesados.

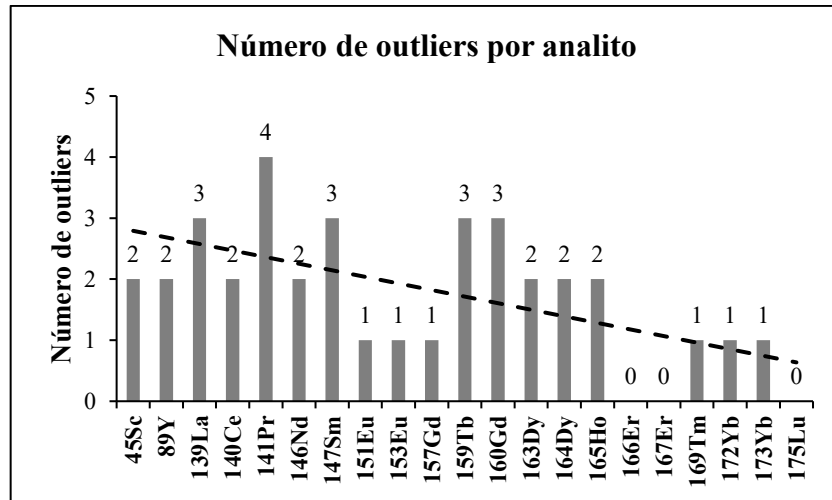


Figura 6: Número de valores extremos detectados pelo teste de resíduos Jackknife por isótopo de analito para o método de água superficial.

Os dois isótopos do elemento érbio (^{166}Er e ^{167}Er), além do isótopo de lutécio (^{175}Lu) não apresentaram valores discrepantes. Além disso, a maioria dos valores foram removidos dos mesmos pontos da curva de calibração para os diferentes isótopos testados. Uma maior ocorrência de resultados extremos foi observada nos pontos da curva de calibração cuja concentração era mais alta, como ilustrado na Figura 7.

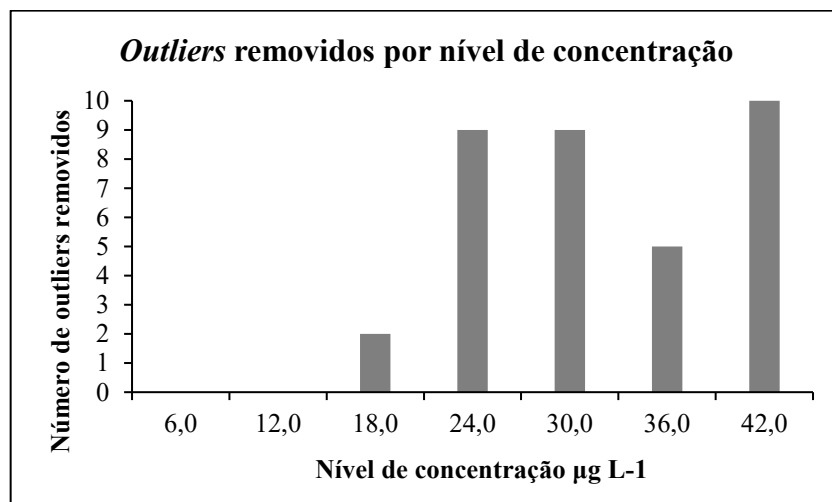


Figura 7: Ocorrência de valores extremos por nível de concentração para o método de água superficial.

A representação gráfica dos resíduos pode auxiliar na identificação qualitativa de valores anômalos além de acusar a presença de tendências e desvios do modelo. Por isso, Souza e Junqueira (2005) recomendam a inspeção visual dos resíduos da regressão como uma das etapas da avaliação da linearidade (DE SOUZA; JUNQUEIRA, 2005). O conjunto de gráficos dos resíduos traçado para alguns isótopos de ETR são apresentados na Figura 8. Os mesmos gráficos, traçados para todos os isótopos estão dispostos no Apêndice A. Conforme observado,

todos os isótopos apresentam distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, não exibindo nenhuma tendência em função da concentração e indicando um ajuste satisfatório e homogeneidade aparente.

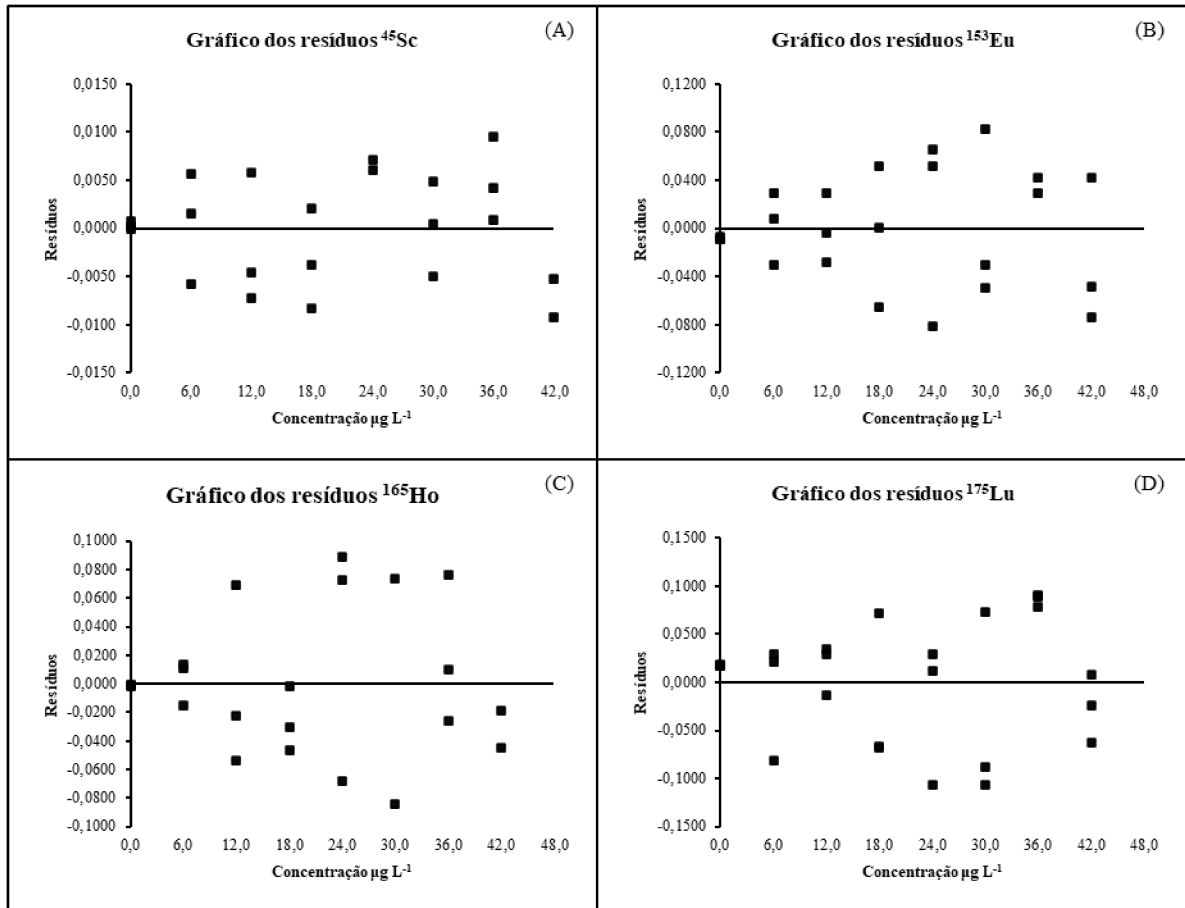


Figura 8: Exemplos de gráficos de resíduos traçados para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de água superficial. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.

A homogeneidade das variâncias foi confirmada estatisticamente através do teste de Cochran para avaliação da homoscedasticidade. A tentativa do teste prevê verificar se existe diferença significativa entre as variâncias dos resíduos calculada dentro de cada nível de concentração. Os resultados do teste de Cochran são apresentados na Figura 9.

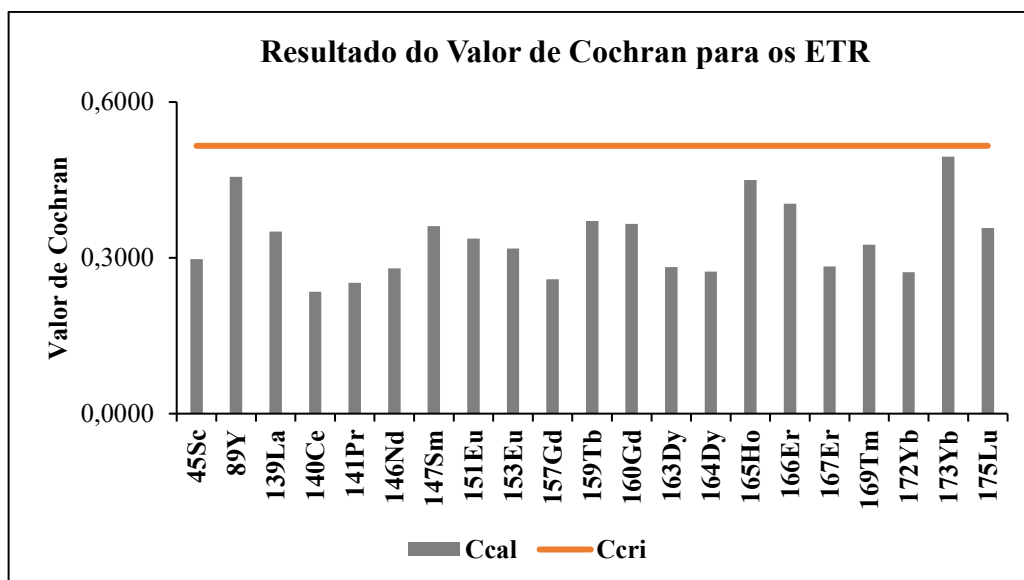


Figura 9: Resultado do teste de Cochran para avaliação da homoscedasticidade para o método de água superficial.

Apesar da maior ocorrência de *outliers* nos maiores níveis de concentração, as variâncias dos resíduos são semelhantes e sem dependência do valor de concentração observado, conforme confirmado pelo teste de Cochran.

Após a remoção dos valores discrepantes e verificada a homoscedasticidade dos resíduos a regressão linear pôde ser ajustada aos pontos de concentração através do MMQO. A Tabela 13 resume os parâmetros da curva de calibração avaliados na linearidade. Além disso, alguns exemplos das curvas de calibração ajustadas são mostrados na Figura 10. As curvas de todos os isótopos validados neste trabalho são mostradas no Apêndice A.

Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios, com todos os analitos atendendo ao critério de aceitabilidade de correlação evidenciado pelo coeficiente de determinação superior a 0,9990, valores coerentes com métodos utilizados na determinação de ETR em águas naturais (WYSOCKA, 2021). Diversos autores atribuem o valor de R^2 maiores que 0,999 como um sinônimo da linearidade inerente dos dados (BRUCE; MINKKINEN; RIEKKOLA, 1998; GREEN, 1996). Entretanto, esta conclusão se baseia em uma premissa que nem sempre é verdadeira. Dados com correlação linear de fato apresentarão um coeficiente de determinação próximo de um. Entretanto, se os dados possuem correlação de ordem maior (quadrática, por exemplo) o valor do coeficiente de determinação também será próximo da unidade, mas estará longe de um bom ajuste linear. Por isso, existe a necessidade de outras estratégias que confirmem o bom ajuste do modelo (DE SOUZA; JUNQUEIRA, 2005; SOUZA, 2007).

Tabela 13: Principais parâmetros da regressão linear aplicada aos isótopos investigados no método de água superficial.

Isótopo	Equação do modelo	Coefficiente de Determinação (R²)
⁴⁵ Sc	$y = 0,0162x + 0,0009$	0,9994
⁸⁹ Y	$y = 0,0917x + 0,0069$	0,9993
¹³⁹ La	$y = 0,1797x + 0,0169$	0,9996
¹⁴⁰ Ce	$y = 0,2133x + 0,0262$	0,9997
¹⁴¹ Pr	$y = 0,2009x + 0,0014$	0,9997
¹⁴⁶ Nd	$y = 0,0406x + 0,0084$	0,9996
¹⁴⁷ Sm	$y = 0,0351x + 0,0074$	0,9994
¹⁵¹ Eu	$y = 0,1158x - 0,0016$	0,9992
¹⁵³ Eu	$y = 0,1318x - 0,0071$	0,9994
¹⁵⁷ Gd	$y = 0,0503x - 0,0028$	0,9990
¹⁵⁹ Tb	$y = 0,3105x - 0,0392$	0,9997
¹⁶⁰ Gd	$y = 0,0803x - 0,0004$	0,9998
¹⁶³ Dy	$y = 0,0735x + 0,0002$	0,9995
¹⁶⁴ Dy	$y = 0,0826x - 0,0060$	0,9997
¹⁶⁵ Ho	$y = 0,2879x + 0,0017$	0,9998
¹⁶⁶ Er	$y = 0,1005x + 0,0120$	0,9994
¹⁶⁷ Er	$y = 0,0688x + 0,0033$	0,9993
¹⁶⁹ Tm	$y = 0,3042x - 0,0383$	0,9994
¹⁷² Yb	$y = 0,0691x + 0,0006$	0,9998
¹⁷³ Yb	$y = 0,0493x + 0,0051$	0,9997
¹⁷⁵ Lu	$y = 0,2106x + 0,0194$	0,9996

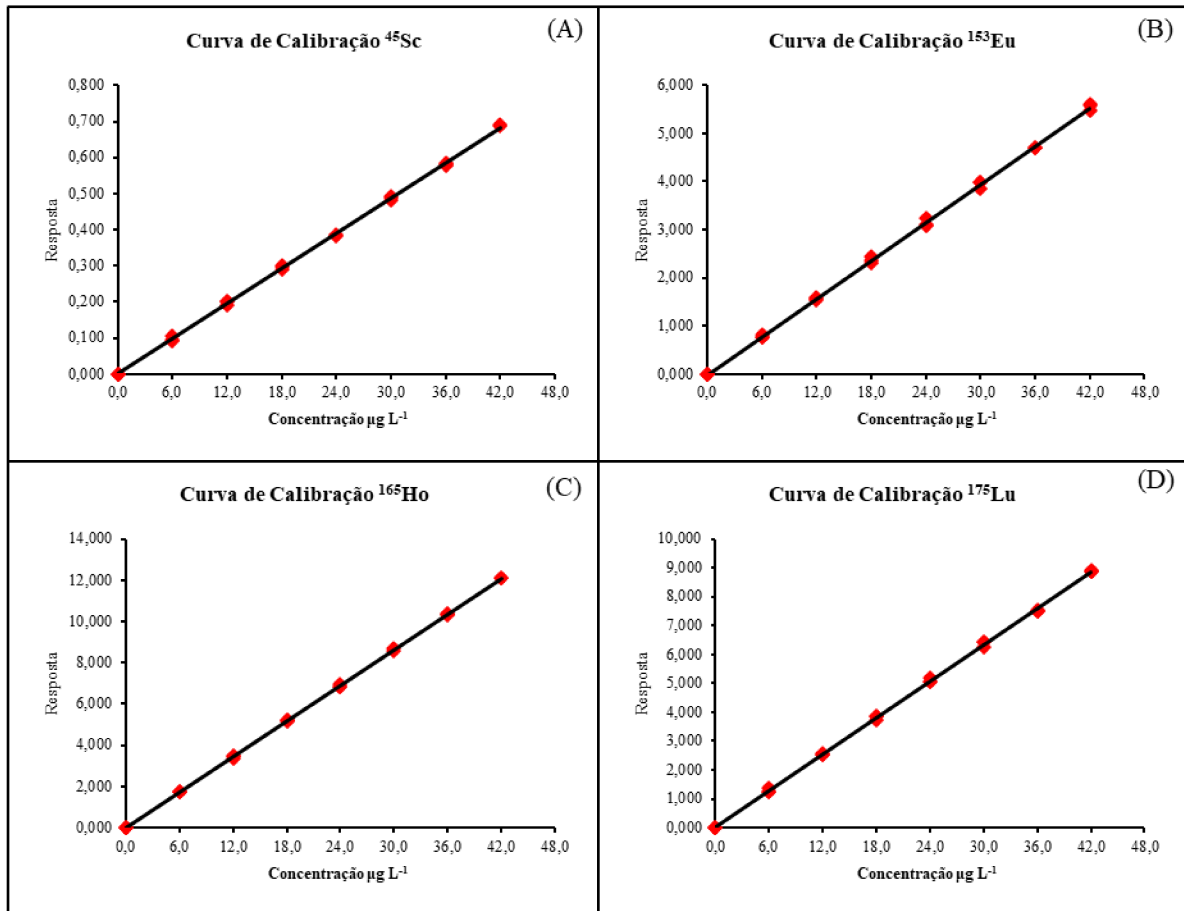


Figura 10: Exemplos de curvas de calibração traçadas para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de água superficial. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.

A análise de variâncias é uma ferramenta útil para a avaliação do ajuste linear, juntamente com os resultados de correlação. Os resultados dos ensaios da linearidade foram submetidos ao teste ANOVA, tanto para verificar a significância da regressão linear, quanto a adequação do ajuste do modelo aos dados experimentais. Na Tabela 14 estão dispostos os principais resultados dos cálculos da ANOVA.

Tabela 14: Resultados da ANOVA aplicada à significância da regressão e ao desvio da linearidade para o método de água superficial.

Analito	n	ANOVA			
		Significância da Regressão		Desvio da Linearidade	
		F _{calc}	F _{cri} $\alpha = 0,05$	F _{calc}	F _{cri} $\alpha = 0,05$
⁴⁵ Sc	22	$3,44 \times 10^4$	4,35	2,76	2,96
⁸⁹ Y	22	$3,02 \times 10^4$	4,35	2,46	2,96
¹³⁹ La	21	$5,14 \times 10^4$	4,38	2,90	2,96
¹⁴⁰ Ce	22	$6,01 \times 10^4$	4,35	2,23	2,96
¹⁴¹ Pr	20	$6,63 \times 10^4$	4,41	3,01	3,18
¹⁴⁶ Nd	22	$4,45 \times 10^4$	4,35	2,28	2,96
¹⁴⁷ Sm	21	$3,30 \times 10^4$	4,38	1,85	2,96
¹⁵¹ Eu	23	$2,76 \times 10^4$	4,32	1,54	2,90
¹⁵³ Eu	23	$3,35 \times 10^4$	4,32	0,35	2,90
¹⁵⁷ Gd	23	$2,20 \times 10^4$	4,32	0,56	2,90
¹⁵⁹ Tb	21	$5,43 \times 10^4$	4,38	1,01	2,96
¹⁶⁰ Gd	21	$9,65 \times 10^4$	4,38	0,96	2,96
¹⁶³ Dy	22	$3,66 \times 10^4$	4,35	2,05	2,96
¹⁶⁴ Dy	22	$7,72 \times 10^5$	4,35	0,34	2,96
¹⁶⁵ Ho	22	$1,29 \times 10^4$	4,35	0,53	2,96
¹⁶⁶ Er	24	$3,46 \times 10^4$	4,30	1,48	2,74
¹⁶⁷ Er	24	$2,82 \times 10^4$	4,30	1,36	2,74
¹⁶⁹ Tm	23	$3,64 \times 10^4$	4,32	0,48	2,90
¹⁷² Yb	23	$1,28 \times 10^5$	4,32	1,12	2,90
¹⁷³ Yb	23	$6,48 \times 10^4$	4,32	1,75	2,90
¹⁷⁵ Lu	24	$4,99 \times 10^4$	4,30	1,66	2,74

A significância da regressão foi confirmada pela análise de variância para todos os isótopos estudados. O valor do F calculado se manteve superior ao valor crítico em cerca de quatro ou mais ordens de grandeza.

A realização de ensaios em triplicatas permite o cálculo da estimativa do erro aleatório, inerente às medidas, e a falta de ajuste do modelo aplicado às observações. A falta de ajuste da regressão linear é calculada comparando-se, através do teste F, a média quadrática residual proveniente dos desvios da previsão do modelo e a média quadrática residual atribuída às observações, ou seja, sem relação com o modelo aplicado. Dessa forma, obtém-se um critério quantitativo para julgar se o modelo linear é uma boa representação dos dados experimentais. Conforme mostrado na Figura 11 todos os valores de F calculados foram menores que o valor crítico tabelado. A hipótese nula testada é a de que as médias quadráticas comparadas não se diferem estatisticamente a um nível de confiança de 95%, e por isso o desvio da linearidade é comparável ao erro aleatório inerente às observações experimentais. Portanto, a hipótese nula é aceita e é possível concluir que a curva de calibração testada segue uma distribuição linear.

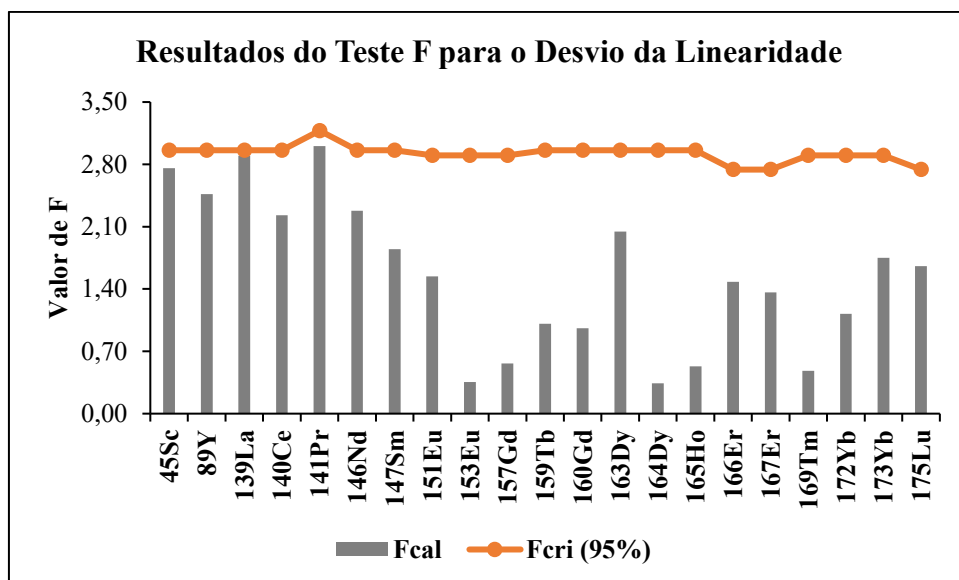


Figura 11: Resultado do teste F testados a um nível de confiança de 95% aplicado à avaliação do desvio da linearidade para o método de água superficial.

A análise conjunta da distribuição aleatória dos resíduos, da boa correlação atestada pelo coeficiente de determinação e dos resultados de significância e ajuste linear adequado permitem confirmar a resposta linear dos terras raras na faixa de concentração pesquisada ($6 - 42 \mu\text{g L}^{-1}$).

5.2.2. Limites de Detecção e de Quantificação

Os limites de detecção e quantificação são uma das principais figuras de mérito a serem avaliadas em um ensaio de validação. Os valores definem, respectivamente, qual o menor nível de concentração que os analitos podem ser detectados e a menor quantidade que pode ser quantificada respeitando critérios de precisão e exatidão aceitáveis. Os mesmos parâmetros de aceitabilidade adotados para a precisão e exatidão foram aplicadas às recuperações do LQ.

Inicialmente os limites foram estimados através da média e do desvio padrão da concentração de dez brancos analíticos, calculados pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente. Com exceção dos isótopos de ^{159}Tb , ^{164}Dy e ^{169}Tm todos os valores calculados foram inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, tanto para o LD quanto para o LQ, com os valores de LD invariavelmente menores. Os valores calculados a partir dos brancos encontram-se relativamente superiores a alguns valores reportados na literatura. Halicz e colaboradores (1999), avaliando a determinação de ETR em águas naturais publicaram limites de detecção inferiores a $0,0001 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto os cálculos foram realizados através da análise de solução de HNO_3 purificado e diluído, auxiliando a obtenção de sinais extremamente baixos para os brancos (HALICZ; SEGAL; YOFFE, 1999). Além disso, os limites do método são substancialmente reduzidos pela etapa de pré-concentração aplicada. Com as exceções de ^{159}Tb , ^{164}Dy e ^{169}Tm os valores de LD analíticos

calculados nesta dissertação encontram-se em média na ordem de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Considerando todas as etapas de preparo, o valor de LD do método encontrasse em média em $0,055 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses resultados são semelhantes aos publicados por Karadas et al. (2011), em seu trabalho de validação de um método para a quantificação de ETR em águas naturais (KARADAS; KARA; FISHER, 2011). Valores próximos também foram encontrados por Zereen e colaboradores (2013), com LD's entre $0,06$ a $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (ZEREEN; YILMAZ; ARSLAN, 2013) e estão coerentes com resultados obtidos por métodos que não incluem separação ou pré-concentração (BALARAM, 1996; VERPLANCK et al., 2001). No entanto, para a maioria dos trabalhos reportados na literatura a confirmação do LQ não é realizada, deixando uma lacuna significativa quanto à avaliação da precisão e exatidão do menor nível de quantificação.

Segundo os guias de validação de métodos (EURACHEM, 2014; INMETRO, 2020), o LQ deve ser testado no nível de concentração alvo a fim de garantir resultados precisos e verdadeiros. O primeiro nível de concentração testado foi de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, cerca de dez vezes maior que o valor de LQ calculado através dos brancos. Como o LQ calculado é bem menor do que o primeiro nível da curva de calibração ($6,0 \mu\text{g L}^{-1}$), a precisão e exatidão não seriam satisfatórias, por se tratar de uma região que não é contemplada pela curva de calibração. O resultado das recuperações médias de um total de dez observações é mostrado na Figura 12.

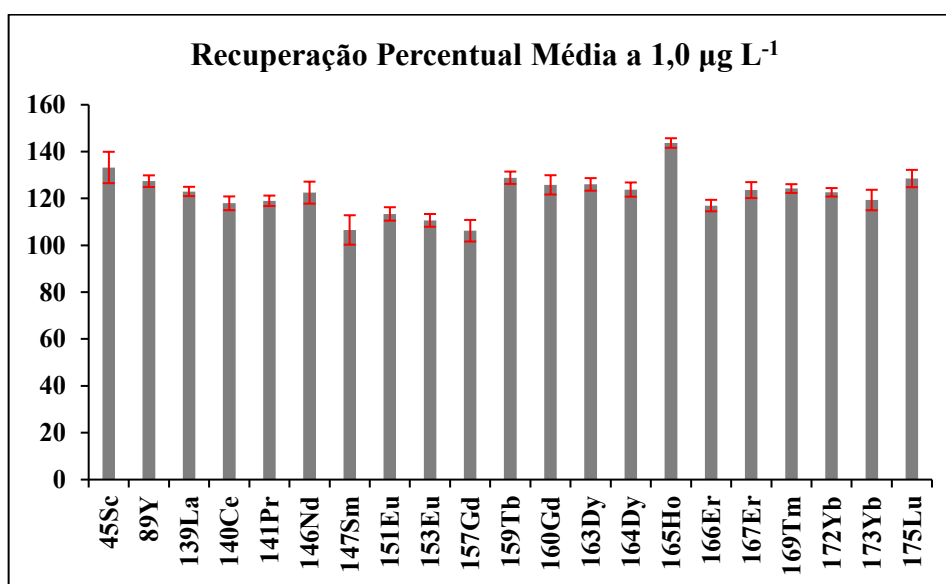


Figura 12: Recuperação média percentual dos ensaios de confirmação do LQ para o método de água superficial a um nível de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Apesar dos resultados apresentarem boa precisão, com desvios em torno de 3,0% ($n=10$), a exatidão da quantificação é seriamente prejudicada no nível de concentração estudado. Sistemáticamente, todos os isótopos de ETR apresentaram recuperações médias

acima de 110%, com a maioria dos elementos expondo respostas acima dos 120%. Cabe ressaltar que o guia orientativo do INMETRO recomenda diferentes faixas percentuais de recuperação analítica para cada nível de concentração estudada, como mostrado na Tabela 7 (página 42). Portanto, para a faixa de trabalho avaliada neste trabalho, uma média dentro de 80 a 110% de recuperação é necessária para considerar níveis aceitáveis de precisão do LQ.

Com o objetivo de obter resultados dentro dos critérios estabelecidos e, paralelamente, limites analíticos aceitáveis, um nível de concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foi testado. A Figura 13 resume os resultados obtidos. Todos os elementos avaliados apresentaram desvios menores para o nível de concentração testado quando comparado com os resultados obtidos à $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando maior precisão. Além disso as recuperações médias encontradas foram significativamente melhores, com valores entre 82 a 105%. O nível de concentração do LQ analítico de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ representa, para o método, um valor real de $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando todas as etapas do preparo.

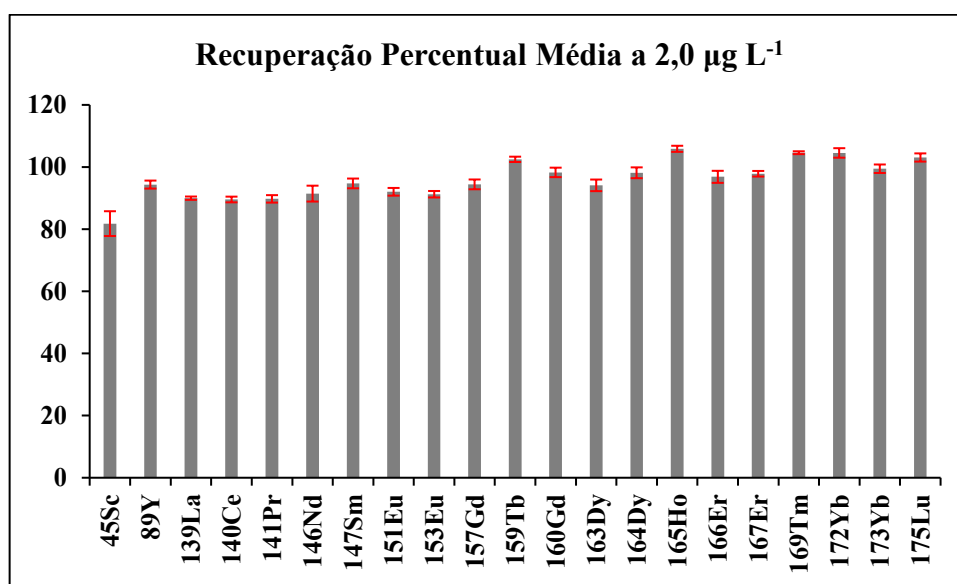


Figura 13: Recuperação percentual média dos ensaios de confirmação do LQ para o método de água superficial a um nível de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os limites do método foram, em última análise, determinados e testados quanto a sua precisão e veracidade. Cabe ressaltar que a inclusão da etapa de digestão ácida assistida por micro-ondas permite concluir que o preparo de amostras não influenciou no erro relacionado a recuperação dos analitos testados, mesmo nos menores níveis de concentração do método.

Com a definição dos LQ para todos os analitos, é obtida a faixa de trabalho, que corresponde a faixa entre a menor e a maior concentração dos analitos em que são obtidos resultados precisos e exatos. Para todos os terras raras, a faixa de trabalho analítico corresponde

a $2,0 - 42 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o método, a faixa de trabalho considerada corresponde a $5,5 - 116,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.2.3. Repetibilidade e Precisão Intermediária

A precisão do método para a determinação de ETR em água superficial foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária. O guia de validação do INMETRO (INMETRO, 2020) sugere a avaliação do coeficiente de variação (CV) de uma série de respostas como uma forma de estimar a precisão do método. A determinação dos analitos foi realizada em brancos fortificados com material de referência de ETR, incluindo no preparo a etapa de digestão ácida assistida por micro-ondas a fim de avaliar a contribuição da digestão nos desvios da precisão. As fortificações ocorreram em três níveis de concentração da faixa de trabalho, sendo os valores $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e $36,0 \mu\text{g L}^{-1}$, contando com seis replicatas em cada nível.

Sob uma análise geral, todos os isótopos dos ETR pesquisados apresentaram CV (%) menores do que 2,5% para os três níveis de concentração avaliados. Os valores obtidos se encontram consideravelmente menores do que o critério de aceitação sugeridos pela AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) e indicados no guia orientativo do INMETRO, correspondendo a um CV de 15% para unidade de concentração avaliada neste trabalho. A Figura 14 ilustra a distribuição dos valores obtidos para os elementos nos três níveis de concentração nos ensaios de repetibilidade.

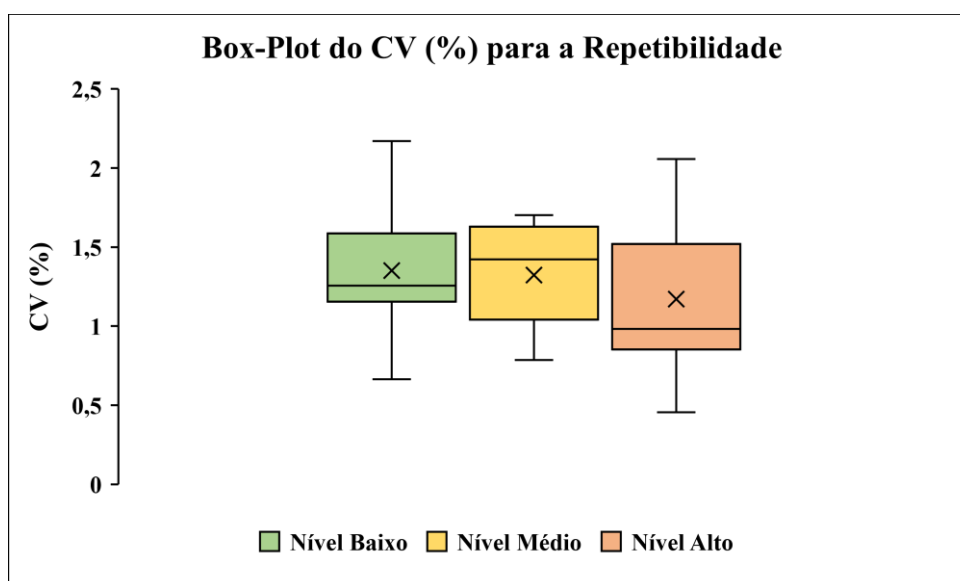


Figura 14: Distribuição Box Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de repetibilidade do método de água superficial.

A média do CV foi menor para o nível de concentração mais alto. Do ponto de vista instrumental, o nível de concentração maior representa o maior sinal analítico, e, portanto, maior sensibilidade, o que pode explicar os desvios menores em relação a diferentes observações. Os valores do coeficiente de variação oscilaram de 0,45 a 2,17%, sugerindo boa precisão do método de determinação e pouca influência da etapa de digestão na variação das observações.

A verificação da precisão intermediária foi realizada pela análise e comparação de dois conjuntos de soluções preparadas em dias distintos. Um total de doze brancos fortificados em três níveis de concentração, foram analisados e a distribuição dos resultados é apresentada na Figura 15. Para reduzir o número de experimentos realizados, as mesmas observações utilizadas para o teste de repetibilidade foram avaliadas em conjunto com o segundo grupo de soluções fortificadas com material de referência, preparados em dias diferentes e por um segundo analista. O procedimento seguido é o sugerido por guias orientativos de seleção e validação de métodos, inclusive o guia do INMETRO (EURACHEM, 2014; INMETRO, 2020).

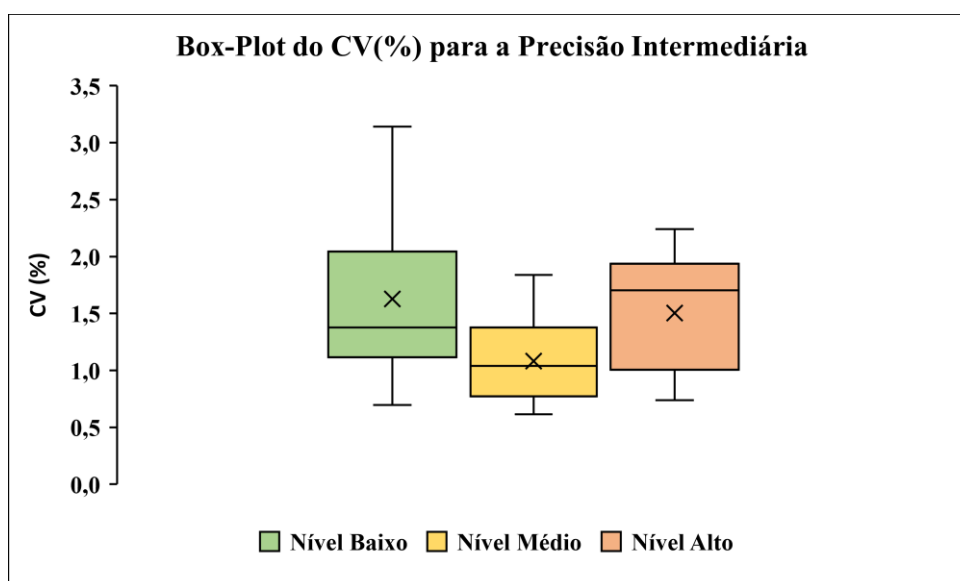


Figura 15: Distribuição Box Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de precisão intermediária do método de água superficial.

Através da Figura 15 é possível observar que uma maior variação do CV foi obtida com a precisão sob maiores condições de variabilidade. Os valores de CV oscilaram de 0,615% para o isótopo de ^{139}La no nível médio de concentração até 3,141% para o isótopo de ^{157}Gd no nível baixo de concentração. Os menores desvios observados ocorreram no nível médio de concentração, região em que se observa maior precisão. Zereen et al. (2013) reportaram valores semelhantes de desvio padrão relativo variando de 0,8% a 5% a um nível intermediário da curva

de calibração (ZEREEN; YILMAZ; ARSLAN, 2013). Outros trabalhos também reportaram desvios semelhantes ou inferiores a 5% para os ETR (HALICZ; SEGAL; YOFFE, 1999).

Para verificar se existem diferenças significativas entre os ensaios realizados sob condições de maior variabilidade, a estatística do teste F foi aplicada com o intuito de comparar as variâncias dos dois conjuntos de dados. Os resultados são resumidos na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados do teste F para comparação das variâncias dos ensaios de precisão intermediária para o método de água superficial.

Analito	F _{cri}	Nível Baixo	Nível Médio	Nível Alto
		6,0 µg L ⁻¹	18,0 µg L ⁻¹	36,0 µg L ⁻¹
		F _{cal}		
⁴⁵ Sc	5,05	2,49	1,33	1,76
⁸⁹ Y	5,05	3,35	2,16	4,01
¹³⁹ La	5,05	1,15	2,98	4,72
¹⁴⁰ Ce	5,05	4,03	3,96	2,79
¹⁴¹ Pr	5,05	2,02	1,94	2,64
¹⁴⁶ Nd	5,05	1,10	1,62	1,81
¹⁴⁷ Sm	5,05	2,25	2,30	3,56
¹⁵¹ Eu	5,05	1,86	1,67	4,16
¹⁵³ Eu	5,05	4,60	2,24	1,07
¹⁵⁷ Gd	5,05	2,16	2,92	1,44
¹⁵⁹ Tb	5,05	2,07	4,68	1,37
¹⁶⁰ Gd	5,05	1,02	1,87	4,79
¹⁶³ Dy	5,05	1,05	1,93	1,15
¹⁶⁴ Dy	5,05	2,96	3,69	1,10
¹⁶⁵ Ho	5,05	1,69	4,77	1,31
¹⁶⁶ Er	5,05	1,46	2,15	1,42
¹⁶⁷ Er	5,05	2,18	1,11	1,44
¹⁶⁹ Tm	5,05	1,09	2,98	1,53
¹⁷² Yb	5,05	1,09	2,46	1,59
¹⁷³ Yb	5,05	4,75	2,59	2,62
¹⁷⁵ Lu	5,05	1,18	1,40	1,04

Para todos os analitos investigados os valores de F calculado para os três níveis de concentração ficaram abaixo do valor crítico, e, portanto, não há evidências que indiquem diferenças nas variâncias dos ensaios realizados sob diferentes condições, sugerindo que o

método apresenta precisão adequada mesmo em situações de maior variabilidade (diferentes dias, diferentes analistas).

Além do coeficiente de variação, um segundo recurso quantitativo para avaliar a precisão em termos de repetibilidade e precisão intermediária foi aplicado. O guia orientativo do INMETRO sugere a aplicação do cálculo e a avaliação do Valor de HORRAT (Horwitz Ratio). O valor é calculado pela razão entre o coeficiente de variação para o isótopo no respectivo nível de calibração e o CV de Horwitz, calculado pela equação 4.3 e dependente do nível de concentração avaliada. Todos os isótopos testados na validação apresentaram valores de HORRAT menores do que 0,1 para os três níveis de concentração avaliados, valor significativamente menor que o considerado aceitável pelo guia do INMETRO (valores $< 2,0$), confirmando a precisão satisfatória do método.

5.2.4. Tendência e Recuperação

A exatidão do método foi avaliada através de ensaios da recuperação analítica. Foram analisados brancos fortificados com MRC de ETR em três níveis de concentração dentro da faixa de trabalho. Os resultados observados, bem como a recuperação percentual das replicatas, são mostrados na Tabela 16.

Todos os isótopos estudados nesta validação apresentaram recuperações analíticas aceitáveis, com valores variando de 95 a 101%, explicitando a excelente exatidão de resposta em relação ao estudo conduzido. As recuperações encontradas são semelhantes aos valores obtidos por outros trabalhos reportados na literatura, mesmo os métodos utilizados incluindo outras etapas analíticas como pré-concentração. Hall et al. (1994), em um estudo de validação para a determinação de ETR em águas naturais, reportaram valores de recuperação variando de 92 a 96% com a análise de replicatas de soluções sintéticas fortificadas (HALL; VAIVE; MCCONNELL, 1995). Wycowitz et al. (2022) também relataram excelentes recuperações para os isótopos de terras raras testados, com a média mantendo-se em $98 \pm 4\%$ (WYSOCKA; KACZOR-KURZAWA; POROWSKI, 2022).

Tabela 16: Recuperação média para os ETR em três níveis de concentração para o método de água superficial.

Analito	Concentração média encontrada			Recuperação média obtida		
	Nível baixo 6,0 µg L ⁻¹	Nível médio 18,0 µg L ⁻¹	Nível alto 36,0 µg L ⁻¹	Nível baixo 6,0 µg L ⁻¹	Nível médio 18,0 µg L ⁻¹	Nível alto 36,0 µg L ⁻¹
⁴⁵ Sc	5,93 ± 0,10	17,8 ± 0,2	36,3 ± 0,6	98,9 ± 1,7	98,7 ± 1,3	100,8 ± 1,7
⁸⁹ Y	5,96 ± 0,10	17,8 ± 0,1	36,0 ± 0,7	99,3 ± 1,8	98,9 ± 0,8	100,0 ± 2,1
¹³⁹ La	5,79 ± 0,07	17,6 ± 0,2	35,9 ± 0,3	96,6 ± 1,2	97,8 ± 1,1	99,7 ± 0,9
¹⁴⁰ Ce	5,93 ± 0,09	18,0 ± 0,3	36,8 ± 0,5	98,9 ± 1,5	100,2 ± 1,5	102,2 ± 1,4
¹⁴¹ Pr	5,97 ± 0,07	17,8 ± 0,3	36,1 ± 0,5	99,6 ± 1,2	98,9 ± 1,7	100,3 ± 1,3
¹⁴⁶ Nd	5,75 ± 0,10	17,6 ± 0,3	36,2 ± 0,5	95,8 ± 1,7	97,8 ± 1,5	100,5 ± 1,5
¹⁴⁷ Sm	5,70 ± 0,08	17,5 ± 0,3	36,0 ± 0,4	95,1 ± 1,4	97,1 ± 1,7	99,9 ± 1,0
¹⁵¹ Eu	5,88 ± 0,06	17,6 ± 0,2	35,8 ± 0,3	98,0 ± 1,0	97,8 ± 0,9	99,5 ± 0,9
¹⁵³ Eu	5,93 ± 0,07	17,6 ± 0,3	35,5 ± 0,3	98,8 ± 1,3	98,0 ± 1,6	98,6 ± 1,0
¹⁵⁷ Gd	5,94 ± 0,13	17,9 ± 0,3	35,8 ± 0,3	99,1 ± 2,2	99,2 ± 1,7	99,5 ± 0,9
¹⁵⁹ Tb	5,92 ± 0,11	17,5 ± 0,3	35,9 ± 0,7	98,6 ± 1,9	97,1 ± 1,7	99,6 ± 1,8
¹⁶⁰ Gd	5,95 ± 0,07	17,8 ± 0,3	36,1 ± 0,2	99,1 ± 1,2	99,0 ± 1,4	100,3 ± 0,6
¹⁶³ Dy	5,92 ± 0,09	17,7 ± 0,2	35,9 ± 0,6	98,7 ± 1,5	98,2 ± 1,1	99,8 ± 1,7
¹⁶⁴ Dy	5,99 ± 0,07	17,9 ± 0,3	36,3 ± 0,4	99,8 ± 1,2	99,7 ± 1,5	100,7 ± 1,2
¹⁶⁵ Ho	5,96 ± 0,06	17,8 ± 0,3	36,1 ± 0,5	99,4 ± 1,0	99,0 ± 1,6	100,3 ± 1,5
¹⁶⁶ Er	5,87 ± 0,06	18,0 ± 0,2	36,1 ± 0,3	97,8 ± 1,1	99,9 ± 1,2	100,3 ± 0,9
¹⁶⁷ Er	5,87 ± 0,08	18,0 ± 0,2	36,2 ± 0,3	97,8 ± 1,3	99,8 ± 1,0	100,5 ± 0,9
¹⁶⁹ Tm	5,95 ± 0,04	17,6 ± 0,3	36,0 ± 0,6	99,2 ± 0,7	98,0 ± 1,4	100,0 ± 1,5
¹⁷² Yb	5,88 ± 0,07	18,0 ± 0,2	36,4 ± 0,3	98,0 ± 1,2	100,0 ± 1,0	101,2 ± 0,7
¹⁷³ Yb	5,92 ± 0,07	18,1 ± 0,2	36,3 ± 0,2	98,7 ± 1,2	100,5 ± 1,0	100,9 ± 0,5
¹⁷⁵ Lu	5,90 ± 0,08	18,0 ± 0,2	36,1 ± 0,3	98,4 ± 1,3	99,8 ± 1,1	100,3 ± 0,8

A avaliação da presença de tendências no método normalmente é realizada pela análise de Materiais de Referência Certificados na matriz de estudo. Entretanto, como não há disponibilidade do material, a avaliação criteriosa dos ensaios de recuperação pode servir como uma maneira de detectar a presença de viés. As recuperações e os desvios apresentam, de maneira geral, semelhanças, independentemente do nível de concentração observado dentro da curva de calibração, não sendo identificada a presença de tendências.

O método de água superficial buscou priorizar a determinação dos ETR utilizando uma faixa de trabalho coberta com apenas uma curva de calibração. No entanto, essa tarefa pode ser desafiadora, uma vez que as concentrações dos elementos variam de maneira significativa em

amostras reais (VERGILIO et al., 2020). Especialmente os elementos La, Ce e Nd apresentam concentrações mais elevadas do que os demais terras raras, e, por conta deste fator, a faixa de concentração da curva de calibração precisou atender essa exigência (chegando a $42 \mu\text{g L}^{-1}$). A distribuição dos níveis de calibração respeitou uma distribuição igualmente espaçada, o que influenciou em um LQ mínimo de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Todas as figuras de mérito do método para ser aplicado às amostras de água superficial foram avaliadas e demonstraram desempenho satisfatório, de acordo com os critérios de aceitabilidade sugeridos pelo guia orientativo do INMETRO, os quais foram adotados neste trabalho. Por meio dos resultados da validação é possível estabelecer que o método é adequado para a determinação de ETR em amostras de água superficial.

5.3. Validação do método aplicado aos sedimentos

Com o intuito de tornar as determinações dos ETR em sedimentos tarefas práticas e aplicáveis em análise de rotina, duas faixas lineares foram submetidas aos mesmos teste de validação, Curva 1 e Curva 2. A curva de calibração 1 compreende concentrações de $0,1 - 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e a curva de calibração 2 de $5,0 - 250,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A estratégia adotada para estabelecer as faixas de trabalho utilizadas no método de sedimentos é diferente do abordado no método de água superficial.

O método de água superficial buscou priorizar a determinação dos ETR utilizando uma faixa de trabalho coberta com apenas uma curva de calibração. No entanto, essa tarefa pode ser desafiadora utilizando padrões de trabalho multielementar (caso desta dissertação), uma vez que as concentrações dos elementos variam de maneira significativa em amostras reais (VERGILIO et al., 2020). Especialmente os elementos La, Ce e Nd apresentam concentrações mais elevadas do que os demais ETR, e, por conta deste fator, a faixa de concentração da curva de calibração precisou atender essa exigência (chegando a $42 \mu\text{g L}^{-1}$). A distribuição dos níveis de calibração respeitou uma distribuição igualmente espaçada, o que influenciou em um LQ mínimo de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, impedindo um LQ analítico menor. Para o método de sedimentos, no entanto, a estratégia utilizada foi diferente. Buscou-se atingir o menor limite de quantificação possível para todos os terras raras, uma vez que informações geoquímicas importantes são obtidas a partir do comportamento dos elementos como um grupo. Ademais, grande parte dos elementos (principalmente os ETR pesados) ocorrem em sedimentos com concentrações relativamente menores. O uso de duas faixas de trabalho para os sedimentos se justifica,

portanto, pela diferença de concentração encontrada para alguns elementos. Semelhante a águas superficiais, lantânio, cério e neodímio figuram com concentrações naturais mais elevadas nas amostras, enquanto os demais ETR apresentam teores menores (VERGILIO et al., 2020). Portanto, a validação da curva de calibração 2 foi aplicada somente a esses elementos.

5.3.1. Linearidade

A avaliação da linearidade para o método de sedimentos, nas duas curvas de calibração, foi realizada seguindo as mesmas estratégias e premissas estatísticas adotadas para o método de água superficial. Os critérios de aceitação listados na Tabela 12 foram também adotados para o método de sedimentos, com uma exceção: a detecção de *outliers* pelo teste de Jacknife de resíduos padronizados foi aplicado usando um nível de confiança de 99% ($\alpha = 0,01$).

A mudança na significância do teste de *outliers* foi necessária pois praticamente todos os isótopos testados apresentaram mais do que um valor discrepante em um mesmo nível de concentração, especialmente os níveis mais altos da curva de calibração, a um nível de confiança de 95%. Alguns trabalhos relatam a continuidade da validação mesmo com a remoção de duas ou mais observações em um mesmo ponto da curva (MOTA, 2017). Entretanto, quando um nível de concentração conta com apenas uma replicata autêntica de observação experimental não é possível calcular a variância dos resíduos, e a avaliação da homoscedasticidade pelo teste de Cochran pode ser prejudicada. A sensibilidade do teste de Jacknife permite uma estimativa segura para a detecção de valores discrepantes, mesmo a 99% de confiança. Todas as outras estatísticas foram avaliadas a um nível de significância de $\alpha = 0,05$.

O teste de Jacknife para resíduos padronizados a 99% de confiança revelou a presença de valores discrepantes principalmente nos níveis médios e altos da curva de calibração. Para a curva 1 ($0,1 - 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$), a maior ocorrência de *outliers* foi observada no ponto de concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, com a remoção em quase 60% dos elementos testados (12 observações). A grande ocorrência de outliers nesse mesmo nível revela um possível erro no preparo das soluções.

No entanto, a homogeneidade das variâncias foi comprovada através do teste de Cochran ($\alpha=0,05$), comparando as variâncias dos resíduos por nível de concentração. Os resultados são resumidos na Figura 16.

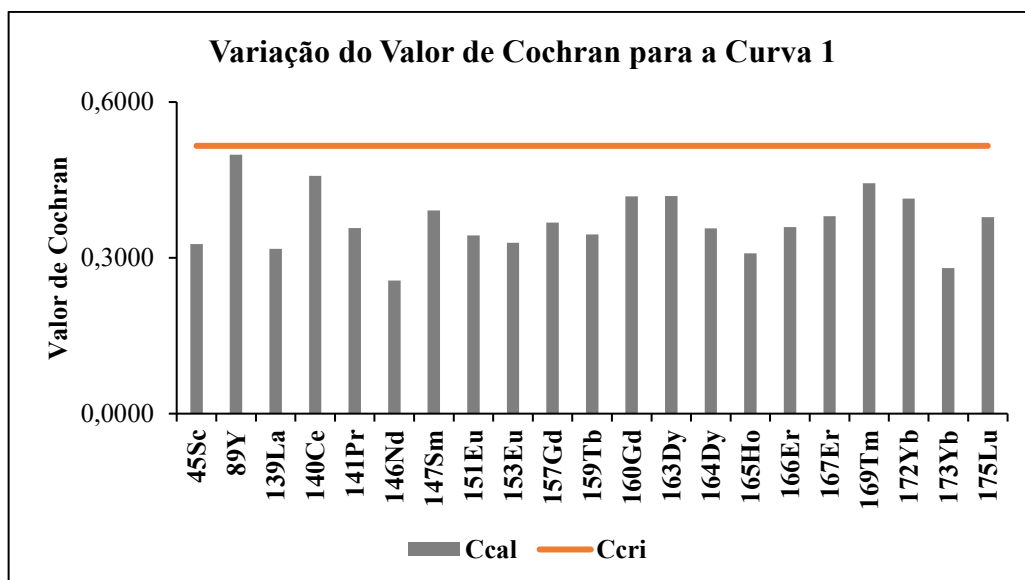


Figura 16: Resultado do teste de Cochran para avaliação da homoscedasticidade para o método de sedimentos na curva de calibração 1.

As observações para a comprovação da homoscedasticidade mostraram-se satisfatórias, com todos os analitos atendendo ao critério de aceitação. Os valores de Cochran calculados são menores do que o valor crítico para o conjunto de dados, provando que os resíduos possuem o amplitudes semelhantes independentemente dos níveis de concentração da curva. Para a curva de calibração 2, os valores de Cochran foram de 0,4356, 0,4980 e 0,3934 para os elementos ^{139}La , ^{140}Ce e ^{146}Nd , respectivamente.

A distribuição gráfica dos resíduos de alguns exemplos de isótopos é apresentada na Figura 17. Os gráficos de resíduos de todos os isótopos de ETR estão organizados no Apêndice B. A distribuição homogênea atestada pelo teste de Cochran foi confirmada graficamente pela distribuição aleatória dos resíduos.

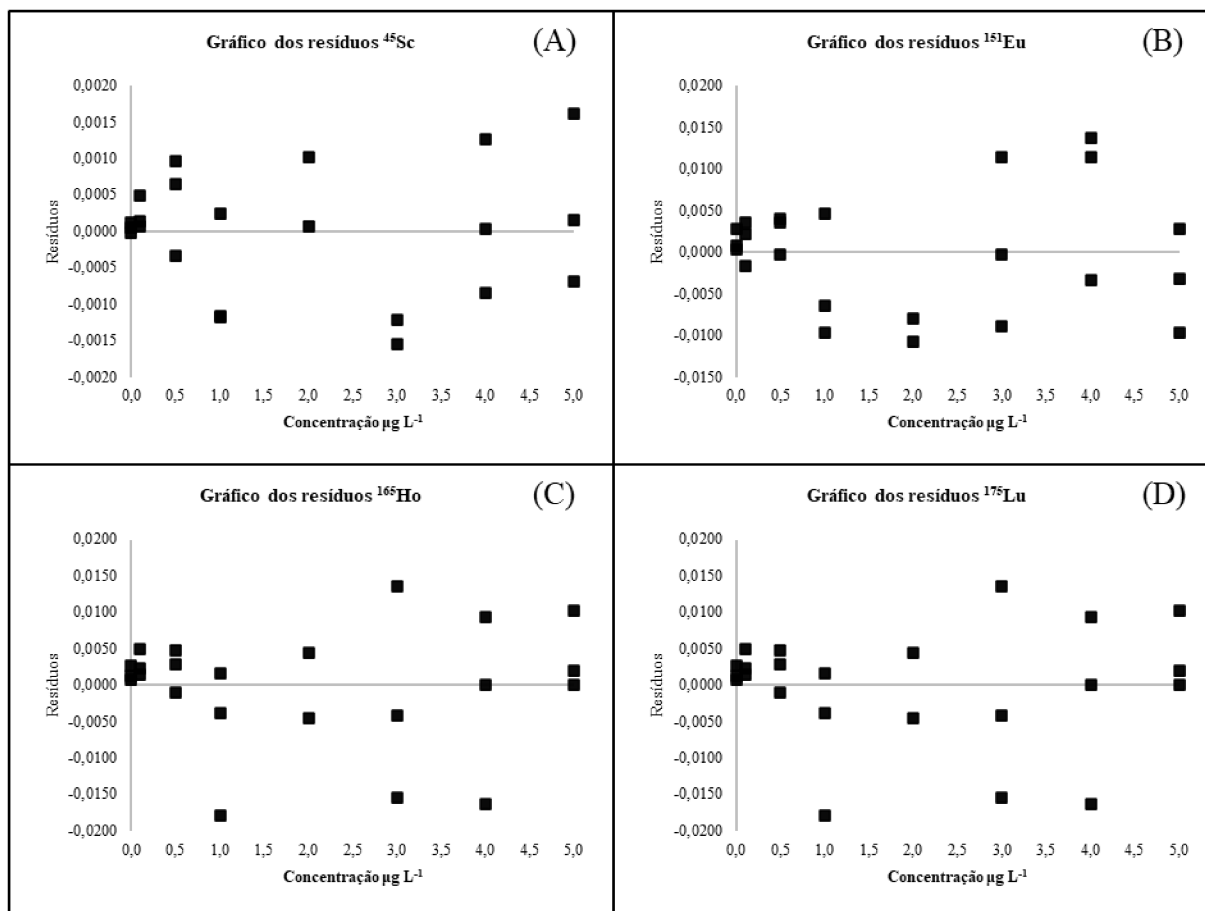


Figura 17: Exemplos de gráficos de resíduos traçados para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de sedimentos. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.

Com a homoscedasticidade comprovada através da avaliação da distribuição dos resíduos em conjunto com o teste de Cochran, a regressão pôde ser ajustada por meio do método dos mínimos quadrados para todos os analitos investigados. Os principais parâmetros da regressão na faixa de concentração mais baixa, ajustada para cada isótopo dos ETR, são mostrados na Tabela 17.

Os resultados dos parâmetros da regressão são satisfatórios para todos os isótopos estudados. Os valores do coeficiente de correlação mantiveram-se maiores do que o critério de aceitação estabelecido ($R^2 > 0,9950$). Com exceção apenas dos isótopos de ^{89}Y e ^{142}Nd , os resultados do coeficiente de determinação foram maiores do que 0,9990, concordantes com resultados publicados para métodos semelhantes (TROMMETER; DUMOULIN; BILLON, 2020). Os valores do R^2 próximos a unidade, bem como as semelhanças com resultados encontrados na literatura são bons indicativos de relevância do modelo e ajuste aos dados experimentais para a curva de calibração 1. A curva de calibração 2 apresentou resultados

semelhantes com relação aos parâmetros da regressão. Os três elementos avaliados nessa faixa apresentaram coeficientes de determinação acima de 0,9990.

Tabela 17: Principais parâmetros da regressão linear aplicada aos isótopos investigados no método de sedimentos para a curva de calibração 1.

Isótopo	Equação do modelo	Coefficiente de Determinação (R²)
⁴⁵ Sc	$y = 0,0172x + 0,0005$	0,9993
⁸⁹ Y	$y = 0,0894x + 0,0023$	0,9989
¹³⁹ La	$y = 0,1749x + 0,0019$	0,9995
¹⁴⁰ Ce	$y = 0,2137x + 0,0332$	0,9994
¹⁴¹ Pr	$y = 0,2025x + 0,0035$	0,9991
¹⁴⁶ Nd	$y = 0,0402x + 0,0003$	0,9986
¹⁴⁷ Sm	$y = 0,036x + 0,0006$	0,9993
¹⁵¹ Eu	$y = 0,1174x - 0,0011$	0,9995
¹⁵³ Eu	$y = 0,1294x + 0,0017$	0,9995
¹⁵⁷ Gd	$y = 0,0492x + 0,0007$	0,9996
¹⁵⁹ Tb	$y = 0,3044x + 0,003$	0,9998
¹⁶⁰ Gd	$y = 0,081x + 0,0004$	0,9997
¹⁶³ Dy	$y = 0,0729x + 0,0005$	0,9995
¹⁶⁴ Dy	$y = 0,0817x + 0,0007$	0,9997
¹⁶⁵ Ho	$y = 0,2816x + 0,0015$	0,9999
¹⁶⁶ Er	$y = 0,101x + 0,0016$	0,9994
¹⁶⁷ Er	$y = 0,0697x + 0,0005$	0,9995
¹⁶⁹ Tm	$y = 0,2982x + 0,0048$	0,9999
¹⁷² Yb	$y = 0,0704x + 0,0001$	0,9995
¹⁷³ Yb	$y = 0,0503x - 0,0005$	0,9995
¹⁷⁵ Lu	$y = 0,2085x + 0,0027$	0,9996

As projeções gráficas das curvas de calibração utilizadas no ensaio de linearidade para todos os isótopos avaliados neste trabalho estão dispostas no Apêndice B. Para fins de exemplificação, a Figura 18 mostra um conjunto de curvas de calibração.

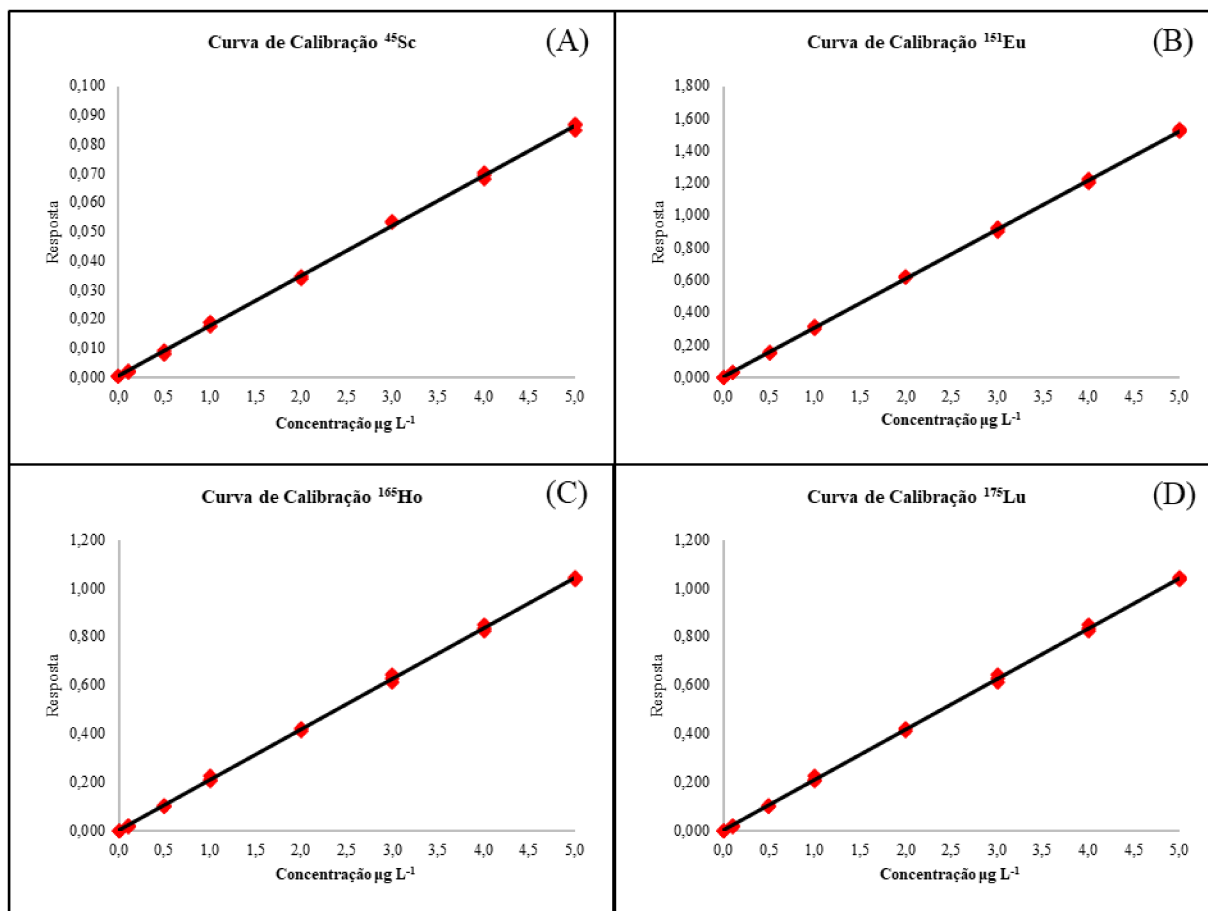


Figura 18: Exemplos de curvas de calibração traçadas para alguns isótopos de ETR na avaliação da linearidade para o método de sedimentos. (A) Escândio, (B) Európio 153, (C) Hólmio (D) Lutécio.

A confirmação da significância da regressão e a busca por indicativos de desvios da linearidade foram obtidas através da realização da ANOVA para o conjunto de dados dos experimentos. Na Tabela 18 são apresentados os resultados, para a curva de calibração 1, de todos os isótopos investigados quanto à validade da regressão e ao desvio do modelo aplicado.

A análise de variâncias do modelo linear aplicado mostrou-se significativo para todos os isótopos testados. O valor de F calculado foi maior do que o valor crítico, a um nível de confiança de 95%, em no mínimo 4 ordens de grandeza. Os elementos La, Ce e Nd, avaliados na curva de calibração 2, também mostraram resultados semelhantes para o valor de F calculado, variando de $1,96 \cdot 10^4$ a $6,69 \cdot 10^4$, resultados na mesma ordem de grandeza dos mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados da ANOVA aplicada à significância da regressão e ao desvio da linearidade da curva de calibração 1 para o método de sedimentos.

Analito	n	ANOVA			
		Significância da Regressão		Desvio da Linearidade	
		F _{calc}	F _{cri} $\alpha = 0,05$	F _{calc}	F _{cri} $\alpha = 0,05$
⁴⁵ Sc	22	$2,92 \times 10^4$	4,35	2,46	2,96
⁸⁹ Y	22	$1,81 \times 10^4$	4,35	0,27	2,96
¹³⁹ La	23	$3,86 \times 10^4$	4,32	1,68	2,90
¹⁴⁰ Ce	24	$3,44 \times 10^4$	4,30	0,48	2,74
¹⁴¹ Pr	21	$2,22 \times 10^4$	4,38	1,05	2,96
¹⁴⁶ Nd	23	$1,53 \times 10^4$	4,32	0,22	2,90
¹⁴⁷ Sm	23	$2,95 \times 10^4$	4,32	2,72	2,90
¹⁵¹ Eu	22	$3,87 \times 10^4$	4,35	0,77	2,96
¹⁵³ Eu	23	$4,14 \times 10^4$	4,32	1,45	2,90
¹⁵⁷ Gd	22	$4,64 \times 10^4$	4,35	1,87	2,96
¹⁵⁹ Tb	23	$1,38 \times 10^5$	4,32	1,96	2,90
¹⁶⁰ Gd	22	$6,87 \times 10^4$	4,35	0,40	2,96
¹⁶³ Dy	22	$4,09 \times 10^4$	4,35	0,92	2,96
¹⁶⁴ Dy	23	$7,29 \times 10^4$	4,32	0,74	2,90
¹⁶⁵ Ho	24	$1,68 \times 10^5$	4,30	0,62	2,74
¹⁶⁶ Er	24	$3,72 \times 10^4$	4,30	0,43	2,74
¹⁶⁷ Er	23	$3,83 \times 10^4$	4,32	1,06	2,90
¹⁶⁹ Tm	22	$1,57 \times 10^5$	4,35	2,36	2,96
¹⁷² Yb	23	$3,95 \times 10^4$	4,32	0,79	2,90
¹⁷³ Yb	24	$4,59 \times 10^4$	4,30	1,69	2,74
¹⁷⁵ Lu	23	$5,03 \times 10^4$	4,32	0,64	2,90

O bom ajuste do modelo às observações experimentais também foi comprovado pela realização de um teste F paralelo, utilizando os dados da ANOVA. Os valores encontrados são todos invariavelmente menores do que o valor crítico tabelado, evidenciando a inexistência do desvio da linearidade dos dados. A Figura 17 ilustra graficamente a distribuição do valor de F para cada um dos isótopos avaliados na curva de calibração 2. Comparando os valores obtidos com os encontrados para o método de água superficial, nota-se que os resultados foram numericamente menores para quase todos os elementos, atestando melhor ajuste à regressão linear.

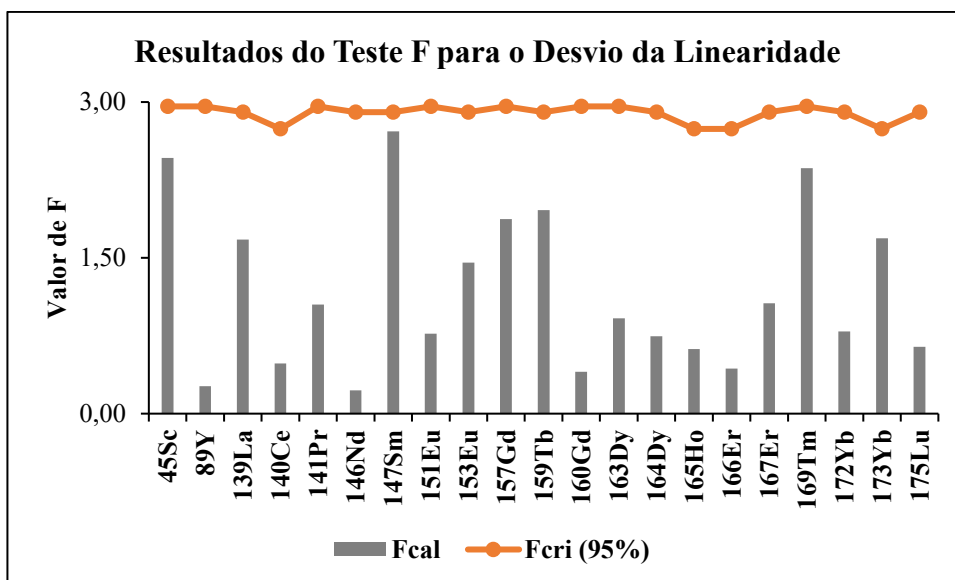


Figura 19: Resultado do teste F testados a um nível de confiança de 95% aplicado à avaliação do desvio da linearidade para o método de sedimentos.

Para os elementos avaliados na curva de calibração 2, não foi observado falta de ajuste do modelo aplicado, com valores de F mantendo-se menores do que o quantitativo crítico.

5.3.2. Limites de Detecção e Limites de Quantificação

Os limites de detecção e de quantificação do método foram estimados a partir da determinação de 10 brancos preparados com água Tipo I na mesma concentração ácida final das amostras digeridas (HNO_3 3,6% e HCl 1,2%). A importância de se obter limites a nível ultra traços está relacionado com a aplicação principal da determinação de ETR em amostras de sedimentos, como marcadores de processos geoquímicos e de fenômenos de intemperismo e erosão, uma vez que a maioria deles é encontrada no ambiente em concentrações baixas (especialmente os ETR pesados), e, interpretações mais complexas exigem a avaliação do grupo de elementos como um todo. Dessa forma, maiores valores de limites poderiam comprometer as conclusões do estudo, ocasionando perda de informação para alguns elementos. A confirmação do LQ foi realizada no nível inferior da curva de calibração 1, uma vez que a curva de calibração 2 configura em uma extensão da faixa linear para alguns elementos, e, portanto, o limite prático é dado pelo avaliado na curva de menor concentração.

Os valores estimados a partir do branco para os limites de detecção do método oscilaram entre $0,004 \mu\text{g L}^{-1}$ até $0,023 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com outros métodos desenvolvidos e validados para a determinação de ETR em sedimentos (BEGUM et al., 2007). Considerando a fração de massa, os limites de detecção obtidos foram de $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$.

Conforme sugere o guia de orientação do INMETRO, o LQ deve apresentar, através de resultados objetivos, precisão e exatidão aceitáveis. Portanto, para garantir as figuras de mérito ao valor de interesse, o primeiro ponto da curva de calibração foi estabelecido como o limite de quantificação analítico, correspondendo a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, valor também semelhante com o encontrado em métodos semelhantes (BEGUM et al., 2007; FIKET; MIKAC; KNIWALD, 2017). As observações de 10 replicatas independentes de brancos fortificados no nível de concentração investigado foram submetidas aos testes de exatidão e precisão. Os resultados para cada isótopo são mostrados na Figura 20.

Com exceção do ^{89}Y , que apresentou recuperação média de 78%, recuperações médias de 80 a 110% foram alcançadas para todos os elementos. No entanto, o guia orientativo do INMETRO considera exatidão aceitável recuperações entre 60 – 115% para o nível de concentração investigado. A avaliação da precisão através do CV revelou que os elementos apresentam precisão satisfatória a níveis de até $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores dos coeficientes de variação mantiveram-se entre 5 e 20%. Conforme mostrado na Tabela 6, valores de CV menores que 21% para o nível de concentração estudado são considerados aceitáveis de acordo com o guia do IMETRO. Em termos de fração de massa, o valor confirmado do LQ do método corresponde a $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Portanto é possível afirmar que as respostas obtidas foram satisfatórias para todos os analitos investigados.

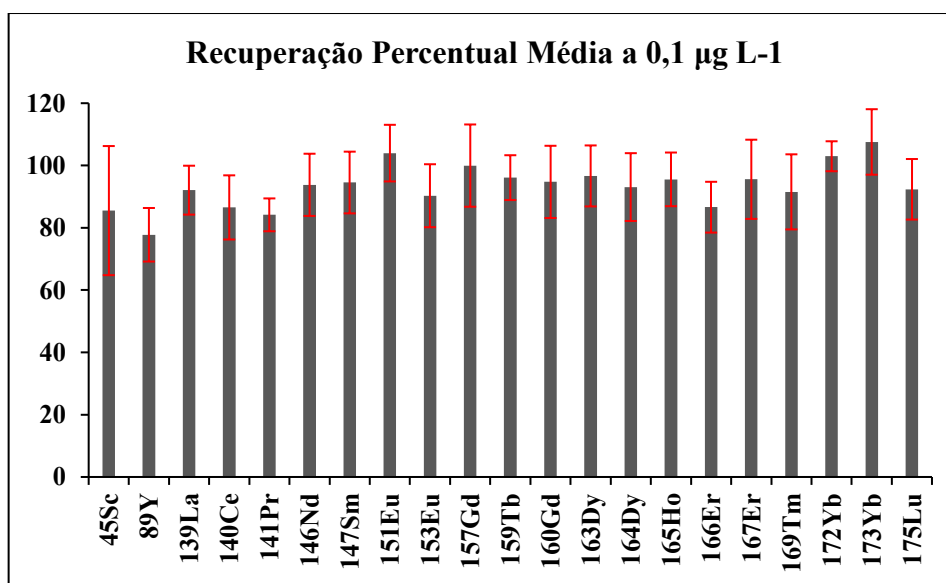


Figura 20: Recuperação percentual média dos ensaios de confirmação do LQ para o método de sedimentos a um nível de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com a definição do LQ é possível definir a faixa de trabalho do método. A faixa de trabalho analítico, com a mesma unidade da curva de calibração, foi de 0,1 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os ETR, com exceção de La, Ce e Nd. Para os três elementos, a faixa, corresponde a 0,1 – 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em relação a fração de massa, para todos os terras raras a faixa de trabalho do método foi de 0,05 – 2,5 mg kg^{-1} . Os elementos La, Ce e Nd tiveram a faixa de trabalho estendida para 0,05 – 125 mg kg^{-1} .

5.3.3. Repetibilidade e Precisão intermediária

A avaliação da precisão do método para a determinação de ETR em amostras de sedimentos foi demonstrada a partir dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária. Os parâmetros avaliados foram os desvios relacionados aos ensaios, independente da condição de realização, como sugere o guia de validação do INMETRO (INMETRO, 2020).

Os coeficientes de variação calculados a partir das determinações de 6 replicatas em três níveis de concentração da curva de calibração 1 foram calculados para os ensaios de repetibilidade e são mostrados na Figura 21. As soluções foram preparadas em 0,1, 2,0 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em razão do baixo nível de concentração, observa-se que no nível de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ os desvios foram numericamente maiores em comparação com as outras faixas da curva. Além disso a variação do valor para cada elemento no menor nível de concentração foi a mais expressiva, com o CV oscilando de 2,99% para o ^{141}Pr até 14,96 para o ^{45}Sc . O desvio maior é esperado para faixas de concentração menores. Para a região linear avaliada neste método (0,1 – 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) o CV máximo reportado pelo guia orientativo do INMETRO é de 21%. Na região média e alta da curva de calibração a precisão alcançada em termos de repetibilidade foi superior ao exigido no guia, com médias de CV para todos elementos variando de 2,20 a 1,80 para os níveis de 2,0 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados do coeficiente de variação encontrado neste trabalho para os níveis de concentração de 2,0 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ são semelhantes a valores reportados por outros autores. Carvalho (2020), avaliando materiais de referência certificado encontrou coeficientes menores do que 5%. No entanto, a maioria dos elementos apresentava concentrações em regiões intermediárias da curva, em que a precisão possui performance melhor (CARVALHO et al., 2020).

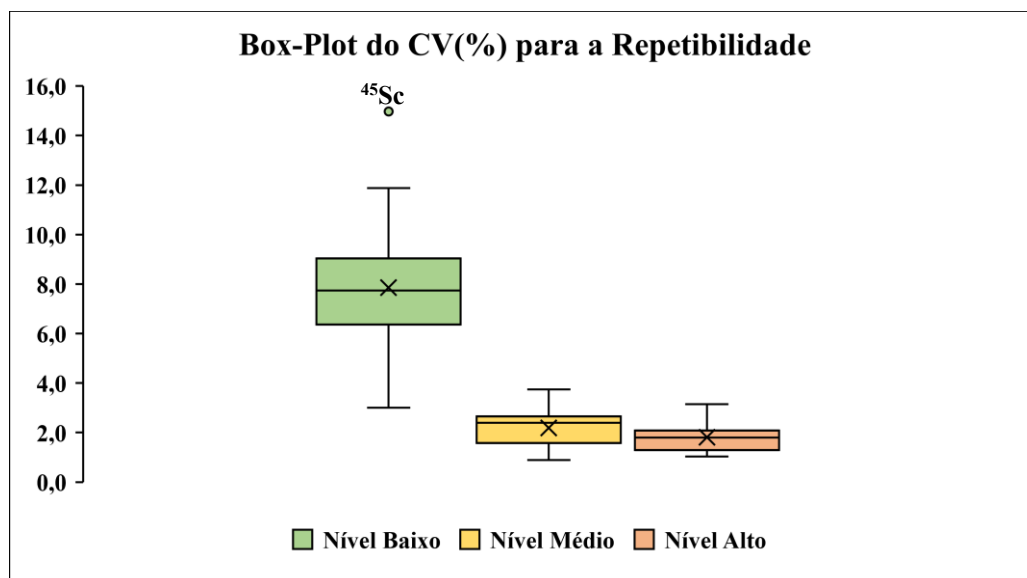


Figura 21: Distribuição Box-Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de repetibilidade do método de sedimentos avaliados na curva de calibração 1.

Três níveis de concentração também foram avaliados para os elementos La, Ce e Nd, validados na segunda faixa de calibração. As soluções foram preparadas com concentrações iguais a 5,0, 100,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Como esperado, o CV médio encontrado foi menor do que os valores encontrados para a curva de calibração 1, já que concentrações mais elevadas resultam em maior precisão da técnica pelo aumento do sinal analítico. Os CVs variaram de 2,78% para ^{139}La em 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 0,73% para ^{140}Ce em 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O valor da razão de Horwitz (HORRAT) encontrado foi no mínimo cerca de dez vezes menor do que o máximo aceitável sugerido pelo guia do INMETRO (INMETRO, 2020).

As respostas obtidas para o critério de precisão intermediária também foram avaliadas seguindo o mesmo procedimento. A Figura 22 mostra a distribuição dos coeficientes de variação dos isótopos para cada nível avaliado da curva de calibração 1. Semelhante aos dados da repetibilidade, os ensaios de precisão intermediária revelam valores de CV numericamente maiores para o menor nível de concentração avaliado, 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. O maior valor obtido, assim como na repetibilidade também proveniente do ^{45}Sc , foi de 19,8%, e o menor CV encontrado para a concentração de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de 3,75% para ^{159}Tb . Os valores encontrados foram superiores aos obtidos pelos ensaios de repetibilidade. Entretanto, nos níveis médio e alto da curva os indicativos da precisão performaram de maneira satisfatória, com valores de CV de 2,44 e 2,15%, respectivamente. Mesmo os maiores coeficientes encontrados no menor nível de concentração avaliado estão abaixo do valor máximo para precisão satisfatória recomendada pelo INMETRO.

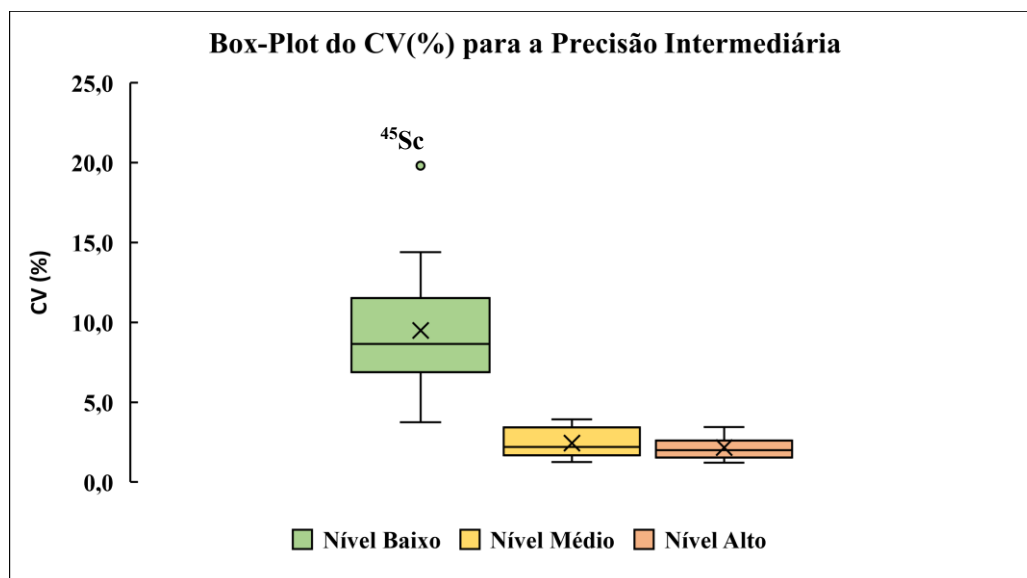


Figura 22: Distribuição Box-Plot dos coeficientes de variação para os ensaios de precisão intermediária do método de sedimentos avaliados na curva de calibração 1.

O valor de HORRAT calculado para os dados da precisão intermediária oscilaram entre aproximadamente 0,03 a 0,5, valores significativamente menores que o máximo avaliado como satisfatório citado pelo guia de validação do INMETRO (INMETRO, 2020).

5.3.4. Tendência e Recuperação

Avaliou-se a exatidão do método para a determinação de ETR em sedimentos através da recuperação dos analitos em solvente, na concentração ácida final da digestão. Foram realizadas seis replicatas de fortificação em brancos em três níveis de concentração, os mesmos níveis avaliados na repetibilidade. De acordo com o disposto pelo INMETRO (INMETRO, 2020) a faixa de recuperação aceitável no nível de concentração da curva de calibração 1 para exatidão satisfatória é de 60 – 115%. Para a curva de calibração 2 a recuperação é de 80 – 110%. Os resultados das recuperações da curva de menor concentração estão dispostos na Tabela 19. Apesar da aceitação sugerida pelo guia contemplar uma faixa mais ampla levando em conta a ordem de concentração avaliada, as recuperações para todos os isótopos investigados mantiveram-se dentro da parcela de 80 – 110%. Os menores valores de recuperação percentual foram obtidos para os ETR mais leves, como Sc, Y, La e Ce, no menor ponto de concentração avaliado, $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A tendência está de acordo com o esperado, uma vez que concentrações menores resultam em sinais analíticos menores, e, portanto, as figuras de mérito como exatidão e precisão são mais afetadas. Além disso, inerente à técnica, normalmente elementos de massas leves produzem contagens (CPS) numericamente menores que elementos mais pesados, prejudicando a relação entre sinal analítico e concentração.

Apesar da menor recuperação obtida no nível de concentração de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a exatidão do método foi comprovada e mostrou-se satisfatória.

Tabela 19: Recuperação média para os ETR em três níveis de concentração para o método de sedimentos.

Analito	Concentração média encontrada			Recuperação média obtida		
	Nível baixo $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	Nível médio $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Nível alto $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Nível baixo $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	Nível médio $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Nível alto $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$
⁴⁵ Sc	$0,0887 \pm 0,0133$	$1,65 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,13$	$88,7 \pm 15$	$82,4 \pm 2,8$	$84,8 \pm 3,0$
⁸⁹ Y	$0,0810 \pm 0,0053$	$1,77 \pm 0,05$	$4,39 \pm 0,08$	$81,0 \pm 6,5$	$88,3 \pm 2,8$	$87,7 \pm 1,9$
¹³⁹ La	$0,0890 \pm 0,0069$	$1,97 \pm 0,03$	$4,73 \pm 0,06$	$89,0 \pm 7,7$	$98,3 \pm 1,4$	$94,6 \pm 1,2$
¹⁴⁰ Ce	$0,0816 \pm 0,0063$	$1,94 \pm 0,03$	$4,74 \pm 0,09$	$81,6 \pm 7,7$	$97,2 \pm 1,8$	$94,9 \pm 1,9$
¹⁴¹ Pr	$0,0813 \pm 0,0024$	$1,94 \pm 0,05$	$4,70 \pm 0,07$	$81,3 \pm 3,0$	$97,1 \pm 2,6$	$94,0 \pm 1,4$
¹⁴⁶ Nd	$0,0950 \pm 0,0077$	$1,99 \pm 0,07$	$4,92 \pm 0,09$	$95,0 \pm 8,1$	$99,6 \pm 3,7$	$98,3 \pm 1,9$
¹⁴⁷ Sm	$0,0966 \pm 0,0115$	$1,93 \pm 0,05$	$4,78 \pm 0,12$	$96,6 \pm 11,9$	$96,6 \pm 2,7$	$95,6 \pm 2,5$
¹⁵¹ Eu	$0,101 \pm 0,011$	$1,92 \pm 0,04$	$4,78 \pm 0,06$	$101,2 \pm 11,3$	$95,9 \pm 2,2$	$95,6 \pm 1,3$
¹⁵³ Eu	$0,0860 \pm 0,0076$	$1,94 \pm 0,05$	$4,81 \pm 0,10$	$86,0 \pm 8,90$	$97,0 \pm 2,4$	$96,1 \pm 2,0$
¹⁵⁷ Gd	$0,1056 \pm 0,0113$	$2,03 \pm 0,04$	$5,12 \pm 0,07$	$105,6 \pm 10,7$	$101,7 \pm 2,2$	$102,4 \pm 1,3$
¹⁵⁹ Tb	$0,0920 \pm 0,0047$	$1,99 \pm 0,02$	$4,90 \pm 0,06$	$92,0 \pm 5,1$	$99,5 \pm 1,2$	$98,1 \pm 1,1$
¹⁶⁰ Gd	$0,0877 \pm 0,0075$	$1,96 \pm 0,05$	$4,82 \pm 0,07$	$87,7 \pm 8,5$	$97,8 \pm 2,4$	$96,3 \pm 1,5$
¹⁶³ Dy	$0,0909 \pm 0,0060$	$1,96 \pm 0,04$	$4,90 \pm 0,06$	$90,9 \pm 6,5$	$97,9 \pm 1,9$	$98,0 \pm 1,3$
¹⁶⁴ Dy	$0,0918 \pm 0,0073$	$1,98 \pm 0,05$	$4,81 \pm 0,12$	$91,8 \pm 7,9$	$98,9 \pm 2,6$	$96,3 \pm 2,5$
¹⁶⁵ Ho	$0,0913 \pm 0,0043$	$1,98 \pm 0,03$	$4,87 \pm 0,10$	$91,3 \pm 4,8$	$98,8 \pm 1,3$	$97,3 \pm 2,1$
¹⁶⁶ Er	$0,0847 \pm 0,0067$	$1,96 \pm 0,02$	$4,83 \pm 0,07$	$84,7 \pm 7,9$	$97,8 \pm 1,3$	$96,6 \pm 1,5$
¹⁶⁷ Er	$0,0892 \pm 0,0066$	$1,94 \pm 0,05$	$4,84 \pm 0,05$	$89,2 \pm 7,5$	$97,1 \pm 2,4$	$96,7 \pm 1,0$
¹⁶⁹ Tm	$0,0840 \pm 0,0055$	$1,98 \pm 0,02$	$4,87 \pm 0,10$	$84 \pm 6,5$	$99,1 \pm 0,9$	$97,4 \pm 2,1$
¹⁷² Yb	$0,101 \pm 0,004$	$1,94 \pm 0,06$	$4,74 \pm 0,15$	$100,6 \pm 4,2$	$97,1 \pm 3,2$	$94,9 \pm 3,1$
¹⁷³ Yb	$0,104 \pm 0,009$	$1,98 \pm 0,05$	$4,91 \pm 0,08$	$103,7 \pm 9,2$	$99,1 \pm 2,4$	$98,2 \pm 1,7$
¹⁷⁵ Lu	$0,0884 \pm 0,0055$	$1,90 \pm 0,04$	$4,71 \pm 0,08$	$88,4 \pm 6,2$	$95,0 \pm 1,9$	$94,1 \pm 1,8$

As recuperações obtidas na curva de calibração 2 foram semelhantes aos valores mostrados na Tabela 19, com relação ao nível de concentração investigado. Os percentuais variaram de 82,9% a $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ até 98,3% em $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando a exatidão satisfatória do método nas faixas de trabalho validadas.

Para verificar as respostas obtidas da digestão de amostras, foram realizadas a decomposição ácida de materiais de referência certificado e os valores obtidos foram comparados com resultados publicados. O MRC não possui valores certificados de ETR e, por

isso, somente resultados de outros trabalhos foram utilizados para comparação. A Tabela 20 apresenta as concentrações encontradas para os ETR em amostras do material de referência certificado PACS-2.

Tabela 20: Recuperações do MRC PACS-2 obtidas neste trabalho comparadas com valores encontrados por outros autores.

Analito	Concentração em mg kg ⁻¹ (a)	Concentração em mg kg ⁻¹ (b)	Média ± DP Encontrado em mg kg ⁻¹ (n=3)
⁴⁵ Sc	13,42	-	5,02 ± 0,25
⁸⁹ Y	-	-	7,96 ± 0,25
¹³⁹ La	17,7	16	8,29 ± 0,08
¹⁴⁰ Ce	36,01	33	18,2 ± 0,2
¹⁴¹ Pr	3,9	4,1	2,22 ± 0,03
¹⁴⁶ Nd	17,2	17	9,50 ± 0,03
¹⁴⁷ Sm	4,1	3,6	2,06 ± 0,07
¹⁵¹ Eu	1,3	-	0,469 ± 0,009
¹⁵³ Eu	-	1,1	0,371 ± 0,016
¹⁵⁷ Gd	3,5	3,7	2,06 ± 0,04
¹⁵⁹ Tb	-	-	0,162 ± 0,003
¹⁶⁰ Gd	-	-	2,02 ± 0,06
¹⁶³ Dy	3,1	2,9	1,63 ± 0,03
¹⁶⁴ Dy	-	-	1,60 ± 0,04
¹⁶⁵ Ho	0,6	0,55	0,206 ± 0,012
¹⁶⁶ Er	1,9	1,6	0,776 ± 0,028
¹⁶⁷ Er	-	-	0,719 ± 0,016
¹⁶⁹ Tm	-	-	<LD
¹⁷² Yb	1,6	1,4	0,646 ± 0,022
¹⁷³ Yb	-	-	0,680 ± 0,020
¹⁷⁵ Lu	0,26	0,21	0,042 ± 0,004

^aBegum et al. (2007)

^bCarvalho et al. (2020)

Observa-se, a partir dos resultados obtidos, que o método validado é capaz de disponibilizar os ETR à níveis de concentração possíveis de serem quantificados com precisão e exatidão satisfatórias. A diferença existente entre os valores reportados pelos autores Begum et al. (2007) e Carvalho et al. (2020) com os encontrados neste trabalho se devem, provavelmente, pela incompatibilidade dos métodos de preparo de amostras. O procedimento empregado nos trabalhos citados trata-se de uma digestão total pelo fato de fazer uso de ácido fluorídrico (HF) em pelo menos uma etapa do experimento. O reagente é capaz de solubilizar os minerais de sílica disponibilizando uma fração dos elementos presentes na estrutura. (BEGUM et al., 2007; CARVALHO et al., 2020). Entretanto, algumas desvantagens do uso do HF são a necessidade de recursos especiais, como um sistema de introdução de amostras inerte, sem a presença de consumíveis de quartzo no ICP-MS. Outras alternativas, como a

neutralização da molécula de HF com ácido bórico (HBO_3), aumentam os teores de sais e de sólidos dissolvidos, podendo elevar os limites de detecção e causar efeitos de matriz. Entretanto, para determinação de concentrações totais, a utilização do HF se mostra necessária.

Outro ponto a ser destacado reside no fato de que o preparo proposto nesta dissertação, sem a aplicação de HF, é capaz de revelar importantes hipóteses com relação a mobilização dos terras no ambiente. A digestão com HNO_3/HCl pode indicar efeitos de solubilização dos elementos em diferentes condições, atacando principalmente a fração mais facilmente extraível e trazendo um aspecto avaliativo de grande valor ambiental. Além disso, com os limites estabelecidos pelo método, foi possível identificar e quantificar praticamente todos os elementos, mostrando que, a depender da aplicação, não há necessidade de uma abordagem mais agressiva, com a utilização do HF. O procedimento proposto é capaz de revelar a identidade e o perfil dos ETR nas amostras.

Todos os parâmetros de desempenho do método aplicado à determinação de ETR em amostras de sedimentos foram avaliados. Resultados satisfatórios foram obtidos para as condições de ensaios nas quais a validação foi executada. Dessa forma, o método proposto neste trabalho é adequado para a finalidade proposta.

6 CONCLUSÃO

Procedimentos analíticos para o preparo de amostras e a determinação de ETR em amostras de água superficial e sedimentos foram validados e aprovados, segundo o guia INMETRO. Resultados satisfatórios foram obtidos para todas as figuras de mérito avaliadas nos ensaios de validação dos métodos, como linearidade, limite de detecção e limite de quantificação, precisão em termos de repetibilidade e precisão intermediária, e exatidão em função da tendência e recuperação analítica.

A escolha dos elementos a serem utilizados como padrão interno também provou-se constituir uma etapa importante na construção do método. Aplicações em que os terras raras são determinados juntamente com outros elementos traço mostraram exigir atenção na escolha do PI. A energia de ionização relativamente baixa dos ETR pode provocar interferências espectrais em elementos usados como PI e em outros analitos avaliados.

Foram obtidos, para todos os isótopos validados, os parâmetros das curvas de calibração livres de influências de outliers, com o objetivo de se confirmar a linearidade das respostas nas faixas de concentração avaliadas nos respectivos métodos. A avaliação conjunta dos parâmetros de regressão, como o R^2 , a aplicação do teste ANOVA e verificação da distribuição dos resíduos provou ser uma metodologia robusta e confiável para este fim.

Demonstrou-se que precisão e exatidão satisfatórias são obtidas das análises de ETR pela técnica de ICP-MS. A precisão das determinações é altamente dependente da concentração alvo, de modo que no limite inferior da curva de calibração, os desvios das respostas são aumentados. No entanto, os critérios de aceitabilidade sugeridos pelo INMETRO foram atendidos nos dois métodos validados. A grande sensibilidade analítica da técnica para os terras raras garante e auxilia na obtenção de recuperações adequadas para as finalidades ambientais e geoquímicas da proposta do método. Não foram observadas diferenças significativas entre as respostas encontradas por dois isótopos de um mesmo elemento validado.

Os procedimentos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas foram avaliados como satisfatórios para o preparo das amostras para determinações de terras raras extraíveis sob essas condições.

Os limites de determinação e de quantificação do método para os ETR em amostras de água superficial e sedimentos também são adequados para as aplicações pretendidas.

REFERÊNCIAS

- ADEBAYO, Segun B. et al. Rare Earth Elements Geochemistry and Nd Isotopes in the Mississippi River and Gulf of Mexico Mixing Zone. **Frontiers in Marine Science**, [s. l.], v. 5, n. MAY, p. 1–18, 2018.
- ALNOUR, I. A. et al. Rare earth elements determination and distribution patterns in granite rock samples by using INAA absolute method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 303, n. 3, p. 1999–2009, 2015.
- AMORIM, Artur Moraes et al. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 148, n. November 2018, p. 27–34, 2019.
- BALARAM, V. Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 9, p. 475–486, 1996.
- BAU, Michael; DULSKI, Peter. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 143, n. 1–4, p. 245–255, 1996.
- BAU, Michael; KNAPPE, Andrea; DULSKI, Peter. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. **Chemie der Erde**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 143–152, 2006.
- BEGUM, Zahida et al. Determination of Trace and Rare Earth Elements in Marine Sediment Reference Materials by ICP-MS: Comparison of Open and Closed Acid Digestion Methods. **Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 41–50, 2007.
- BLAKE, Johanna M.; PETERS, Stephen C.; JOHANNESSEN, Karen H. Application of REE geochemical signatures for Mesozoic sediment provenance to the Gettysburg Basin, Pennsylvania. **Sedimentary Geology**, [s. l.], v. 349, p. 103–111, 2017.
- BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M. L. Practical Method Validation: Validation Sufficient for an Analysis Method. **Mikrochimica Acta**, [s. l.], v. 128, n. 1, p. 93–106, 1998.
- CARVALHO, Lina et al. A Single Digestion Procedure for Determination of Major, Trace, and Rare Earth Elements in Sediments. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 231, n. 11, 2020.
- CAZES, Jack. **Analytical Instrumentation Handbook**. Terceira E ed. Nova York: Marcel Dekker, 2005.
- CHEN, Chunying; ZHANG, Peiqun; CHAI, Zhifang. Distribution of some rare earth elements and their binding species with proteins in human liver studied by instrumental neutron activation analysis combined with biochemical techniques. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 439, n. 1, p. 19–27, 2001.
- CONNELLY, Neil G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: RSC Publishing, 2005.
- CORYELL, Charles D.; CHASE, John W.; WINCHESTER, John W. A Procedure for Geochemical Interpretation of Terrestrial Rare-Earth Abundance Patterns. **JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 559–566, 1963.

- COURSEY, JS et al. **Atomic Weights and Isotopic Compositions (version 4.1)**. 2015.
- DE CAMPOS, Francisco Ferreira; ENZWEILER, Jacinta. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 188, n. 5, 2016.
- DE PAULA MARTELETO, Thaís; ENZWEILER, Jacinta. Anthropogenic gadolinium as a tracer of raw sewage in surface water. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 80, n. 17, p. 1–18, 2021.
- DE SOUSA FILHO, Paulo C.; GALAÇO, Ayla R. B. S.; SERRA, Osvaldo A. TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBRIMENTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>>. Acesso em: 8 ago. 2020.
- DE SOUZA, Scheilla V. C.; JUNQUEIRA, Roberto G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 552, n. 1–2, p. 25–35, 2005.
- ERMER, Joachim; MILLER, John H. McB. **Method Validation in Pharmaceutical Analysis**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- EURACHEM. **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- FIKET, Željka; MIKAC, Nevenka; KNIEWALD, Goran. Mass Fractions of Forty-Six Major and Trace Elements, Including Rare Earth Elements, in Sediment and Soil Reference Materials Used in Environmental Studies. **Geostandards and Geoanalytical Research**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 123–135, 2017.
- FISHER, Andrew; KARA, Derya. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 935, p. 1–29, 2016.
- FORMOSO, Milton; NARDI, Lauro; HARTMANN, Léo. **Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil**. 1. ed. Rio de Janeiro: Serviço de Edições Técnicas - SETEC, 1989.
- GREEN, Mark J. A practical guide to analytical method validation. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 9, 1996.
- GUIMARÃES SILVA, Alini Kelly. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas**. 2012. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), [s. l.], 2012.
- HALICZ, Ludwik; SEGAL, Irina; YOFFE, Olga. Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS. **Journal of analytical atomic spectrometry**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 1579–1581, 1999.
- HALL, Gwendy E. M.; VAIVE, Judy E.; MCCONNELL, John W. Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare-earth elements in surface waters. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 120, n. 1–2, p. 91–109, 1995.
- HATJE, Vanessa; BRULAND, Kenneth W.; FLEGAL, A. Russell. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 50, n. 8, p. 4159–4168, 2016.

- HU, Y. et al. Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 373, n. 1, p. 95–105, 1998.
- INMETRO. Orientações gerais sobre os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.BRASIL, 2018. p. 66.
- INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos Analíticos**. BRASIL: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2020.
- JACKSON, Brian P.; LIBA, Amir; NELSON, Jenny. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1179–1183, 2015.
- KARADAS, Cennet; KARA, Derya; FISHER, Andrew. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 689, n. 2, p. 184–189, 2011.
- KLAVER, Gerard et al. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: GADOLINIUM and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 47, p. 186–197, 2014.
- KULAKSIZ, Serkan; BAU, Michael. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 362, p. 43–50, 2013.
- LAWRENCE, Michael G.; ORT, Christoph; KELLER, Jurg. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 14, p. 3534–3540, 2009.
- LI, Fu Kai et al. Simultaneous determination of trace rare-earth elements in simulated water samples using ICP-OES with TODGA extraction/back-extraction. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 1–16, 2017.
- LOMAX-VOGT, Madeleine C.; LIU, Fang; OLESIK, John W. A searchable/filterable database of elemental, doubly charged, and polyatomic ions that can cause spectral overlaps in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 179, n. March, p. 106098, 2021.
- LONGERICH, H. P. et al. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 42, n. 1–2, p. 75–92, 1987.
- MACHADO, Raquel C. et al. Evaluation of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry for determination of as in agricultural inputs with high REE contents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 2076–2081, 2016.
- MERSCHEL, Gila et al. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasília. **Comptes Rendus - Geoscience**, [s. l.], v. 347, n. 5–6, p. 284–293, 2015.
- MERSCHEL, Gila et al. Hafnium and neodymium isotopes and REY distribution in the truly dissolved, nanoparticulate/colloidal and suspended loads of rivers in the Amazon Basin, Brazil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 213, p. 383–399, 2017.

- MIGASZEWSKI, Zdzisław M.; GALUSZKA, Agnieszka. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 429–471, 2015.
- MÖLLER, P. et al. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the City of Prague, Czech Republic. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 11, p. 2387–2394, 2002.
- MORTATTI, Bruno Cesar; ENZWEILER, Jacinta. Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 111, n. June, p. 104461, 2019.
- MOTA, Mariana Frizera Borghi. **Desenvolvimento de métodos analíticos para quantificação de elementos em óleos lubrificantes**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), [s. l.], 2017.
- NEKAB, M. et al. Comparative Methods for Determination of Rare Earths in Geological and Mineral Samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 182, n. 2, p. 247–256, 1994.
- NOACK, Clinton W.; DZOMBAK, David A.; KARAMALIDIS, Athanasios K. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 48, n. 8, p. 4317–4326, 2014.
- NURUBEILI, T. K. Effect of Doubly Charged Ions in Forming the Mass Spectra of Solid-State Substances in a Mass Spectrometer with Inductively Coupled Plasma. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 395–400, 2018.
- PEDREIRA, Rodrigo M. A. et al. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. **Water Research**, [s. l.], v. 145, p. 62–72, 2018.
- SCHMIDT, Katja et al. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 687, p. 1401–1408, 2019.
- SERRA, Osvaldo Antonio; LIMA, Juliana F. De; SOUSA FILHO, Paulo Cesar De. The Light and the Rare Earths. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 242–266, 2015.
- SHERRY, A. Dean; CARAVAN, Peter; LENKINSKI, Robert E. Primer on gadolinium chemistry. **Journal of Magnetic Resonance Imaging**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1240–1248, 2009.
- SILVA, M. Manuela Vinha G.; PINTO, Marina M. S. Cabral; CARVALHO, Paula Cristina S. Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). **Journal of African Earth Sciences**, [s. l.], v. 115, p. 203–217, 2016.
- SINDERN, Sven. Analysis of Rare Earth Elements in Rock and Mineral Samples by ICP-MS and LA-ICP-MS. **Physical Sciences Reviews**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 1–14, 2017.
- SOUZA, Sheilla Vitorino Carvallho De. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: Delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos**. 2007. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), [s. l.], 2007.
- SUGIYAMA, Naoki. Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 294–302, 2021.

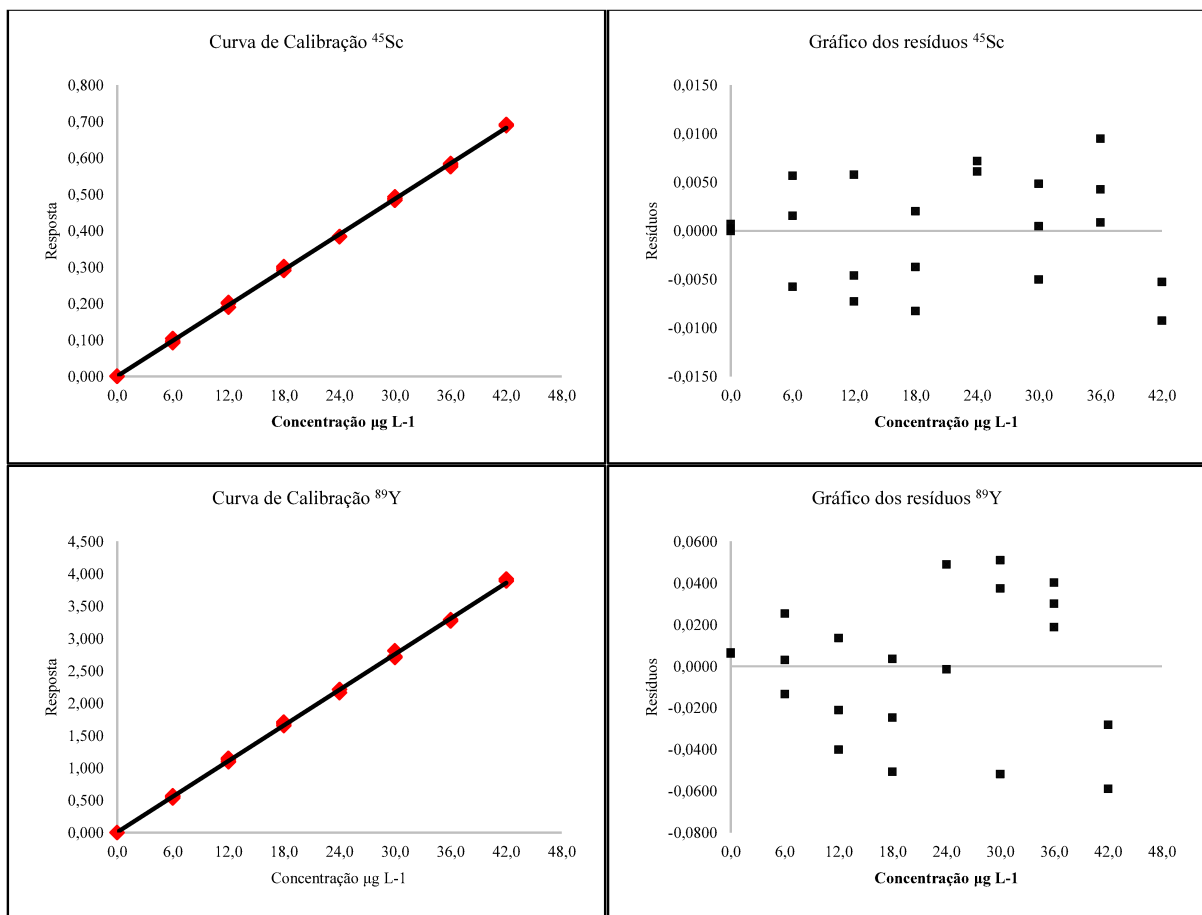
- SULTAN, Khawar; SHAZILI, Noor Azhar. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 1072–1078, 2009.
- TAYLOR, Howard E. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy - Practices and Techniques**. 1. ed. San Diego, California: Academic Press, 2001.
- THOMAS, Robert. A Beginner's Guide to ICP-MS. **Spectroscopy**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 38–55, 2001.
- TROMMETTER, G.; DUMOULIN, D.; BILLON, G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 171, n. July, p. 105922, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105922>>
- U.S. EPA. **Method 3015A (SW-846): microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**. Revision 1 ed. Washington DC.
- U.S. EPA. **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Revision 1 ed. Washington DC.
- USGS. **Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology** U.S. Geological Survey, , 2002.
- VANHAECKE, F. et al. The use of internal standards in ICP-MS. **Talanta**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 737–742, 1992.
- VÁZQUEZ-ORTEGA, Angélica et al. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 391, p. 19–32, 2015.
- VERGILIO, Cristiane dos Santos et al. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020.
- VERPLANCK, P. L. et al. Standard reference water samples for rare earth element determinations. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 231–244, 2001.
- WANG, Tao et al. Anthropogenic Gadolinium Accumulation and Rare Earth Element Anomalies of River Water from the Middle Reach of Yangtze River Basin, China. **ACS Earth and Space Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 3130–3139, 2021.
- WHITE, William M. **Geochemistry**. Nova York: Wiley-Blackwell, 2013.
- WYSOCKA, Irena. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. **Talanta**, [s. l.], v. 221, n. June 2020, 2021.
- WYSOCKA, Irena Agnieszka; KACZOR-KURZAWA, Dorota; POROWSKI, Adam. Development and validation of seaFAST-ICP-QMS method for determination of rare earth elements total concentrations in natural mineral waters. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 388, n. October 2021, p. 133008, 2022.
- ZAWISZA, Beata et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 26, n. 12, p. 2373, 2011.
- ZEREEN, Fahmida; YILMAZ, Vedat; ARSLAN, Zikri. Solid phase extraction of rare earth elements in seawater and estuarine water with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol immobilized Chromosorb 106 for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry.

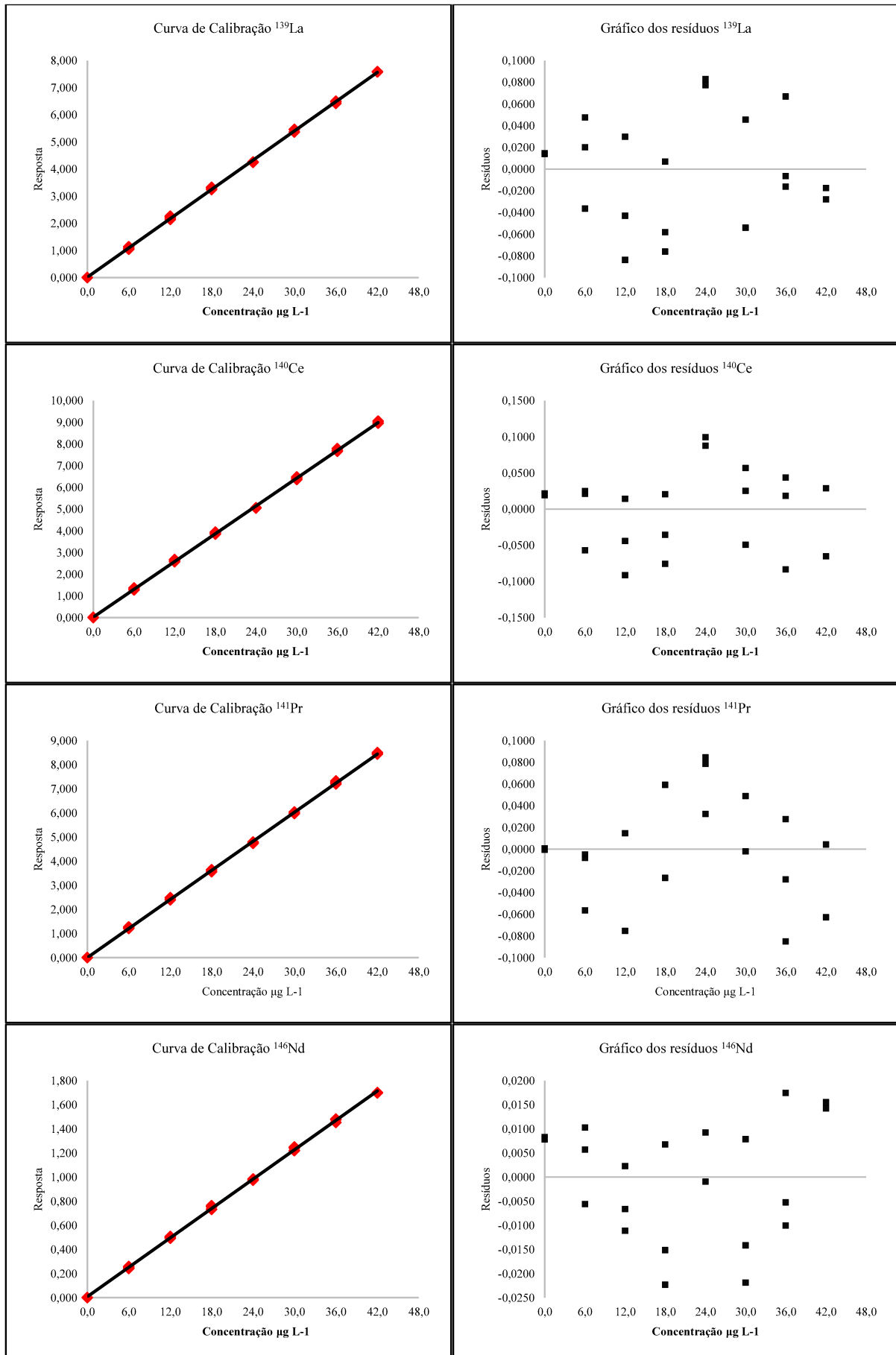
Microchemical Journal, [s. l.], v. 110, p. 178–184, 2013.

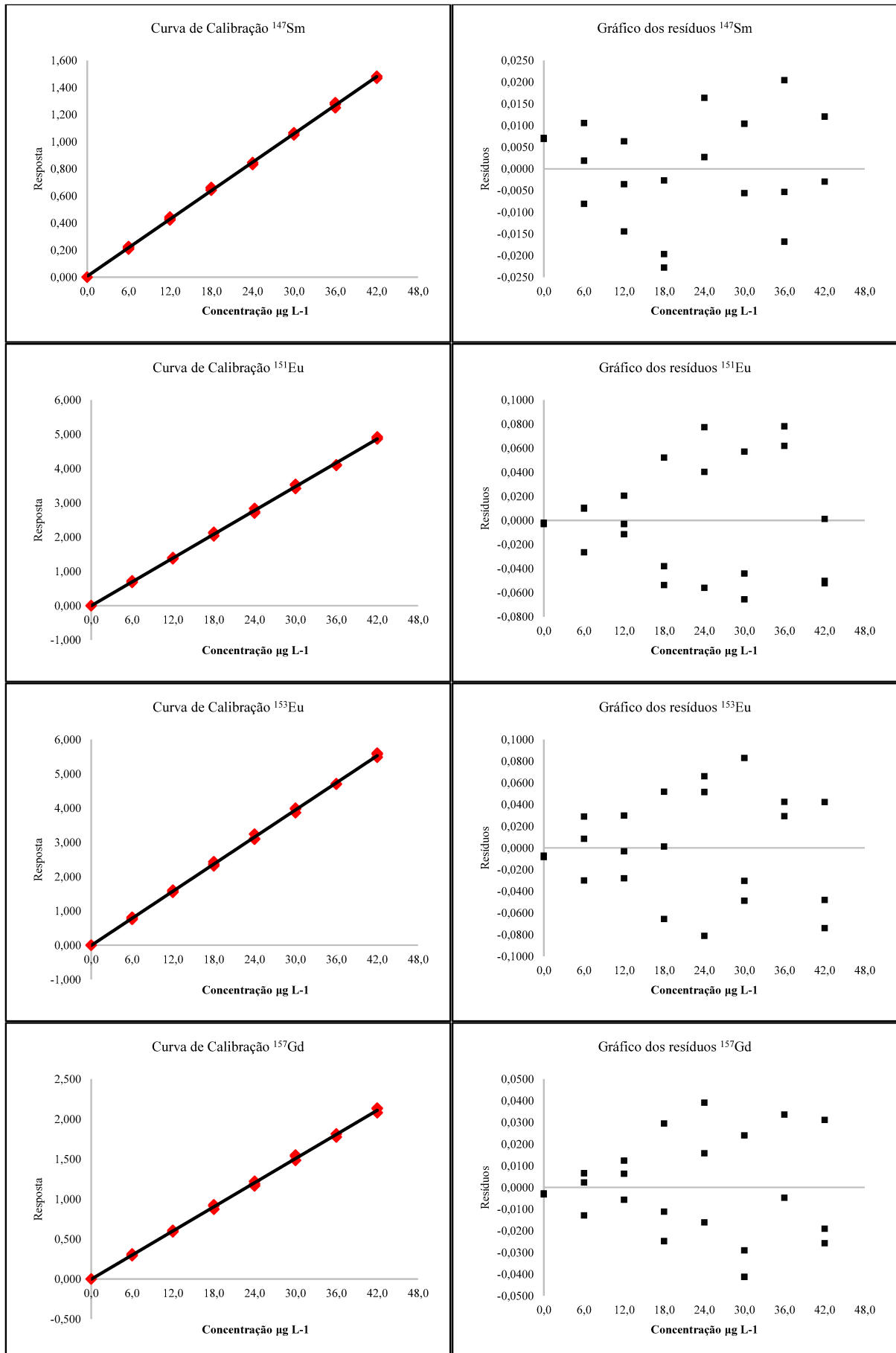
ZHOU, Dan et al. Leaching of rare earth elements from contaminated soils using saponin and rhamnolipid bio-surfactant. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 911–919, 2017.

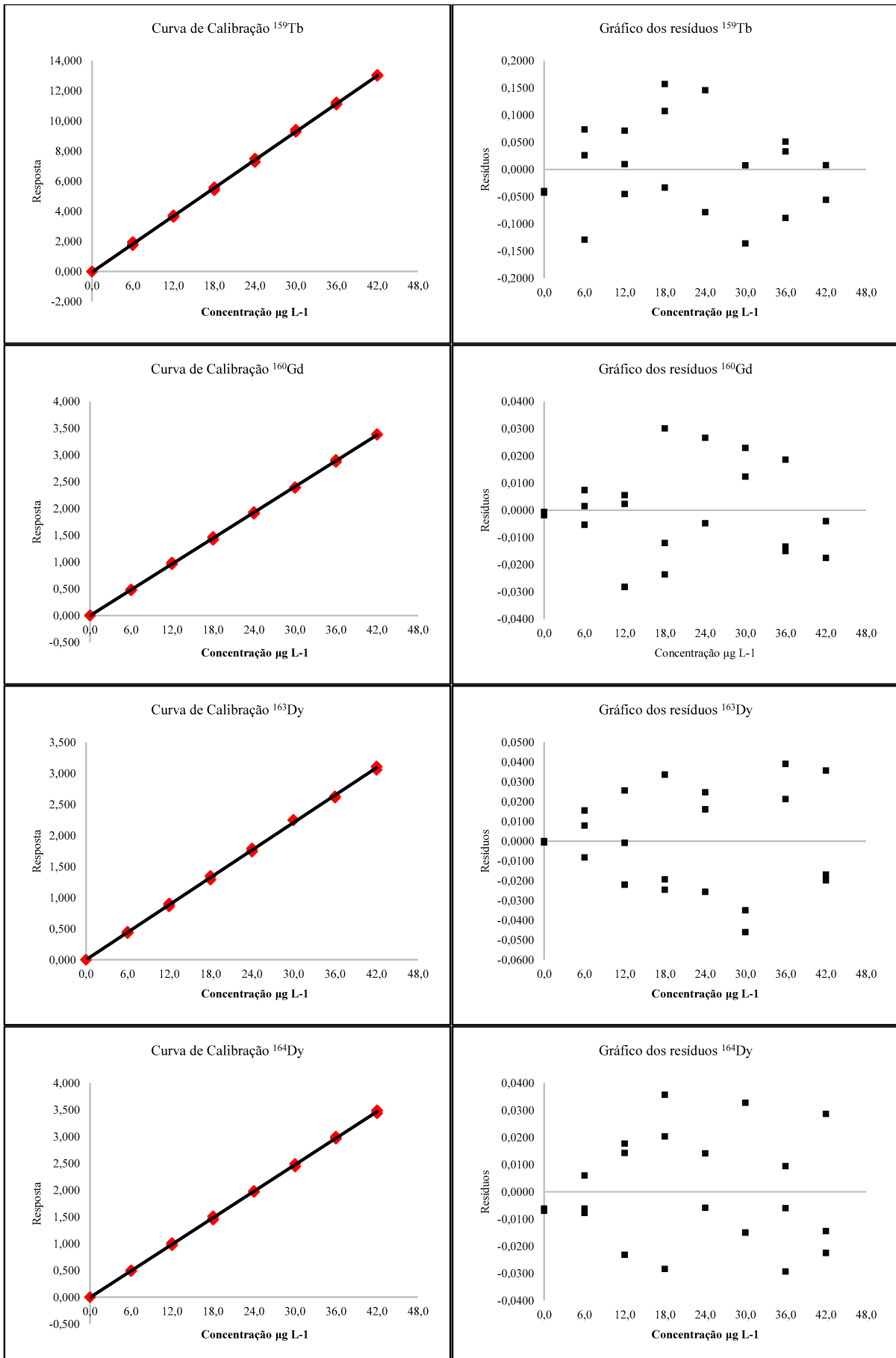
APÊNDICE A – Curvas de calibração e Gráficos de resíduos do método de água superficial

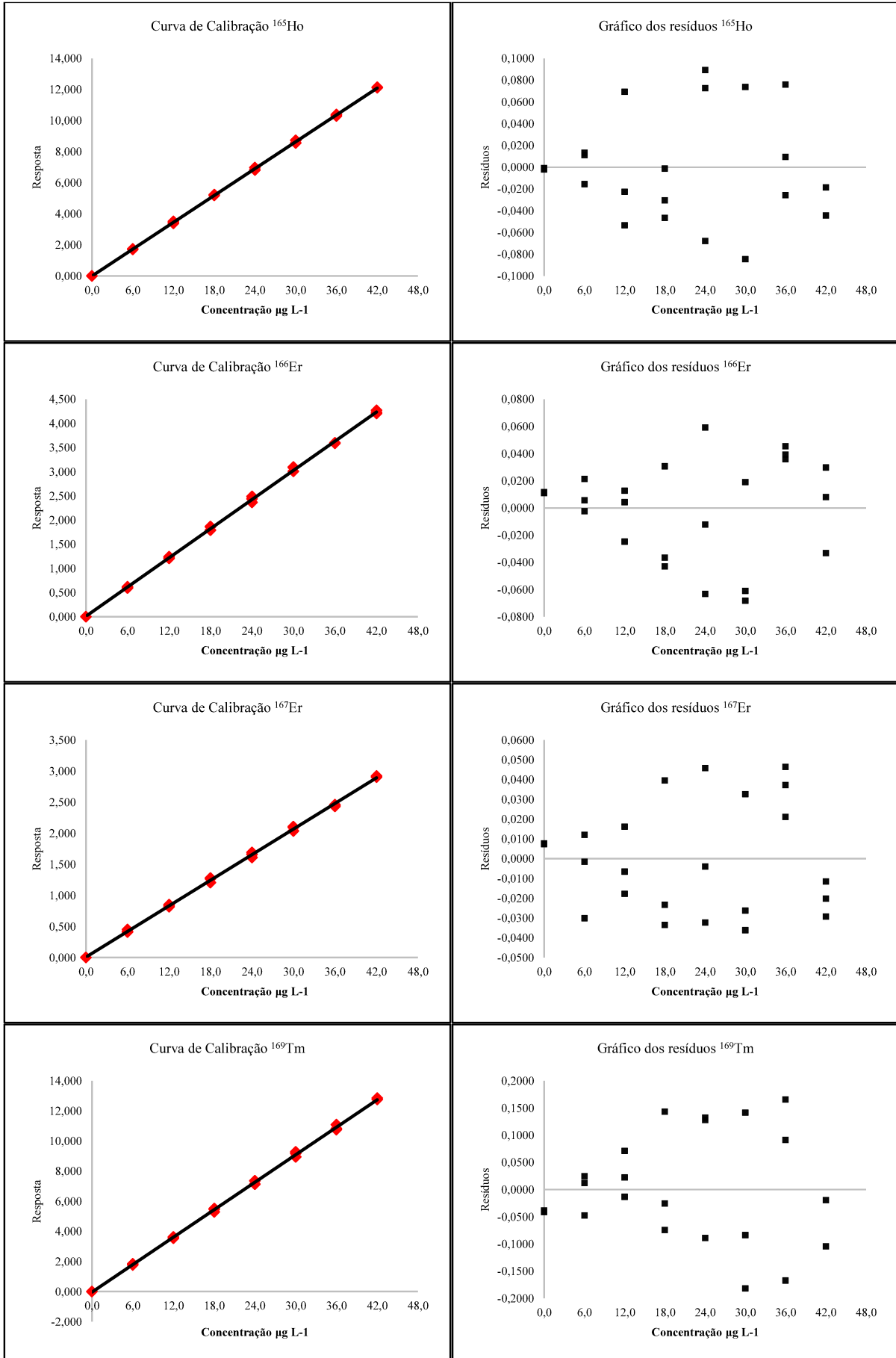
As curvas de calibração, bem como os gráficos de resíduos, traçados e construídos para todos os isótopos avaliados no método de água superficial são mostrados a seguir. Os gráficos de resíduos mostram com clareza a distribuição aleatória dos resíduos ao longo de toda a extensão da curva de calibração. As curvas, por sua vez, ilustram o bom ajuste do modelo linear aplicado.











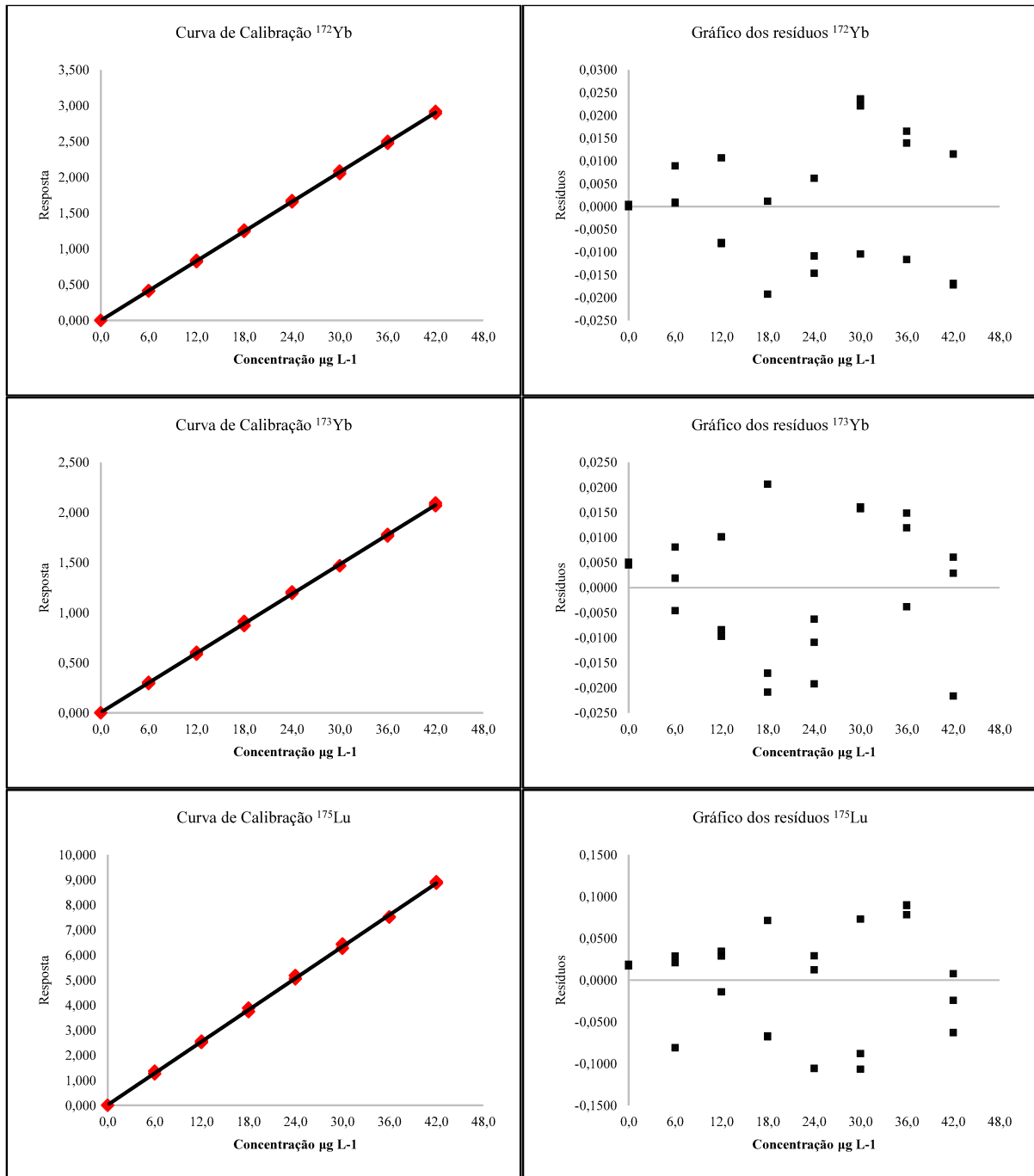
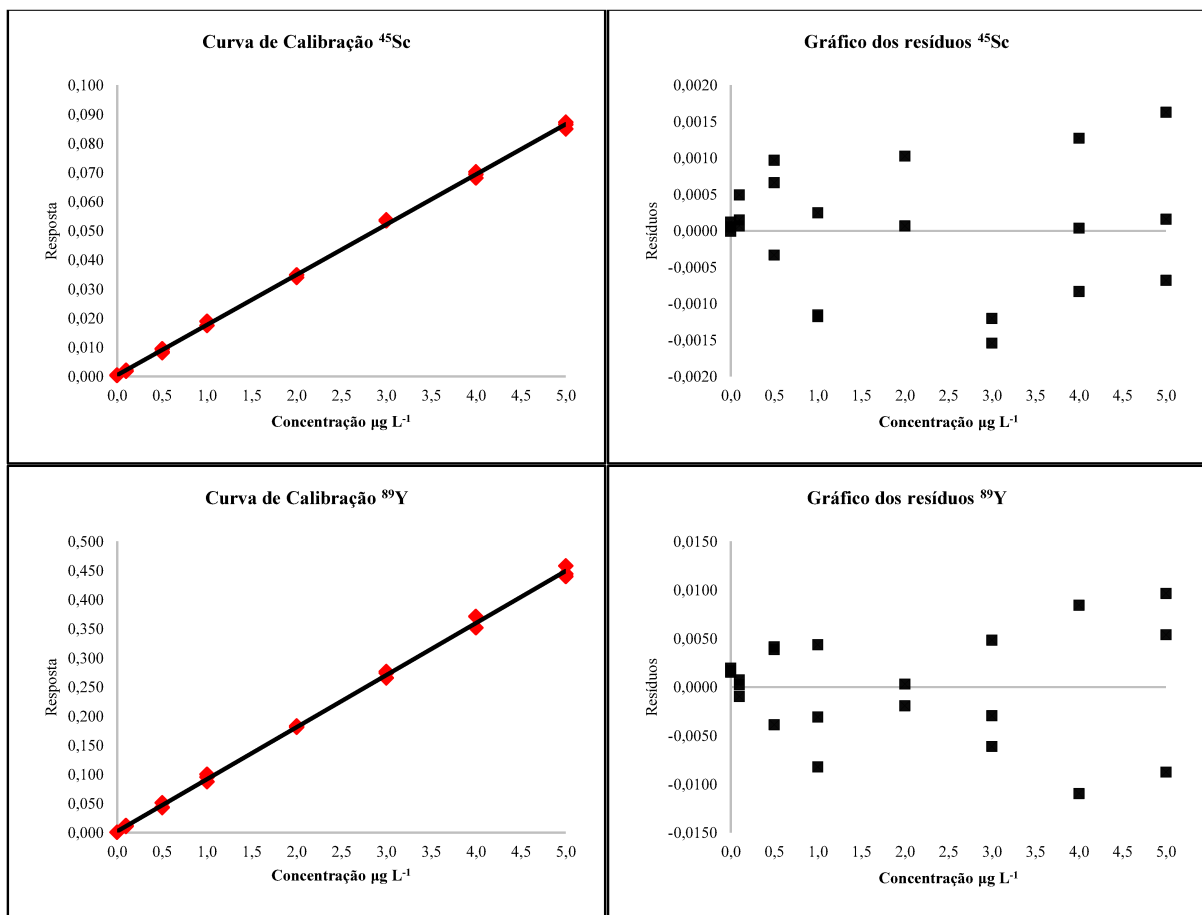
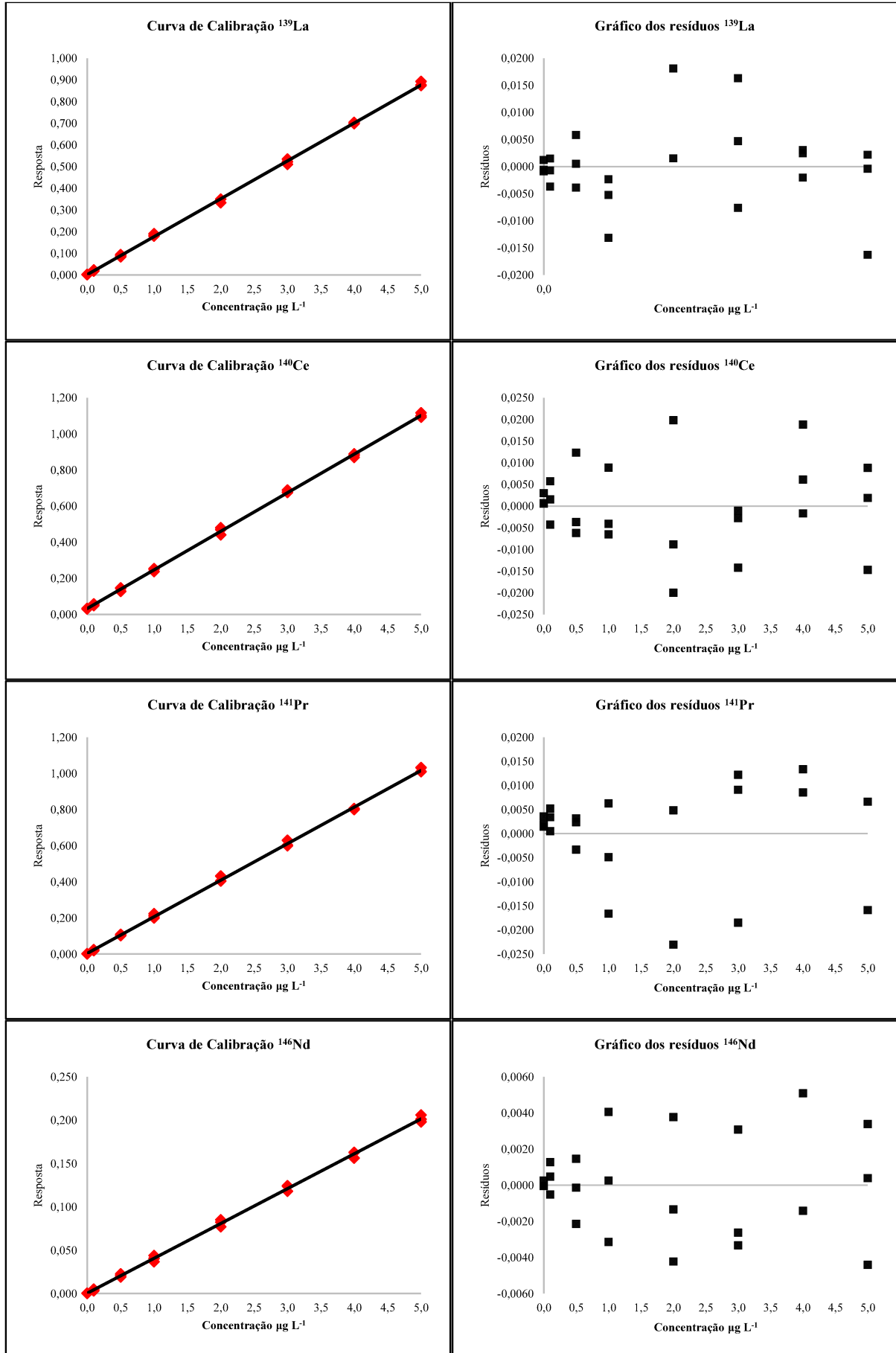


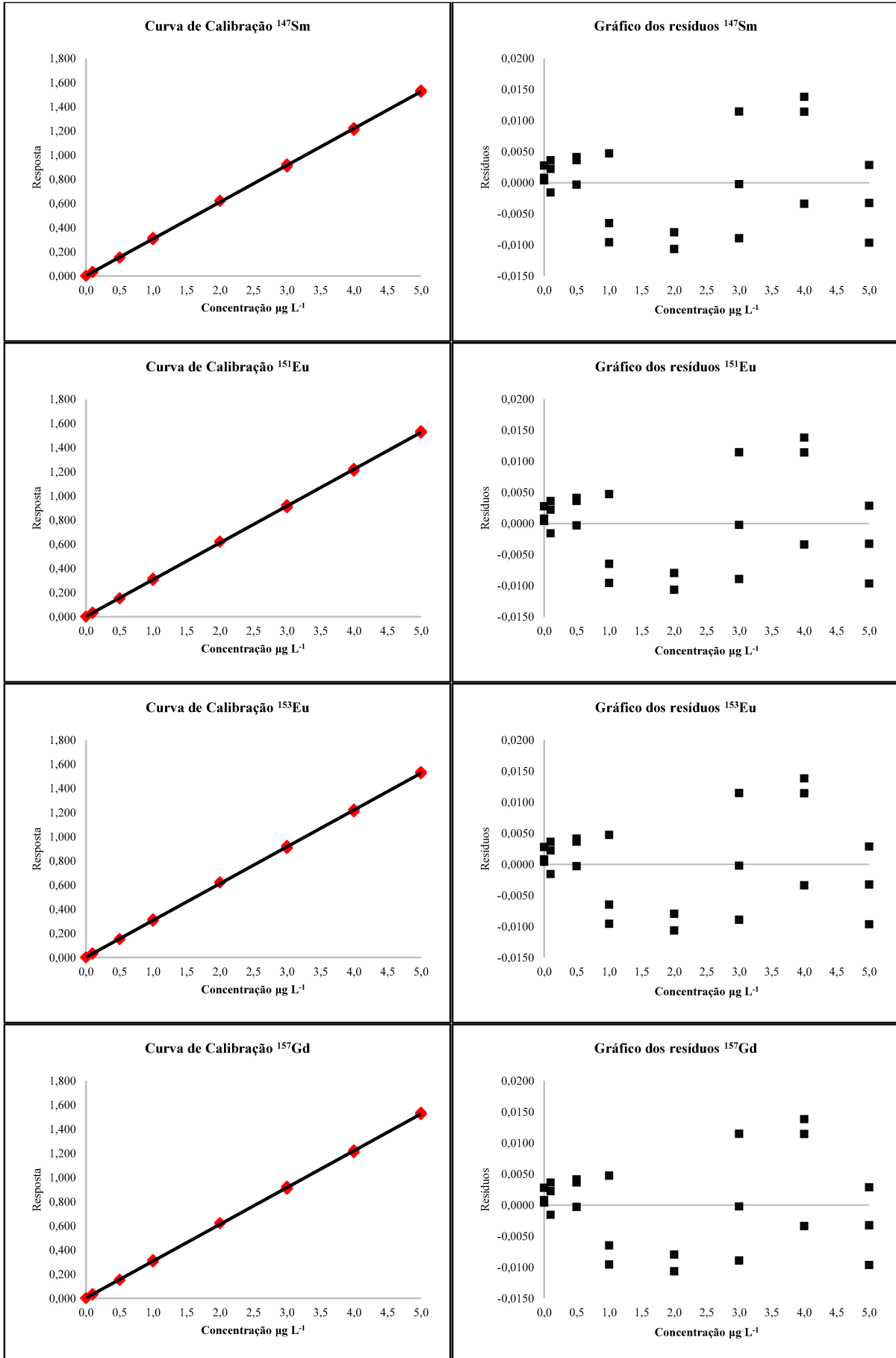
Figura A – 1: Curvas de Calibração e gráficos de resíduos de todos os isótopos validados no método de água superficial

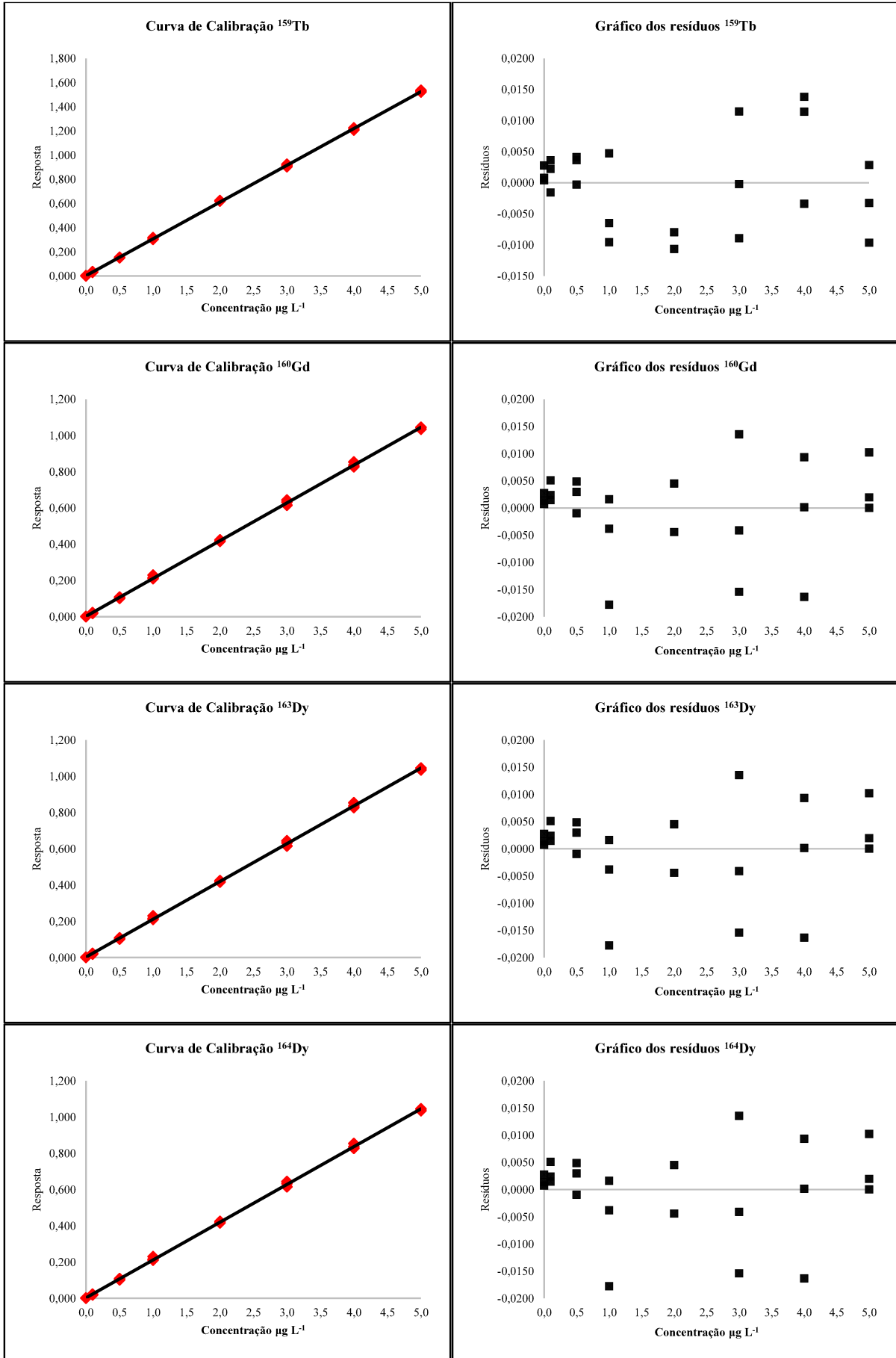
APÊNDICE B – Curvas de calibração e gráficos de resíduos do método de sedimentos

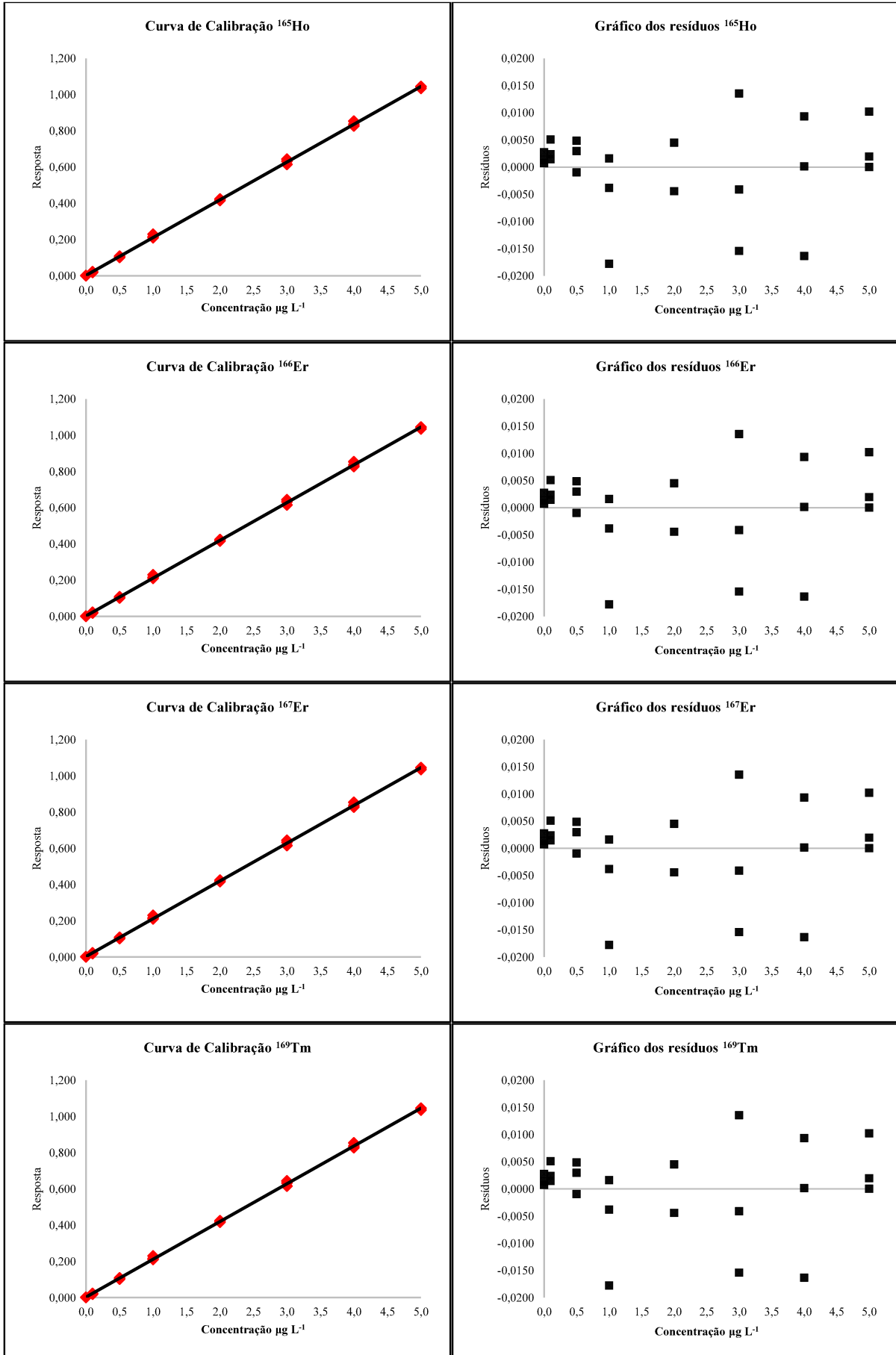
Abaixo, são apresentadas as distribuições gráficas dos resíduos ao lado das curvas de calibração obtidas a partir dos dados da linearidade para o método de sedimentos. Por meio da avaliação visual do gráfico dos resíduos e da curva de calibração é possível concluir que não há desvios significativos da linearidade e a variação dos resíduos acontece de maneira aleatória e homogênea.











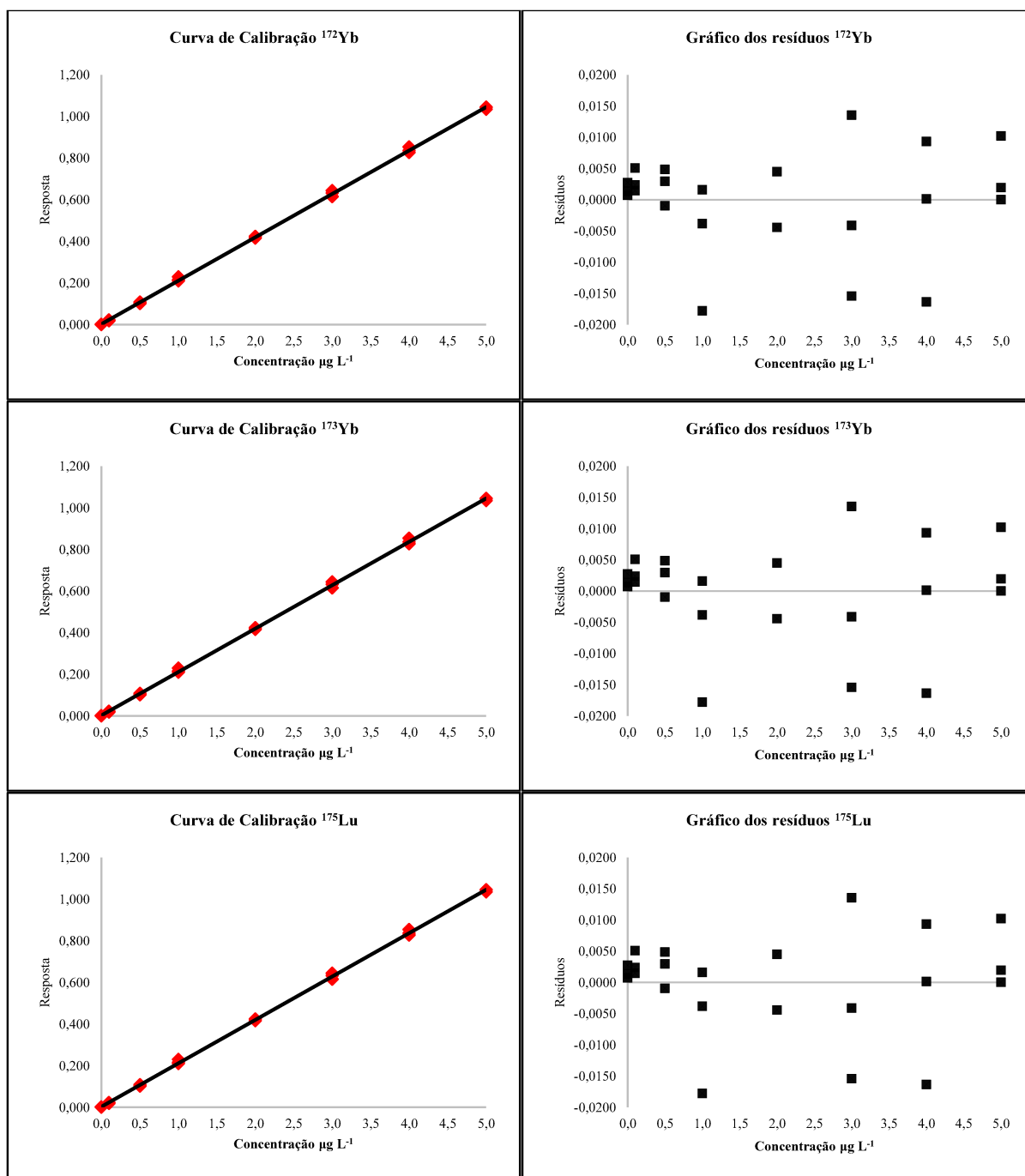


Figura B – 1: Curvas de Calibração e gráficos de resíduos de todos os isótopos validados no método de sedimentos.

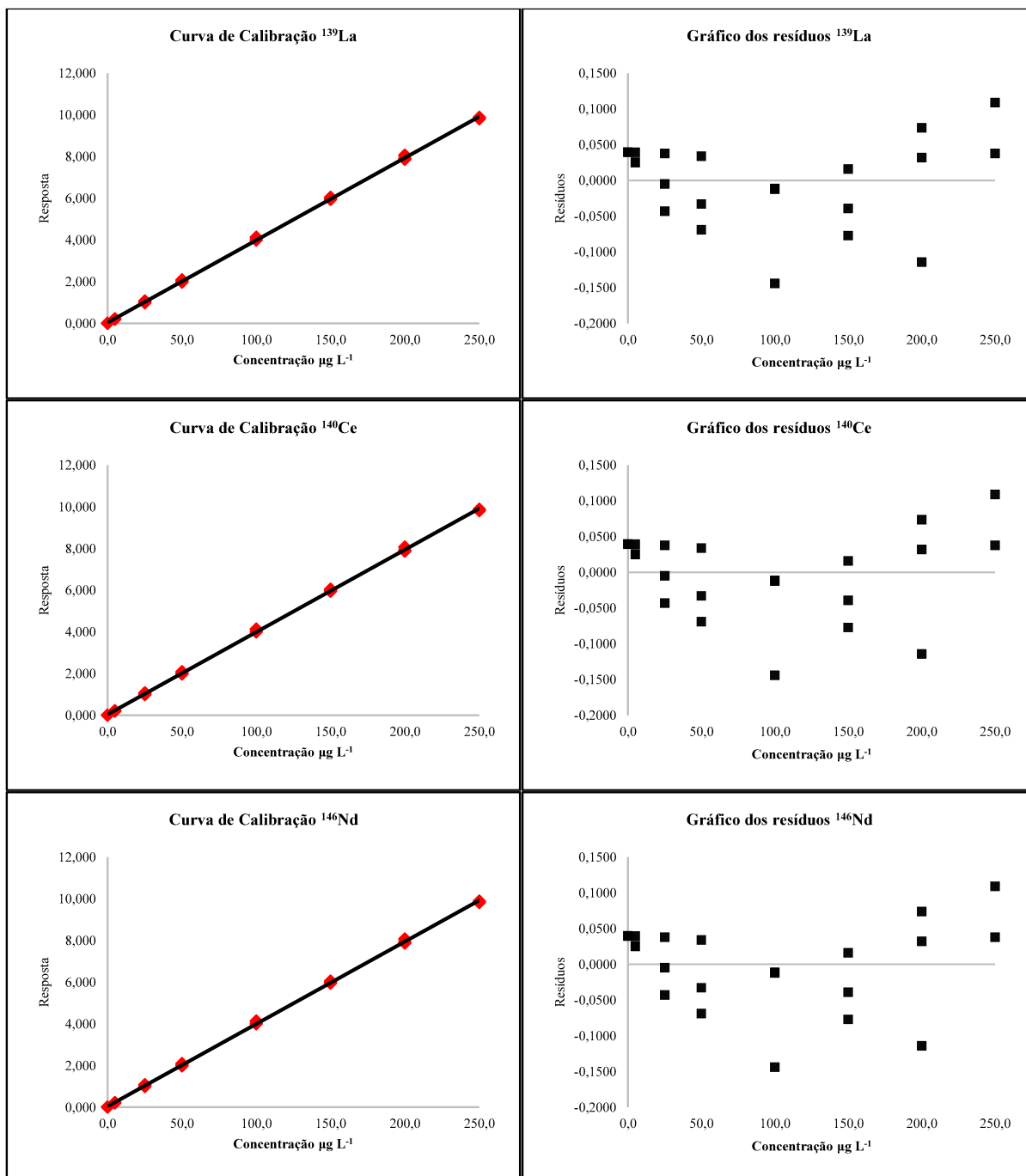


Figura B – 2: Curvas de Calibração e gráficos de resíduos da segunda faixa linear para os isótopos validados no método de sedimentos.