

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Ciências Matemáticas e da Terra

Instituto de Química

Graduação em Química com Atribuições Tecnológica



Felippe Ceraso Gonçalves

**ANÁLISE MULTIVARIADA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
MOLECULAR UV-VIS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES**

Rio de Janeiro

2023

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Terra
Instituto de Química
Graduação em Química com Atribuições Tecnológica



Felippe Ceraso Gonçalves

**ANÁLISE MULTIVARIADA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
MOLECULAR UV-VIS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES**

Trabalho de conclusão do curso de
Química – Atribuições Tecnológicas do
Instituto de Química, Centro de Ciências
Matemáticas e da Terra, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos para a conclusão da graduação.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Jéssica Frontino Paulino

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C625a Ceraso Gonçalves, Felipe
Análise multivariada associada à espectrometria de absorção molecular UV-Vis para a determinação de elementos terras raras em resíduos de lâmpadas fluorescentes / Felipe Ceraso Gonçalves. -- Rio de Janeiro, 2023.
60 f.

Orientadora: Fernanda Veronesi Marinho Pontes.
Coorientadora: Jéssica Frontino Paulino.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. lâmpadas fluorescentes. 2. métodos multivariados . 3. espectrometria UV-Vis. 4. elementos terras raras. I. Veronesi Marinho Pontes, Fernanda, orient. II. Frontino Paulino, Jéssica, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família. Começando pela minha mãe Isabela Ceraso, que me ensinou a ter responsabilidade com os estudos, que sempre me incentivou e acreditou em mim. Agradeço também ao meu pai Marcelo Gonçalves, que nunca mediu esforços para me proporcionar um ensino de qualidade e que também sempre acreditou que eu poderia chegar até aqui. Às minhas avós Therezinha e Cora e meu avô Natal, que infelizmente não está mais aqui, agradeço por sempre terem demonstrado sentir muito orgulho do caminho que escolhi seguir e por sempre terem me cercado com aquele amor incondicional que só os avós sentem. Gratidão também à minha irmã Gabriella Ceraso que é a pessoa que eu mais amo no mundo e que me inspira a ser um irmão tão incrível quanto ela.

Agradeço aos meus padrinhos, Maria Gina e José Augusto, que sempre estiveram presentes na minha criação e que também vibram pelas minhas conquistas. Agradeço também ao meu tio Alexandre Ceraso que sempre me apoiou e que me ajudou muito com seus cuidados nesses últimos meses da minha graduação.

Agradeço imensamente às minhas orientadoras acadêmicas, Fernanda Veronesi e Jéssica Paulino, que confiaram em mim e que me dão a honra de aprender com elas desde 2018. Além de excelentes profissionais, são também pessoas com um coração gigantesco que tornaram a minha experiência na graduação muito mais leve. Sem vocês tudo teria sido diferente. Me fizeram acreditar que daria certo todas as vezes que eu estava desesperado duvidando da minha capacidade. Agradeço também a professora Daniella Vale, com quem aprendi muito nos últimos meses e que foi crucial para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por toda a atenção dedicada.

À minha irmã de consideração, Isabella Annuza, que me ensina muito sobre a vida e com quem aprendo ser uma pessoa melhor a cada dia. Obrigado pela cumplicidade e por todos os anos de amizade. Agradeço a minha amiga Beatriz Mamede, que sempre me deu força nos momentos mais difíceis e que também sempre acreditou em mim. Obrigado pela parceria, pelas conversas e conselhos. Agradeço também ao meu amigo Uriel Teixeira, com quem aprendo que não preciso ser tão pragmático, me ajudando enxergar a praticidade das coisas. Obrigado por ser meu melhor amigo.

À minha eterna dupla Raquel Capilla, que se tornou meu grude desde o meu primeiro contato com o ambiente universitário. Obrigado pela parceria ao longo de todos esses anos, pelas conversas e palhaçadas, por ter casado comigo no CAIQ, por ter tornado os laboratórios de síntese inorgânica mais divertidos e por ter aproveitado junto comigo tudo aquilo que o Instituto Química tem para nos proporcionar fora da sala de aula. Agradeço à minha dupla analítica e animada João Victor Meirelles, que me inspira como profissional e que alegra meus dias com seu senso de humor único. Obrigado pelas conversas enriquecedoras e pelo apoio de sempre. Agradeço também ao meu grande amigo Marcos Aurélio, que é a pessoa mais inteligente que eu conheço e que me ensinou muito, não só sobre química, mas principalmente sobre a vida. Obrigado por acreditar em mim todas as vezes que eu desacreditei e por me ajudar a crescer e amadurecer como profissional.

Aos meus amigos Andressa Ribeiro, Flávia Rodrigues, Raphael Harris, Juliana Falcão e Valter Souza, que também estão presentes desde o início da minha trajetória e tornaram meus dias mais agradáveis ao longo dos últimos seis anos. Obrigado por tudo.

Agradeço também às amigas que fiz no Colégio Pedro II, Beatriz Bezerra, Laura Letícia, Camila Bello, Diana Miranda, Gabriela Assino e Sophia Nascimento, que já me conheciam no início desse sonho e que agora acompanham também o fim desse ciclo. Obrigado família GDM por sempre estar presente.

Às minhas amigas Monique Resende e Sissa Lorryne que acompanharam de perto e me deram muita força neste último ano de graduação. Muito obrigado.

Gostaria de agradecer também ao Instituto de Química e aos profissionais que atuam para manter o seu bom funcionamento mesmo diante de tantos desafios que as instituições públicas vem enfrentando nos últimos anos. Agradeço também a todas as instituições públicas que me acolheram e contribuíram para a minha formação. Ao Colégio Pedro II, onde cursei meu ensino médio e onde comecei a idealizar os sonhos que hoje estou começando a realizar. À Universidade Federal do Rio de Janeiro, que me acolheu nos últimos seis anos e que hoje forma uma mente pensante, crítica e que sempre defenderá a importância da ciência e das instituições para o desenvolvimento de uma nação. Por último, à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, onde estagiei e tive minha primeira experiência profissional.

RESUMO

GONÇALVES, Felipe Ceraso. Análise Multivariada associada à espectrometria de absorção molecular UV-Vis para a determinação de elementos terras raras em resíduos de lâmpadas fluorescentes. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

Elementos terras raras (ETR) são um grupo de elementos de grande importância tecnológica e com características físicas e químicas semelhantes entre si. Devido ao aumento do consumo global, fruto dos avanços tecnológicos das últimas décadas, os lixos eletrônicos se tornaram os resíduos com fluxo de geração mais rápido. Além dos problemas ambientais envolvendo a deposição indevida desses resíduos, que apresentam ETR e outros metais potencialmente tóxicos em sua composição, a extração mineral dos elementos terras raras também gera grande quantidade de resíduos que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. A recuperação desses metais a partir de resíduos com uma rota secundária de produção seria uma alternativa ambientalmente amigável, podendo ainda melhorar o problema da balança econômica relacionado às terras raras. Dentre os resíduos eletroeletrônicos, as lâmpadas fluorescentes vêm apresentando um aumento no número de unidades descartadas desde a política de banimento de lâmpadas incandescentes. Esses resíduos são constituídos por um pó de fósforo rico em terras raras e são uma preocupação do ponto de vista ambiental. A caracterização química desses resíduos é uma etapa essencial para auxiliar nos processos de reciclagem, que podem diminuir a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos no ambiente e estimular a recuperação das terras raras para suprimento da indústria de alta tecnologia.

O objetivo do trabalho é desenvolver um método analítico para determinar a concentração simultânea de La, Eu, Gd, Y, Ce e Tb em resíduos de lâmpadas fluorescentes a partir de um método cromogênico utilizando espectrometria de absorção molecular UV-Vis e ferramentas quimiométricas multivariadas para construção do modelo. O reagente cromogênico escolhido foi o arsenazo-III. Os métodos quimiométricos avaliados nesse estudo foram regressão linear múltipla (MLR, do inglês, *multi-linear regression*), a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *partial least square*) e rede neural artificial (ANN, do inglês, *artificial neural network*). Os resultados foram obtidos a partir do *software* de visualização e

tratamento de dados, *Orange*. Os modelos foram consolidados a partir dos dados obtidos na leitura de soluções padrão, enquanto o poder de predição para cada modelo foi testado a partir das amostras de controle, que foi preparada com as soluções padrão de ETR em concentrações diferentes das analisadas no estudo de varredura, mas respeitando a faixa de concentração estabelecida previamente. A partir desses resultados, os parâmetros de avaliação foram considerados satisfatórios (R^2 maior ou igual a 0,90) para La, Y, Ce e Tb utilizando o modelo não linear ANN. Apesar disso, as predições geradas por esse modelo forneceram apenas resultados negativos para as amostras de controle, indicando possível influência do reagente cromogênico na construção do modelo.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Tabela periódica dos elementos com destaque para os ETR.
- Figura 2** – Aplicação de diferentes técnicas analíticas para determinação de ETR.
- Figura 3** – Esquema de representação e operação de uma lâmpada fluorescente.
- Figura 4** – Estrutura de uma rede neural artificial.
- Figura 5** – Funcionamento de uma rede neural artificial.
- Figura 6** – Comportamento das funções de ativação.
- Figura 7** – Espectrofotômetro UV-Vis modelo *Agilent Cary 8454*.
- Figura 8** – Esquema para tratamento de dados de soluções padrão de ETR usando *Orange*.
- Figura 9** – Esquema para tratamento de dados das amostras de controle usando *Orange*.
- Figura 10** – Esquema para obtenção das repostas para cada modelo estudado usando *Orange*.
- Figura 11** – Erro absoluto das predições de concentração de La por cada modelo para amostras de controle de La.
- Figura 12** – Erro absoluto das predições de concentração de Y por cada modelo para amostras de controle de La.
- Figura 13** – Espectro sobreposto das amostras de controle.
- Figura 14** – Espectro solução de Arsenazo-III.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Abundância, recursos, produção e aplicações de ETR.

Tabela 2 – Fórmula molecular de diferentes fósforos de ETR presentes em lâmpadas fluorescentes.

Tabela 3 – Concentração de ETR em amostra de LF determinadas por digestão em chapa de aquecimento.

Tabela 4 – Comprimentos de onda de máxima absorção para cada ETR estudado.

Tabela 5 – Concentrações das amostras de controle para cada elemento estudado.

Tabela 6 – Condições dos parâmetros da PLS e Rede Neural para cada ETR estudado.

Tabela 7 – Valores de LD e LQ para cada ETR estudado.

Tabela 8 – Parâmetros de avaliação de cada modelo para cada ETR estudado.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANN** – Rede neural artificial (do inglês, *artificial neural network*)
- Ar-III** – Arsenazo III
- CE-UV-Vis** – Eletroforese capilar acoplada à detecção UV-Vis (do inglês, *capillary electrophoresis coupled with UV-Vis detection*)
- ETR** – Elementos terras raras
- ETRL** – Elementos terras raras leves
- ETRP** – Elementos terras raras pesados
- IC-UV-Vis** – Cromatografia de íons acoplada à detecção por UV-Vis (do inglês, *ion chromatography with UV-Vis detection*).
- ICP-MS** – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- ICP OES** – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
- IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- LD** – Limite de detecção
- LED** – Diodo emissor de luz (do inglês, *light-emitting diode*)
- LF** – Lâmpadas fluorescentes
- LLLME** – Micro extração líquido-líquido-líquido (do inglês, *liquid-liquid-liquid micro extraction*)
- LQ** – Limite de quantificação
- LV** – Variáveis latentes (do inglês, *latent variables*)
- L-BFGS** – *Limited Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*
- MAE** – Erro médio absoluto (do inglês, *mean absolut error*)
- MRL** – Regressão linear múltipla (do inglês, *multi-linear regression*)
- MSE** – Erro quadrático médio (do inglês, *mean squared error*)
- NAA** – Análise por ativação com nêutrons (do inglês, *neutron activation analysis*)
- OTR** – Óxido de terra rara
- PCR** – Regressão por componente principal (do inglês, *principal component regression*)
- PLS** – Regressão por mínimos quadrados parciais (do inglês, *partial least square*)

PTM – Metais potencialmente tóxicos (do inglês, *potentially toxic metals*)

ReLU – Função linear retificada (do inglês, *rectified linear unit*)

RMSE – Raíz quadrada do erro médio (do inglês, *root mean squared error*)

SGD – Descida de gradiente estocástico (do inglês, *stochastic gradient descent*)

tanh – função tangente-hiperbólica

XRF – Espectrometria de fluorescência de raios X (do inglês, *X-ray fluorescence*)

LISTA DE SÍMBOLOS

- Y – Matriz de variáveis de resposta
- y – Vetor de variável de resposta
- X – Matriz de variáveis preditoras
- x – Vetor de variável preditora
- B – Matriz de coeficientes de regressão
- b – Vetor do coeficiente de regressão
- R – Matriz de erros
- r – Erro do modelo
- I – Número de amostras
- J – Comprimentos de onda
- N – Número de componentes
- E – Matriz identidade
- σ^2 – Variância
- n – Index das variáveis de resposta
- j – Index das variáveis preditoras
- t_a – Fator
- w_a – Peso
- A – Número de fatores ou pesos
- W – Matriz de pesos
- T – Matriz de fatores de X
- U – Matriz de pesos de Y
- P' – Matriz de cargas de X
- C' – Matriz de cargas de Y
- F – Matriz de erros de X
- G – Matriz de erros de Y
- ' – Matriz transposta
- s – Desvio padrão das soluções branco
- S – coeficiente angular da curva analítica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Elementos terras raras	17
2.1.1 Importância tecnológica, balança econômica e impactos ambientais 19	
2.1.2 Técnicas analíticas para a determinação de ETR	24
2.2. Lâmpadas fluorescentes	27
2.3. Reagentes cromogênicos.....	29
2.4. Métodos quimiométricos.....	31
2.4.1. Regressão Linear Multivariada (MLR).....	33
2.4.2. Regressão de Componente Principal (PCR)	33
2.4.3. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	34
2.4.4. Redes Neurais Artificiais (ANN)	36
3. OBJETIVO.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Instrumental.....	41
4.2. Reagentes e amostras	42
4.3. Procedimentos	42
4.3.1. Determinação dos limites de detecção e quantificação.....	42
4.3.2. Estudo de varredura com soluções padrão	43
4.3.3. Amostras de controle	44
4.3.4. Digestão ácida das amostras de resíduos de LF.....	44
4.3.5. Análise da amostra de lâmpadas fluorescentes	45
4.3.6. Análise de dados	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6. CONCLUSÃO.....	52
7. PERSPECTIVAS	53
8. REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

Elementos terras raras (ETR) são um grupo de elementos compostos pelos lantanídeos, ítrio e escândio. Além das aplicações metalúrgicas e catalíticas, os ETR ganharam importância na indústria de alta tecnologia por serem matérias-primas essenciais para a produção de componentes de computadores, celulares, televisão, DVDs, baterias recarregáveis, microfones, lâmpadas fluorescentes e de LED (diodo emissor de luz, do inglês, *light-emitting diode*), lasers, raios-X, cabos de fibra óptica, mísseis, armas, entre outros (Bartekova, 2014; Massari; Ruberti, 2013). Essas aplicações são possíveis devido às suas propriedades: alta ductibilidade e maleabilidade, são magnetizáveis, bons condutores de calor e eletricidade, luminescentes e baixa dureza (de Moraes; Seer, 2018). Nas últimas décadas, os ETR transcenderam os domínios do científico e tecnológico, sendo considerados materiais estratégicos nos campos de defesa e energia, estando intimamente associados à soberania de uma nação (Filho et al., 2019).

Atualmente, a produção de ETR enfrenta um problema econômico devido à ausência de materiais substitutos e à demanda cada vez maior por produtos finais que utilizam esses elementos como matéria-prima, acarretando em um desequilíbrio entre demanda e abastecimento (problema da balança econômica). Esse problema é uma consequência não só do fornecimento de ETR estar concentrado no monopólio chinês, mas também das características geológicas dos minérios de onde os ETR são extraídos (Schlinkert; van den Boogaart, 2015; Filho et al., 2019).

Além da questão econômica envolvendo essas matérias-primas, os impactos ambientais causados pela exploração indevida das reservas de ETR, que gera enormes quantidades de rejeitos perigosos, e pelo descarte inadequado de lixo eletrônico, que são materiais concentrados nesses elementos, também são uma preocupação. A fim de minimizar tanto os impactos econômicos como também os ambientais, a reciclagem de ETR surge como uma alternativa, uma vez que o fornecimento de ETR por uma rota secundária diminuiria a quantidade de resíduos eletrônicos disponíveis no ambiente, reduziria o excesso de produção de elementos com demanda inferior ao seu abastecimento e diminuiria a dependência da exportação chinesa (Schulze et al., 2018; Haque et al., 2014).

Após a política de banimento das lâmpadas incandescentes e o surgimento das lâmpadas de LED, o consumo e, conseqüentemente, o descarte de lâmpadas fluorescentes (LF) vem aumentando anualmente (Ippolito et al., 2017). Até a última década, a geração anual de resíduos de LF era estimada em 206 milhões de unidades (Bacila et al., 2014). Esses resíduos representam um grande perigo do ponto de vista ambiental, principalmente devido ao mercúrio e outros metais potencialmente tóxicos (PTM, do inglês, *potentially toxic metals*) presentes em sua composição (de Farias et al., 2020), e que se não tratados adequadamente podem causar impactos significativos ao meio ambiente.

As LF convencionais são constituídas basicamente por um bulbo de vidro preenchido com gás inerte (normalmente argônio) e vapor de mercúrio. A parede interna do bulbo de vidro é revestida por pó de fósforo que é responsável pela emissão de luz. Esse pó de fósforo é constituído basicamente por compostos químicos inorgânicos ricos em ETR. Sendo assim, a reciclagem desses resíduos além de diminuir a disponibilidade de PTM no meio ambiente, também viabiliza a recuperação de ETR para um suprimento sustentável da indústria de alta tecnologia.

Para avaliar e propor métodos de recuperação de ETR em resíduos de LF é necessário efetuar a caracterização da matriz a partir de análises químicas. A determinação de ETR apresenta algumas dificuldades devido à similaridade entre as propriedades físicas e químicas desses elementos, principalmente quando se trata de uma matriz que envolve uma mistura de ETR. As técnicas de quantificação mais utilizadas para a determinação desses elementos são a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), espectrometria de fluorescência de raios X (XRF, do inglês, *X-ray fluorescence*) e análise por ativação com nêutrons (NAA, do inglês, *neutron activation analysis*). A espectrofotometria UV-Vis não costuma ser muito aplicada para a determinação de ETRs devido à baixa seletividade da técnica para esses elementos (Zawisza et al., 2011). A similaridade entre os raios iônicos e as estruturas eletrônicas da camada externa tornam a separação e distinção desses elementos complicada para a quantificação de cada um através dessa técnica. A determinação de ETR se torna especialmente complicada quando se deseja determinar mais de um analito em uma

amostra contendo mistura de ETR devido à sobreposição de sinais espectrais dos diferentes elementos. Porém, o desempenho da espectroscopia UV-Vis pode ser significativamente aprimorado com o auxílio de ligantes cromogênicos e ferramentas quimiométricas (Kirsanov et al., 2017).

Os reagentes cromogênicos são substâncias constituídas por grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos insaturados que absorvem radiação do infravermelho ao ultravioleta. Na literatura, existe uma diversidade de métodos utilizando diferentes reagentes cromogênicos, porém o mais utilizado quando se trata da determinação de lantanídeos e actinídeos é o arsenazo-III (Uhrovčík et al., 2013). Esse reagente forma complexos coloridos diferentes com íons bi- e trivalentes sob condições de pH ácido, proporcionando um contraste bem definido na transição da cor rosa para o azul-esverdeado ou vermelho framboesa (Hogendoorn et al., 2018). Apesar disso, os métodos colorimétricos envolvendo esses reagentes normalmente são eficazes apenas quando a determinação de um único metal é requerida por conta da baixa seletividade desses ligantes (Kirsanov et al., 2017).

Para contornar o problema da insuficiente seletividade e sobreposição de sinais espectrais quando se trata da determinação de ETR uma amostra multicomponente, a utilização de ferramentas quimiométricas se torna uma alternativa a ser considerada. Para esses casos, a abordagem univariada não é satisfatória. Na abordagem multivariada, a absorvância para uma série de comprimentos de onda é considerada, reduzindo o ruído e diminuindo os sinais de interferência (Prajapati et al., 2016).

A quimiometria tem origem a partir da década de 1960 com o advento da computação e é o termo utilizado para descrever a ciência que lida com dados químicos a fim de obter informações a partir de modelos matemáticos multivariados (Kirsanov et al., 2017). Dentre esses modelos, os mais citados na literatura são a regressão linear múltipla (MLR, do inglês, *multi-linear regression*), a regressão por componentes principais (PCR, do inglês, *principal component regression*) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *partial least square*). Dentre eles, a MLR é o mais antigo e menos utilizado, o PCR é amplamente usado para dados com alto grau de covariância entre as variáveis independentes e o PLS é baseado na interrelação dos métodos PCR e MLR e normalmente é o método que

fornece os melhores resultados, sendo o mais utilizado nos âmbitos da química e tecnologia (Prajapati et al., 2016).

Porém, quando se trata de amostras mais complexas, um modelo linear pode não ser o mais adequado para descrever o sistema e solucionar o problema. Nesses casos, as redes neurais artificiais se mostram uma ferramenta vantajosa. As redes neurais são um conjunto de modelos matemáticos capazes de simular o sistema neurológico humano, sendo aplicada, por exemplo, no reconhecimento de padrões (Oikawa; Ishiki, 2013). O desenvolvimento desses modelos matemáticos está intimamente ligado à inteligência artificial e ao aprendizado de máquina. O processo de aprendizado de uma rede neural é baseado em exemplos (Ding, 2011). Aos argumentos de entrada da rede, são atribuídos pesos que, em seguida, são agregados e ponderados para gerar um valor agregado. Esse valor é submetido a uma transformação não linear utilizando uma função de ativação. No modelo supervisionado, onde a variável de resposta é conhecida, a resposta gerada pela rede é comparada com a resposta desejada e a função de perda calcula o erro associado à resposta do modelo. A partir do erro, a informação retorna aos neurônios da rede, uma função de otimização é aplicada e os pesos são reajustados para aprimoramento da previsibilidade do modelo. Através de sucessivas apresentações dos dados de entrada e saída previamente conhecidos, a rede aprende a relação entre os dois argumentos e procura reduzir o erro quadrático médio em cada iteração do treinamento por meio de um algoritmo de minimização de erros (Oikawa; Ishiki, 2013).

O presente trabalho apresenta um estudo para o desenvolvimento de um método espectrofotométrico na região do UV-Vis associado a ferramentas de análise multivariada para determinação de ETR em resíduos de LF utilizando o reagente cromogênico arsenazo-III. Os elementos estudados foram La, Eu, Gd, Y, Ce e Tb. A primeira etapa do trabalho consistiu num estudo de varredura de soluções padrão desses ETR em diferentes concentrações. Na segunda etapa, o objetivo foi conhecer a previsibilidade do modelo obtido para cada elemento por dois métodos quimiométricos lineares, a MLR e a PLS, e um método não linear, as redes neurais artificiais, a partir de estudos com amostras de controle. A decomposição das amostras de LF foi feita utilizando método consolidado de digestão ácida em chapa de aquecimento. O tratamento dos dados obtidos foi feito utilizando um *software* gratuito de aprendizado de máquina e visualização de dados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta informações sobre os elementos terras raras, sua importância tecnológica e seus métodos de determinação, as lâmpadas fluorescentes, reagentes cromogênicos e métodos quimiométricos.

2.1. Elementos terras raras

Os ETR são classificados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um conjunto de 17 elementos químicos constituídos pelos 15 elementos da família dos lantanídeos, ítrio e escândio (Figura 1). Esse conjunto de elementos pode ser subdividido em três subgrupos de acordo com a sua densidade: (i) elementos leves, La, Ce, Pr, Nd e Pm; (ii) médios, Sm, Eu e Gd; e (iii) pesados, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y e Sc (da Luz; Lins, 2008; de Moraes; Seer, 2018).

Figura 1 – Tabela periódica dos elementos com destaque para os ETR.

The figure shows the periodic table of elements. The lanthanide and actinide series are highlighted in green. The lanthanide series includes Scandium (Sc), Yttrium (Y), and the elements from Lanthanum (La) to Lutetium (Lu). The actinide series includes Actinium (Ac), Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uranium (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No), and Lawrencium (Lr). A key indicates the format for atomic number, symbol, name, abbreviation, standard, and atomic weight.

Adaptado de IUPAC, 2022.

Todos os ETR ocorrem na natureza, mas não em sua forma metálica. A única exceção é o Promécio, que é o mais raro e pode ser encontrado em nível de traços em materiais naturais (Balaram, 2019). Em geral, esses elementos ocorrem na natureza no seu estado trivalente, com exceção do Európio, Samário e Itérbio, que podem ocorrer na sua forma bivalente, e Cério, Térbio e Praseodímio que também podem apresentar valência 4+ (Zawisza et al., 2011). Para fins de comercialização,

costumam ser expressos com base em seu conteúdo de óxidos: como óxido de terra rara específico (OTR) ou óxido de terras raras totais (Massari; Ruberti, 2013).

Apesar do nome, as terras raras não são “terras” e tampouco “raras”. Segundo Filho e Serra (2014), o termo “terras” tem origem no fato de que, inicialmente, esses elementos foram isolados a partir de seus minerais na forma de óxidos metálicos, que na época eram designados pela palavra “terra”, como em “terras alcalinas” e “metais alcalinos-terrosos”. Enquanto isso, o termo “raras” faz alusão ao fato de que esses elementos foram encontrados à princípio apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia.

Ao longo dos anos, foi descobrindo-se que os ETR podiam ser encontrados em alta abundância na natureza em diversos tipos de minerais como, por exemplo, a monazita $(\text{ETR})\text{PO}_4$, a bastnaesita $[\text{ETR}(\text{CO}_3)]\text{F}$, a xenotima $(\text{ETR})\text{PO}_4$ e argilas lateríticas (de Moraes; Seer, 2018). Segundo Chen (2011), existem reservas de ETR em 34 países: quatorze países na Ásia, dez na África, seis na Europa, além dos EUA, Brasil, Canadá e Austrália. Apesar de poderem ser encontrados em mais de 250 minerais, incluindo carbonatos, silicatos, fosfatos e óxidos, os ETR não se encaixam na maioria das estruturas minerais e só podem ser encontrados em alguns ambientes geológicos (Balaram, 2019).

Dentre as principais fontes de ETR, a monazita e a bastnaesita são consideradas matérias-primas essenciais para a indústria de alta tecnologia devido à sua ductibilidade e maleabilidade, por serem magnetizáveis, bons condutores de calor e eletricidade e apresentarem baixa dureza (de Moraes; Seer, 2018). Esses minerais são ricos em ETR leves (ETRL), enquanto a xenotima e as argilas lateríticas são ricas em ETR pesados (ETRP). Em geral, a tendência da abundância natural dos ETR é que se tornem cada vez mais escassos com o aumento do número atômico, conforme a lei de Oddo-Harkins. Existem exceções, como é o caso do Ce ($Z = 58$) que é mais abundante que o La ($Z = 57$) e o Pr ($Z = 59$). Dentre os minérios ricos em ETRL, Ce é o mais abundante, enquanto o Y é o ETR mais abundante em minérios ricos em ETRP (Binnemans et al., 2013).

A similaridade das propriedades físicas e químicas dos lantanídeos e suas sutis diferenças de comportamento geoquímico surgem como consequência do aumento significativo da blindagem, resultado do preenchimento dos orbitais 4f conforme

número atômico aumenta, e do efeito conhecido como “contração dos lantanídeos”, onde o raio iônico diminui progressivamente do La^{3+} (1,06 Å) ao Lu^{3+} (0,85 Å) devido ao aumento da atração entre o núcleo e a camada de valência. A configuração eletrônica na estrutura atômica dos ETR confere habilidade de formar materiais magnéticos muito fortes e leves quando ligados a outros metais, propriedades ópticas como fluorescência e emissão de luz e outras propriedades fosforescentes, catalíticas, nucleares, magnéticas, elétricas e ópticas que justificam a importância desses elementos para a indústria de alta tecnologia (Balaram, 2019; Massari; Ruberti, 2013).

2.1.1 Importância tecnológica, balança econômica e impactos ambientais

O uso de ETR como matéria-prima tem início no final do século XIX quando começou a ser utilizado em mantas incandescentes de iluminação a gás contendo óxidos de terras raras e de zircônio (Neary; Highley, 1984). A produção comercial de ETR teve início com o final da Segunda Guerra Mundial, quando técnicas de separação como troca iônica e partição e extração líquido-líquido foram aprimoradas (Bartekova, 2014). Entre 1960 e 1980, o depósito carbonático de *Mountain Pass* (EUA) se consolidou como principal fonte comercial de ETR. No final dos anos 1970, a China dá início a sua história na produção de ETR e em um curto espaço de tempo se torna líder do mercado mundial (de Moraes; Seer, 2018). Nessa época, mais de um terço da produção em volume era utilizada na forma de *mischmetal* em aplicações metalúrgicas, enquanto outro terço era destinado a aplicações catalíticas de craqueamento catalítico fluido em refino de petróleo e em processos de poliesterificação (Bartekova, 2014).

A reserva de *Mountain Pass* foi produtiva até 2002, quando problemas de poluição de águas subterrâneas e a competição com o mercado chinês reduziram a produção. Em 2010, a China passou a ser responsável por mais de 95% do suprimento global de ETR, com uma produção de 130 mil toneladas de OTR em comparação com uma produção mundial estimada em 134 mil toneladas (Massari & Ruberti, 2013).

O monopólio chinês no mercado de ETR pode ser atribuído principalmente ao depósito mineral de Fe-ETR-Nb em Bayan Obo na Mongólia Interior (Migaszewski; Galuszka, 2015), de onde são extraídos a bastnaesita (mineral primário) e a monazita (mineral secundário) (Antoniassi, 2017). Segundo o relatório do Serviço Geológico dos

Estados Unidos (do inglês, *United States Geological Survey*) de 2010, o termo “depósito” é referente apenas aos recursos de ETR, enquanto o termo “reserva” se refere aos recursos de ETR destinados a produção industrial. Atualmente, os depósitos de bastnaesita na China e nos Estados Unidos constituem a maior porcentagem de reservas econômicas, enquanto os depósitos de monazita no Brasil, Austrália, China, Índia, África do Sul, Malásia, Tailândia, Sri Lanka e Estados Unidos constituem a segunda maior (Migaszewski; Galuszka, 2015).

Além das aplicações metalúrgicas e catalíticas, os ETR ganharam importância na indústria de alta tecnologia, explicando o aumento da demanda por esses elementos ao longo das últimas três décadas. Hoje em dia são utilizados em DVDs, componentes de computador e televisão, baterias recarregáveis, celulares, microfones, lâmpadas fluorescentes e de LED, radares, cabos de fibra óptica e supercondutores. Os ETR vêm sendo aplicados também na terapia e diagnóstico na medicina moderna desde a descoberta da sua propriedade luminescente, como em lasers, raios-X e ressonância magnética (Bartekova, 2014). Na agropecuária, são utilizados para complementar fertilizantes, aprimorando substancialmente a colheita de milho, trigo, arroz e feijão na China, e na dieta de gados, substituindo antibióticos proibidos nos países da União Europeia (Migaszewski; Galuszka, 2015). Porém, segundo Filho e colaboradores (2019) a importância dos ETR transcende os domínios científico e tecnológico, atingindo patamares idênticos aos de outros materiais estratégicos aos campos de energia e defesa e sendo, portanto, matérias-primas intimamente associadas à soberania de uma nação. São encontrados em óculos de visão noturna, mísseis e armas (Massari; Ruberti, 2013), além de serem essenciais para o desenvolvimento de fontes renováveis de energia, podendo ser utilizados em turbinas eólicas, veículos automotivos elétricos e painéis eólicos (Dutta et al., 2016).

Atualmente, a produção de ETR enfrenta um problema econômico devido à ausência de substitutos e à demanda cada vez maior por produtos finais que utilizam esses elementos como matéria-prima. O fato do fornecimento de ETR estar concentrado no monopólio chinês torna ainda mais preocupante o abastecimento dessas matérias-primas, uma vez que a China não compartilha suas ideias e estratégias econômicas e comerciais em relação a esse mercado (Schlinkert; van den Boogaart, 2015). A situação ideal seria um equilíbrio perfeito entre abastecimento e demanda (Binnemans et al., 2013). Porém, o problema da balança econômica está

atrelado também às próprias características geológicas dos minérios de onde os ETR são extraídos. Os ETR não podem ser produzidos separadamente uma vez que todos os ETR, com exceção do Promécio, podem ser extraídos de um mesmo minério. A similaridade química faz com que os ETR estejam invariavelmente associados uns aos outros, de modo que os minerais explorados normalmente consistem em misturas de ETRL ou ETRP (Filho et al., 2019). Por conta disso, a distribuição dos ETR produzidos pode não corresponder às suas respectivas demandas no mercado, sendo produzidos em maiores ou menores quantidades (Schlinkert; van den Boogaart, 2015). A Tabela 1 mostra a abundância, recursos, produção e aplicações das terras raras.

Tabela 1 – Abundância, recursos, produção e aplicações de ETR.

Elemento	Abundância na crosta terrestre (ppm)	Recursos (Mt)	Produção (toneladas/ano)	Aplicações
La	32	22,6	12500	Motores híbridos, catálise, lâmpadas de arcos de carbono, pederneiras de isqueiro, lentes de câmera e eletrodos de bateria
Ce	68	31,7	24000	Catálise em refino de petróleo, ligas metálicas, fósforos, lâmpadas de arco de carbono, vidro colorido e produção de aço
Pr	9,5	4,8	2400	Ímãs, fibras ópticas, lâmpadas de arco de carbono, lasers e motores de aeronaves
Nd	38	16,7	7300	Catálise em refino de petróleo, discos rígidos em laptops, fones de ouvido, motores híbridos, ímãs Nd-Fe-B, lasers e turbinas eólicas
Pm	-	-	-	Bateria nuclear
Sm	7,9	2,9	700	Ímãs Sm-Co, absorção IV em vidro, tratamento de câncer, hastes de controle de reator nuclear e laser de raios-X
Eu	2,1	0,24	400	Fósforo vermelho em telas de TV e computador, fósforo verde e testes de triagem genética
Gd	7,7	3,62	400	Ímãs, ressonância magnética nuclear (RMN), fósforos, blindagem em reatores nucleares, fósforo verde em telas de TV e computador
Tb	1,1	0,57	10	Fósforos principalmente em lâmpadas fluorescentes, ímãs, telas de TV e computador, células de combustível e sistemas solares
Dy	6	2,98	100	Ímãs, motores híbridos, dispositivos de disco rígido e transdutores
Ho	1,4	-	10	Agente de coloração de vidro, lasers e ímãs de alta resistência
Er	3,8	1,85	500	Fósforos vermelho e verde, amplificadores para fibras ópticas de transmissão, óculos de sol, corante de vidros e aplicações metalúrgicas
Tm	0,48	0,33	50	Lasers de alta eficiência, máquinas de raios-X portáteis e supercondutores de alta temperatura
Yb	3,3	1,9	50	Lasers, ligas de aço, refinador de grãos, dispositivos de monitoramento de solo e catalisadores industriais
Lu	-	0,4	-	Catalisadores em refino de petróleo
Y	30	9	8900	Fósforos vermelhos, lâmpadas fluorescentes, cerâmicas, lâmpadas de LED, medicamentos para tratamento de câncer e catalisador.
Sc	22	-	2	Ligas Al-Sc para indústria aeroespacial, indústria de defesa, luzes de descarga de alta intensidade e equipamentos de alto desempenho

Adaptado de Haque et al., 2014; Dutta et al., 2016.

Além da questão econômica envolvendo essas matérias-primas, existe uma preocupação em relação aos impactos ambientais que podem ser causados tanto pela exploração indevida das reservas de ETR como também pelo descarte inadequado de lixos eletrônicos e pela utilização de ETR como fertilizantes e em dieta de gados. Os ETR são produzidos predominantemente através da mineração primária e processamento (Schulze et al., 2018), atividades que costumam gerar enormes quantidades de rejeitos perigosos ao meio ambiente (Migaszewski; Galuszka, 2015). Além disso, as áreas de mineração são afetadas por processos de emissão e degradação e contaminação do solo (Schulze et al., 2018). O solo e os corpos hídricos contaminados pela liberação da poeira contendo ETR durante a mineração e processamento podem impactar na vida selvagem, na vegetação e na integridade da saúde humana (Balaram, 2019).

Apesar da mineração e o processamento de ETR serem grandes responsáveis pela contaminação de águas e solos e exposição de plantas e seres vivos a esses elementos, os resíduos eletrônicos podem ser uma das principais fontes de contaminação por ETR. Os lixos eletrônicos normalmente apresentam uma maior concentração de ETR, além de ser um setor que cresce em cerca de 2 milhões de toneladas por ano devido à versatilidade e acessibilidade da inovação tecnológica, à falta de políticas de reciclagem e ao descarte inadequado desses resíduos contribuem para esse cenário de contaminação (Nithya et al., 2021).

Os ETR não são elementos essenciais para a manutenção da vida e suas funções nos organismos ainda não são totalmente conhecidas. Apesar dos impactos inerentes da exposição de organismos vivos aos ETR ainda não serem bem compreendidos, a radioatividade de alguns minérios já é conhecida. Quantidades significativas de elementos radioativos, como urânio e tório, são encontrados em minerais de ETR, podendo contaminar o ar, as águas e solo e aumentar a exposição à radiação gama (Balaram, 2019). Ademais, ao longo do ciclo produtivo, grandes quantidades de água, substâncias ácidas e energia elétrica são consumidas para extração, separação e refino dos ETR, principalmente nas etapas de troca iônica, cristalização fracionada e extração líquido-líquido (Massari; Ruberti, 2013).

A fim de minimizar os impactos ambientais causados tanto pela mineração como pelo descarte de resíduos eletrônicos, a reciclagem de ETR surge também

como uma alternativa para o problema da balança econômica. Segundo Schulze (2018), o fornecimento de alguns ETR por uma rota de produção secundária poderia reduzir o excesso de produção para elementos que são produzidos em excesso de oferta e em menores volumes globais de produção. Além disso, a reciclagem como uma fonte secundária de ETR diminui a dependência da exportação chinesa e permite que as matérias-primas estejam livres de contaminantes radioativos (Haque et al., 2014).

2.1.2 Técnicas analíticas para a determinação de ETR

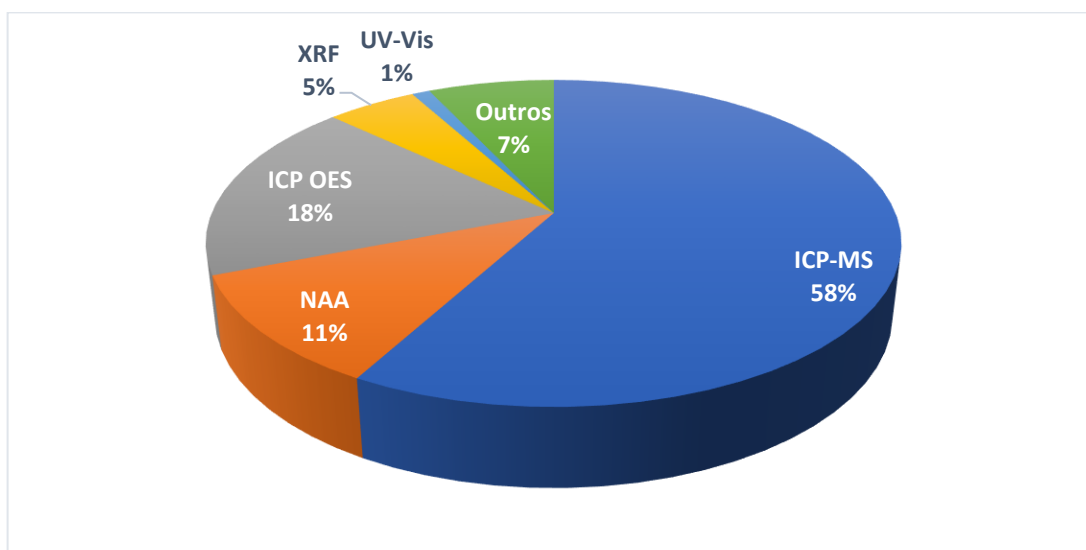
A recuperação de ETR está atrelada à eficiência e efetividade de técnicas de separação física e química, bem como à caracterização dos resíduos eletroeletrônicos. Porém, a similaridade química entre os ETR torna a determinação desses elementos um grande desafio, principalmente quando se trata de matrizes compostas por uma mistura de ETR como a maioria desses resíduos eletrônicos. Os ETR apresentam numerosos comprimentos de onda de emissão, de modo que muitas dessas linhas podem causar interferências espectrais (Fisher; Kara, 2016). Segundo Zawisza (2011), as técnicas analíticas mais utilizadas na quantificação desses elementos são ICP-MS, ICP OES, XRF e NAA.

O ICP-MS conquistou destaque na literatura em relação à determinação de ETR por conta da sua alta sensibilidade, sua grande faixa linear de trabalho e à capacidade da análise multielementar. Antes do advento desta técnica, a determinação de ETR normalmente era dispendiosa tanto em termos de tempo como de custos. Para que os ETR fossem determinados por outras técnicas, como ICP OES e XRF, os métodos se baseavam na submissão da amostra a etapas de precipitação, extração e troca iônica (Balaram, 2019). Além disso, a técnica fornece espectros mais simples e com limites de detecção menores que o ICP OES. Por sua vez, existe uma vasta aplicação do ICP OES como técnica de quantificação de ETR devido à sua rápida detecção multielementar em longas faixas de concentração. Porém, a concentração dos ETR nas amostras costumam ser muito mais baixas que os limites de detecção da técnica. Além disso, normalmente esta técnica está sujeita a efeitos de matriz causados por algumas substâncias orgânicas e sais inorgânicos (Zawisza et al., 2011).

A NAA também se mostra uma técnica analítica versátil e de alta sensibilidade para a determinação multielementar de ETR em níveis majoritários, minoritários e de traços em diferentes matrizes. Porém, a técnica também apresenta algumas limitações. Para determinações mais precisas, por exemplo, necessita da disponibilidade de materiais de referência certificados para calibração, que dependendo da matriz estudada podem não estar disponíveis no mercado. Além disso, não é uma técnica popularmente utilizada por ser demorada, requerer um reator próximo e envolver tempos de resfriamento mais longos para certos elementos (Balaram, 2019).

A XRF apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas por sua precisão, rapidez e custo. Além disso, permite a utilização de amostra sólida, que diminui o tempo gasto na etapa de preparo de amostra. Porém, sua baixa sensibilidade (com limites de detecção normalmente na ordem de ppm) faz com que a técnica seja preterida em relação a outras por não ser satisfatória para ampla gama de aplicações (Zawisza et al., 2011). A Figura 2 ilustra a aplicabilidade das diferentes técnicas para a determinação de ETR.

Figura 2 – Aplicação de diferentes técnicas analíticas para determinação de ETR.



Adaptado de Balaram, 2019.

A espectrometria de absorção molecular UV-Vis é pouco utilizada para determinação de ETR por conta da baixa seletividade da técnica. Além disso, a técnica normalmente não apresenta ampla faixa linear de trabalho e só permite a determinação de um elemento por vez (Fisher; Kara, 2016). Nessa técnica, a

proporcionalidade entre concentração de um analito e absorvância é ditada pela Lei de Beer. Porém, efeitos químicos, como a associação ou dissociação de espécies em um dado equilíbrio químico, e efeitos instrumentais, como a dispersão de luz e a falta de proporcionalidade entre o detector e a intensidade da luz, podem provocar alguns desvios dessa lei (Buijs; Maurice, 1969). Na literatura, a espectrometria UV-Vis encontra maior aplicabilidade como sistema de detecção acoplado a alguma outra técnica de separação, como cromatografia de íons (cromatografia de íons acoplada à detecção por UV-Vis, IC-UV-Vis) e eletroforese capilar (eletroforese capilar acoplada à detecção UV-Vis, CE-UV-Vis).

Rabie e colaboradores (2007) determinaram európio em amostras geológicas contendo mistura de ETR médios. O európio foi separado dos demais ETR a partir da redução de Eu^{3+} em Eu^{2+} com zinco metálico, seguida pela precipitação seletiva de tetraoxossulfato de európio (II). A análise foi feita por IC-UV-Vis. Bulska e colaboradores (2012) também utilizaram a técnica acoplada a cromatografia de íons para determinar lantanídeos em amostras de planta e compararam com os resultados obtidos na análise por ICP-MS e NAA. A IC-UV-Vis foi escolhida por sua capacidade de realizar análise multielementar, apesar de sua menor sensibilidade para lantanídeos em comparação com o ICP-MS e a NAA. Nesse estudo, foi utilizado ácido α -hidroxiisobutírico (α -HIBA) como eluente de gradiente isocrático e arsenazo III (Ar-III) em reação de pós-coluna, resultando em um método capaz de determinar todos os lantanídeos e ítrio em níveis de ng g^{-1} .

Xuejuan e Zhefeng (2009) desenvolveram um método de determinação de ETR em amostras de água utilizando micro extração líquido-líquido-líquido (LLLME) acoplada a CE-UV-Vis. No sistema LLLME, 4-benzoil-3-metil-1-fenil-5-pirazolon (PMBP) foi utilizado como reagente extrator e ácido fórmico 4% como solução de retro extração. Após a otimização dos parâmetros do modelo, os limites de detecção ficaram na faixa de 0,19-0,70 ng mL^{-1} , permitindo a determinação de elementos traços em amostras de água.

Na espectrometria UV-Vis, os ETR costumam gerar espectros com bandas largas e, quando se trata de uma análise multielementar de ETR, sobrepostas. Dessa forma, uma abordagem clássica univariada costuma não fornecer resultados satisfatórios. Porém, com o advento da tecnologia analítica de processo e da

abordagem multivariada, somada à utilização de reagentes cromogênicos, o desempenho da espectroscopia UV-Vis pode ser significativamente aprimorado (Rodionova et al., 2015).

2.2. Lâmpadas fluorescentes

Ao redor de todo o mundo, o consumo de LF vem aumentando anualmente, principalmente depois da política de banimento de lâmpadas incandescentes e do surgimento das lâmpadas de LED (Ippolito et al., 2017). Apesar das lâmpadas de LED terem sido introduzidas no mercado como uma alternativa mais econômica e de maior vida útil, as LF continuam sendo as mais procuradas por conta da sua alta eficiência luminosa e por apresentarem preços mais acessíveis se comparadas com as lâmpadas de LED (Damasceno et al., 2018). Até a década passada, a geração anual de resíduos de LF era estimada em 206 milhões de unidades (Bacila et al., 2014).

Esta matriz representa um grande problema do ponto de vista ambiental desde meados do século XX, principalmente devido ao mercúrio e outros PTM presentes em sua composição (de Farias et al., 2020). Ao fim de sua vida útil, estes produtos passam a ser considerados resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), gerando um grande depósito de descarte que, se não for tratado adequadamente, pode causar impactos negativos ao meio ambiente.

A periculosidade dos resíduos de LF é reconhecida pela ABNT NBR 10004:2004, que classifica os resíduos sólidos. Nesta norma, as LF são classificadas como resíduos de classe I (perigoso), devido às altas concentrações de mercúrio em sua composição. A lei nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelece que mediante o retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de LF são obrigados a estruturar e implementar políticas de logística reversa. Na ausência desses processos, o descarte dos resíduos de LF em lixo doméstico comum pode acarretar na contaminação do solo e corpos hídricos (Teitelbaum, 2015).

As LF convencionais são constituídas basicamente por um bulbo de vidro preenchido com gás inerte, normalmente argônio, e mercúrio, tanto na forma de vapor quanto na forma metálica. A parede interna do bulbo de vidro é revestida com um pó de fósforo responsável pela emissão de luz. O pó de fósforo é constituído basicamente

de compostos químicos inorgânicos, como o halofosfato de cálcio $\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$. Em geral, esse composto é misturado à fósforos tricolores contendo ETR que podem ser divididos em quatro categorias como ilustra a Tabela 2. Em cada extremidade do bulbo existe na parte interna um eletrodo, normalmente feito de tungstênio ou aço inox, responsável por gerar corrente elétrica, e na parte externa um terminal, feito normalmente de plástico ou alumínio (Durão Jr; Windmüller, 2008).

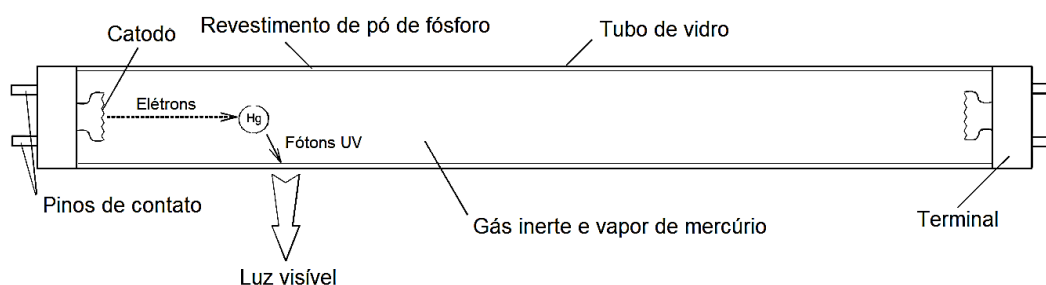
Tabela 2 – Fórmula molecular de diferentes fósforos de ETR presentes em lâmpadas fluorescentes.

Fósforo	Vermelho	Verde	Azul
Fosfato	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
Aluminato	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
Borato	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_8\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
Silicato	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$

Adaptado de Wu et al., 2014.

Em geral, a corrente elétrica produzida no catodo ioniza o vapor de mercúrio, que libera energia em forma de radiação ultravioleta (UV). Quando esses fótons atingem a camada fina de fósforos que contém os ETR a luz visível é irradiada. Os fósforos são capazes de absorver a alta quantidade de energia emitida pelos elétrons em forma de luz UV, emitindo luz visível, que por sua vez apresenta menor energia que a radiação UV. A composição do pó de fósforo pode variar para se alterar a coloração da luz emitida, sua intensidade e a energia consumida pelas lâmpadas (Dhawan; Tanvar, 2022). A Figura 3 ilustra a visão interna de uma lâmpada fluorescente e o mecanismo de geração de luz.

Figura 3 – Esquema de representação e operação de uma lâmpada fluorescente.



Adaptado de Tunsu et al., 2012.

Quando se trata da dissolução de resíduos de LF para posterior análise química, procedimentos de via úmida, em sistemas abertos ou fechados, ou de via seca (fusão alcalina ou ácida) podem ser utilizados. Dentre os sistemas abertos,

métodos envolvendo radiação ultrassônica e chapa de aquecimento são os mais utilizados, sendo este último considerado o método clássico e consolidado na literatura para a decomposição desses resíduos. A digestão em chapa de aquecimento requer o uso de ácidos minerais fortes, como ácidos nítrico, clorídrico, fluorídrico e sulfúrico, em temperaturas elevadas (Ashley et al., 2001).

Em nosso grupo de pesquisa, Ferreira (2018) determinou a concentração de ETR em pó de LF por ICP-MS. Nesse estudo, a decomposição da amostra foi feita por digestão ácida em chapa de aquecimento (método clássico) e comparada com um sistema de digestão de alta pressão e temperatura. A Tabela 3 ilustra a concentração de ETR em amostras de LF obtidas por digestão em chapa de aquecimento.

Tabela 3 – Concentração de ETR em amostra de LF determinadas por digestão em chapa de aquecimento.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Y	25623 \pm 466
La	2117 \pm 31
Ce	1761 \pm 22
Pr	1,16 \pm 0,09
Nd	3,43 \pm 0,41
Cm	0,56 \pm 0,05
Eu	1643 \pm 15
Gd	276 \pm 1
Tb	842 \pm 12
Yb	1,69 \pm 0,05

Adaptado de Ferreira, 2018

Apesar do mercúrio ser a maior preocupação do ponto de vista ambiental e de saúde pública, diversos PTM compõem esse resíduo (de Farias et al., 2020). Sendo assim, a reciclagem desses resíduos além de diminuir a disponibilidade de PTM no meio ambiente, também viabiliza a recuperação de ETR para um suprimento sustentável da indústria de alta tecnologia.

2.3. Reagentes cromogênicos

Os reagentes cromogênicos são substâncias constituídas por grupos funcionais, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, insaturados que absorvem radiação na região do infravermelho, ultravioleta e visível, também denominados grupos cromóforos. A mudança de coloração como evento de sinalização é uma estratégia de análise amplamente empregada, podendo ser utilizada desde uma

simples titulação colorimétrica, onde a diferenciação de cor pode ser detectada a olho nu, até determinações espectrofotométricas, onde a diferenciação das cores é medida por espectrofotômetros.

Apesar da sensibilidade moderada, a espectroscopia UV-Vis é uma técnica muito aplicada para caracterização de amostras e determinação de componentes em diversos laboratórios de química. Porém, quando se deseja trabalhar na região do visível, a aplicabilidade da técnica está limitada apenas a soluções coloridas, o que torna o número de analitos potenciais bem pequeno, além de fornecer limites de detecção bastante elevados quando se trata da quantificação direta desses analitos. Sendo assim, a utilização de ligantes cromogênicos passa a ser uma abordagem tradicional por formar complexos de cor intensa com o analito alvo e diminuir o limite de detecção do método (Kirsanov et al., 2017).

Na literatura, diversos estudos utilizam reagentes cromogênicos como arsenazo-III (Ar-III), alaranjado de xilenol, violeta de pirocatecol, vermelho de bromopirogalol, cromo azurol S (CAS), 4-(2-piridiazol) resorcinol (PAR) e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) em métodos colorimétricos para a determinação de ETR. Dentre esses reagentes, o PAR e Ar-III vem sendo os mais empregados. O PAR pertence à mesma família do PAN, porém com a vantagem de ser solúvel em água. PAR é bastante sensível, mas não seletivo para ETR (Munshi; Dey, 1964).

Arsenazo-III é reportado na literatura como sendo adequado para a determinação de lantanídeos e actinídeos (Uhrovčík et al., 2013). Esse reagente é um derivado bis-azo do ácido cromotrópico, está disponível comercialmente, apresenta alta sensibilidade, baixa seletividade e capacidade de formar quelatos estáveis em uma ampla faixa de pH, incluindo meios fortemente ácidos, o que explica sua popularidade quando se trata de análise espectrofotométrica ou detecção de lantanídeos (Rohwer et al., 1995). Sob condições de pH ácido, o Ar-III forma complexos coloridos diferentes com íons bi- e trivalentes, proporcionando um contraste bem definido na transição da cor rosa (reagente) para o azul-esverdeado ou vermelho framboesa (complexo com Ar-III). Porém, no caso dos ETR, um aumento elevado da acidez pode interromper a hidrólise desses elementos e levar à formação de hidróxidos insolúveis. Embora nenhuma estrutura cristalina de complexos de Ar-III com íons metálicos esteja disponível, foi proposto que apenas um grupo arseno está

envolvido na ligação com o metal para a formação do complexo (1:1) (Hogendoorn et al., 2018).

Uhrovčík (2013) desenvolveu um método para determinação de Eu (III) em amostras de minério e água utilizando Ar-III. Nesse estudo, uma amostra contendo menos de 20 µg de Eu(III) foi adicionada a um balão volumétrico de 10 mL juntamente com 2 mL de solução tampão e 0,8 mL de solução de Ar-III. A solução tampão foi preparada utilizando ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e solução de hidrogeno ftalato de potássio 0,1 mol L⁻¹. O efeito do tampão foi estudado em uma faixa de pH de 2,2 a 4,0 onde foi observado que a posição do sinal de absorção não foi afetada ao longo da faixa de pH e que a absorvidade máxima com comprimento de onda de leitura da amostra (655 nm) foi obtida utilizando solução tampão pH 2,6.

Hogendoorn (2018) e colaboradores desenvolveram um ensaio para monitorar a depleção de La(III) e Eu(III) em meio de cultura de bactérias metanotróficas utilizando Ar-III para detecção espectrofotométrica de ETR. O pH do meio foi otimizado de modo a obter a maior absorvância possível em 650 nm, de modo que o conteúdo de ETR fosse determinado em solução tampão ácido cítrico/fosfato pH 2,9. Em pH mais elevado, outros íons metálicos podem se ligar ao grupo arseno provocando interferências na medição.

Apesar da utilização de reagentes cromogênicos diminuir o limite de detecção, esses métodos colorimétricos normalmente são eficazes apenas quando a determinação de um único metal é requerida por conta da baixa seletividade desses ligantes. Quando se deseja determinar mais de um analito, os resultados costumam ser espectros altamente sobrepostos entre os complexos formados com diferentes metais. Esse problema diminui a precisão da análise, podendo torná-la até impossível de ser realizada. Como alternativa para contornar a insuficiente seletividade, pode-se realizar a separação e/ou mascaramento dos interferentes antes da determinação, o que normalmente é trabalhoso e dispendioso, ou utilizar ferramentas quimiométricas para análise multicomponente da amostra (Kirsanov et al., 2017).

2.4. Métodos quimiométricos

Com o advento da computação a partir da década de 1960 e o consequente desenvolvimento da química teórica, a aplicação da estatística para o tratamento de

sinais instrumentais complexos foi ganhando espaço na literatura. Além disso, o desenvolvimento dos instrumentos analíticos também contribuiu para a combinação de estatística, métodos computacionais multivariados e desenho experimental à química analítica, ciência que atualmente é conhecida como quimiometria (Kirsanov et al., 2017).

Em química analítica, os métodos quimiométricos encontram aplicação na espectroscopia UV-Vis e infravermelho próximo (NIR), XRF, cromatografia e técnicas baseadas em análise por injeção em fluxo. Em relação à espectrofotometria, a maior vantagem é a rapidez com que a análise pode ser feita. Porém, quando se trata da determinação de amostras multicomponentes com uma abordagem univariada, a análise é dificultada pela falta de sensibilidade e seletividade devido à sobreposição de bandas dos componentes (sinais de interferência). Essas técnicas fornecem uma grande quantidade de dados por amostra, dados esses que podem ser divididos em duas partes: ruído e informação. Os dados informativos nos permitem conhecer a amostra enquanto os dados ruidosos afetam a informação que se deseja obter. Na abordagem multivariada, a absorvância para uma série de comprimentos de onda será considerada, o que é vantajoso por reduzir o ruído em relação à informação de interesse e diminuir os sinais de interferência. A palavra quimiometria pode ser dividida em dois termos: *químio*, derivado de “química”, e *métrico*, que deriva de “medida”. Em suma, a quimiometria é o termo utilizado para descrever a ciência que lida com dados químicos a fim de obter informações a partir deles utilizando modelos matemáticos multivariados validados (Prajapati et al., 2016).

Com a popularização da quimiometria, os estudos envolvendo espectrofotometria UV-Vis passaram a focar não só em aspectos experimentais, como a busca de reagentes mais seletivos ou que tornassem o método mais sensível, mas também na análise multicomponente simultânea e no desenvolvimento de algoritmos e programas computacionais (Saldanha; de Araújo, 1999). A quimiometria é baseada na utilização de modelos matemáticos na interpretação de dados e na inclusão da variabilidade do modelo de acordo com a distribuição desses dados. Além disso, é utilizada no planejamento de experimentos visando a otimização dos parâmetros que influenciam na resposta de um modelo (Prajapati et al., 2016).

Dentre os modelos matemáticos citados na literatura, serão abordados nesse estudo a regressão linear múltipla (MLR), a regressão por componente principal (PCR), a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e a rede neural artificial (ANN). A primeira demonstração da quimiometria aplicada à espectroscopia UV-Vis foi descrita pelo trabalho de Otto e Wegscheider (1985), onde demonstraram que Fe, Co, Ni, Cu e Pd poderiam ser determinados simultaneamente utilizando ligantes cromogênicos por espectroscopia UV-Vis. Nesse estudo, a MLR foi comparada com a PLS, onde a última apresentou desempenho superior, com erros relativos abaixo de 6%. É importante citar, que toda a revisão a respeito dos métodos quimiométricos será feita com enfoque na sua aplicação na espectroscopia UV-Vis.

2.4.1. Regressão Linear Multivariada (MLR)

A MLR é um método baseado na correlação entre um número reduzido de comprimentos de onda e a determinada propriedade de interesse do analito. Nesse método, o comprimento de onda (variável preditora, x) é selecionado e a correlação com a variável de resposta (y), como por exemplo, o teor do analito na amostra, é fixada. Dessa forma, a partir do conjunto de comprimentos de ondas e os valores de referência da propriedade estudada, é possível calcular os coeficientes para obtenção do modelo (Prajapati et al., 2016). Apesar de ser um dos métodos mais antigos, esse método só funciona bem se as variáveis preditoras forem poucas e não estiverem correlacionadas, o que normalmente não ocorre nas medições feitas utilizando instrumentação moderna (Wold et al., 2011). Podemos escrever o modelo gerado por esse tipo de regressão como:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_Nx_N + r_y \quad (1)$$

Onde b são os coeficientes do modelo e r é o erro associado. A função pode ser reescrita na forma de produto vetorial:

$$y = Xb + r_y \quad (2)$$

Onde X é a matriz de variáveis preditoras (Vale, 2018).

2.4.2. Regressão de Componente Principal (PCR)

O método PCR se baseia na aplicação de uma análise de componentes principais (PCA, do inglês, *principal component analysis*), em que a matriz de dados é manipulada para verificar a relação entre as variáveis a fim de reduzir a

dimensionalidade dos dados de modo que a perda de informação seja mínima. Além disso, esse método também reduz a colinearidade entre os dados. Ou seja, a partir das variáveis preditoras originais são criadas “novas” variáveis menos colineares, que são as componentes principais. Nesse caso, cada componente principal é definida a partir da combinação linear entre as variáveis. Na PCR, a decomposição dos dados utiliza apenas informações espectrais, o que pode representar uma desvantagem caso o sinal do analito seja muito fraco (Ferreira et al., 1999). Apesar disso, o método normalmente resolve bem problemas de colinearidade (informações redundantes) e sobreposições espectrais (Prajapati et al., 2016).

2.4.3. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A PLS é um método que pode ser descrito pela inter-relação entre a PCR e a MLR à medida que, assim como na PCR, irá decompor os dados espectrais e correlacioná-los com as informações de concentração, como é feito na MLR (Prajapati et al., 2016). Esse método fornece a previsão da concentração do analito sem reconstruir os espectros puros dos componentes da mistura e se destaca por sua capacidade de analisar dados com variáveis ruidosas e até incompletas nas matrizes (Rodionova et al., 2015; Wold et al., 2001). O princípio do método é redimensionar e reduzir o número de variáveis preditoras através do aumento gradual da complexidade do modelo, ou seja, do número de variáveis latentes (LV, do inglês, *latent variables*), que são aquelas que realmente interferem na resposta do modelo. A comparação do comportamento dos erros de calibração e validação com o número crescente de LV permite a seleção da complexidade ideal (Rodionova et al., 2015). Apesar de exigir menos LV do que a PCR, a capacidade preditiva do método não é influenciada. A descrição do método PLS feita a seguir é baseada nos trabalhos de Wold (2001) e Morellato (2010).

Como mencionado, a principal finalidade da PLS é construir um modelo linear, $Y = XB + R$, a partir de duas matrizes: $Y = (y_1, \dots, y_n)$, que é uma matriz $(I \times N)$ de variáveis de resposta (representa a propriedade de interesse, no caso, o teor de ETR em uma amostra de LF), e $X = (x_1, \dots, x_j)$, que é uma matriz $(I \times J)$ de variáveis preditoras (pontos de varredura espectroscópica). I representa o número de amostras, J os comprimentos de onda e N o número de componentes a serem determinados (Rodionova et al., 2015). B é uma matriz $(J \times N)$ dos coeficientes de regressão e R é

a matriz de erros para o modelo com mesma dimensão de Y . Na PLS, os erros de regressão possuem vetor de médias nulo e matriz de covariâncias igual a $\sigma^2 E$, em que E é a matriz identidade ($I \times I$). Por esse método, a distribuição dos erros não é definida enquanto na MLR os erros têm distribuição normal multivariada (Morellato, 2010).

O modelo de regressão PLS extrai um pequeno número de “novas” variáveis que são estimativas das LV ou suas rotações e chamadas de fatores $t_a (a = 1, 2, \dots, A)$. Esses fatores são preditores de Y e modelam X , ou seja, ambos são, pelo menos em parte, modelados pelas mesmas LV (Wold et al., 2011). A partir da maximização das covariâncias entre os fatores X , Y e t_a , o método extrai fatores que sejam capazes de diminuir a variância entre as covariáveis e obter melhores correlações entre os fatores e as variáveis dependentes (Morellato, 2010).

A estimativa dos fatores é feita a partir de combinações lineares das variáveis originais, x_j , com os coeficientes que contribuem significativamente para a resposta do modelo. Estes coeficientes são chamados de “pesos”, $w_a (a = 1, \dots, A)$, e são dados por:

$$T = XW \quad (3)$$

Onde $T = (t_1, t_2, \dots, t_A)$ é a matriz de fatores ($I \times A$) e $W = (w_1, w_2, \dots, w_A)$ é a matriz de pesos ($J \times A$).

Feito isso, as matrizes Y e X são decompostas, como em uma análise fatorial:

$$X = TP' + F \quad (4)$$

$$Y = UC' + G \quad (5)$$

Onde T e U são matrizes de fatores ($I \times A$) de X e Y , respectivamente; P' e C' são matrizes de cargas ($A \times J$) de X e Y , respectivamente; e F e G são matrizes de erros.

Como os fatores t_a são bons preditores de Y e considerando a dimensão de X reduzida em A fatores $t_a (A < J)$, pode-se efetuar a regressão de Y sobre T :

$$Y = TC' + R \quad (6)$$

Os ruídos de Y expressam os desvios entre as respostas observadas e as modeladas, e compreendem os elementos da matriz ruídos R . Para obter os

coeficientes da regressão PLS referentes aos dados originais podemos reescrever a Equação 6 substituindo pela igualdade da Equação 3:

$$Y = TC' + R = XWC' + R = XB + R \quad (7)$$

Portanto, pode-se escrever os coeficientes da regressão PLS como sendo:

$$B = WC' \quad (8)$$

O estimador para C pode ser obtido por mínimos quadrados e é dado por:

$$\hat{C}' = (T'T)^{-1}T'Y \quad (9)$$

Conseqüentemente,

$$\hat{B} = W\hat{C}' = \begin{bmatrix} \hat{b}_{0,1} & \hat{b}_{0,2} & \dots & \hat{b}_{0,N} \\ \hat{b}_{1,1} & \hat{b}_{1,2} & \dots & \hat{b}_{1,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{b}_{J,1} & \hat{b}_{J,2} & \dots & \hat{b}_{J,N} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Esses b não são independentes, a menos que A (número de fatores da PLS) seja igual a J (número de variáveis). Sendo assim, seus intervalos de confiança, de acordo com a interpretação estatística tradicional, são infinitos (Wold et al., 2011). A n -ésima coluna da matriz \hat{B} corresponde aos coeficientes estimados para o modelo referente a variável de resposta y_n , $n = 1, 2, \dots, N$ (Morellato, 2010).

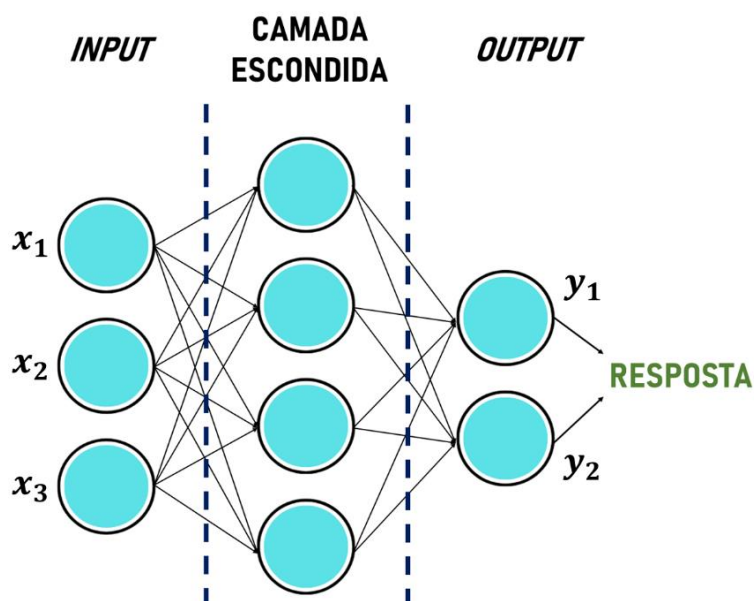
2.4.4. Redes Neurais Artificiais (ANN)

Quando se pensa em possíveis desvios da Lei de Beer, modelos não lineares passam a ser considerados para a resolução de problemas complexos. Dentre os modelos não lineares, as redes neurais artificiais (ANN, do inglês, *artificial neural network*) e suas evoluções, como as redes neurais de aprendizado profundo (do inglês, *deep learning neural network*), são as mais aplicadas na literatura (Ding et al., 2013). A principal vantagem das ANN é que fornece resultados igual ou superiormente satisfatórios quando comparados a outros métodos (Oikawa; Ishiki, 2013). O desenvolvimento desses modelos utilizando ANN está ligado à inteligência artificial e ao aprendizado de máquina (do inglês, *machine learning*), que por sua vez utiliza ferramentas matemáticas oriundas da estatística ou ciência de dados para perceber e diferenciar padrões em um conjunto de dados e realizar inferência a partir deles (Torres et al., 2019; Ding et al., 2013).

As ANN são sistemas adaptativos de processamento de informação não lineares que combinam numerosas unidades de processamento (neurônios) conectadas entre si com uma série de características como adaptação e aprendizagem em tempo real. Um neurônio é geralmente um elemento com múltiplas entradas e uma única saída. A arquitetura de uma ANN é determinada por todas as conexões da rede de funções de transferência dos neurônios (Ding et al., 2013).

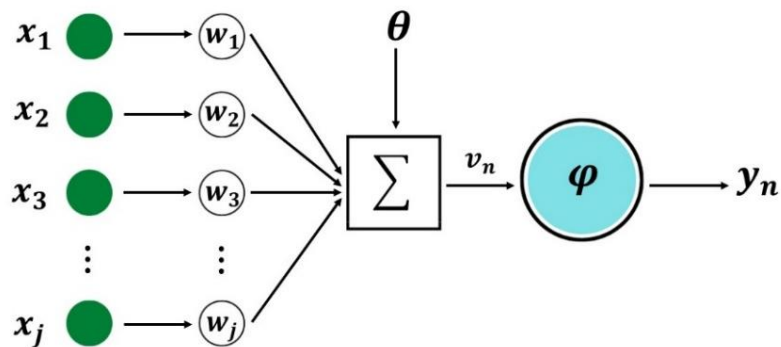
Uma ANN é estruturada em três partes: (i) argumentos de entrada (*input*); (ii) camada escondida (*hidden*); e (iii) argumentos de saída (*output*). A Figura 4 ilustra a estrutura de uma ANN com três entradas (x_1, x_2, x_3), duas saídas (y_1, y_2) e quatro neurônios na camada escondida. Através de sucessivas apresentações dos dados de entrada e saída previamente conhecidos, a rede aprende a relação entre os dois argumentos e procura reduzir o erro quadrático médio em cada iteração do treinamento utilizando um algoritmo de minimização de erros. Essas redes se baseiam no aprendizado através de exemplos, de modo que o algoritmo de aprendizado adapta os parâmetros da rede até que haja convergência para uma solução (Oikawa; Ishiki, 2013). O processo de aprendizado de uma ANN pode ser classificado em três tipos: (i) aprendizado supervisionado, que se baseia na comparação direta entre a resposta de saída e a saída desejada; (ii) aprendizado não supervisionado, que é baseado apenas na correlação dos dados de entrada; e (iii) aprendizado por reforço, que é um tipo de aprendizado supervisionado, mas que é baseado apenas em se a saída desejada está correta ou não (Ding et al., 2013).

Figura 4 – Estrutura de uma rede neural artificial (Fonte: elaboração própria).



O funcionamento de uma ANN foi primeiramente descrito pelo modelo de McCulloch e Pitts. À cada dado de entrada é aplicado um peso (transformação linear) que, em seguida, são somados para aplicação de uma ponderação, θ , gerando um valor agregado (informação), v_n . A informação gerada é transferida para o neurônio na camada escondida, onde será aplicada uma função de ativação, φ . A função de ativação é aplicada ao valor agregado em cada neurônio para gerar um novo valor atribuído a função aplicada de $f(x)$, que permite à rede modelar associações entre a resposta desejada (y_d) e a resposta real (y_n) (Chand et al., 2015). Dentre estas funções, as mais clássicas são: a função identidade (ou linear), a função linear retificada (ReLU, do inglês, *rectified linear unit*), a função logística (ou sigmoide) e a função tangente hiperbólica (tanh). A Figura 5 ilustra o funcionamento de ANN para obtenção da resposta.

Figura 5 – Funcionamento de uma rede neural artificial de acordo com McCulloch e Pitts (Fonte: Silva; Schimidt, 2016).



A função identidade é descrita pela seguinte equação:

$$f(x) = x \quad (11)$$

Esta função transfere o próprio valor agregado que chega ao neurônio da camada escondida como resposta da função ($v_n = y_n$). Normalmente é aplicada para tarefas mais simples e em problemas de regressão.

A função ReLu produz resultados no intervalo $[0, \infty]$ e pode ser escrita da seguinte forma:

$$f(x) = \max(0, x) \quad (12)$$

Esta função retorna 0 para todos os valores negativos e o próprio valor para valores positivos. O fato do resultado ser zero para valores negativos faz com que essa função apague alguns neurônios, o que pode fazer com que a rede não aprenda nada se receberem apenas valores negativos. Isso acontece quando a soma ponderada antes da aplicação da função se torne negativa, fazendo com que o neurônio produza zero. Apesar das limitações, esta função de ativação mais utilizada no treinamento de redes neurais (Alves Junior, 2020).

Já a função logística é uma função não linear da forma:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (13)$$

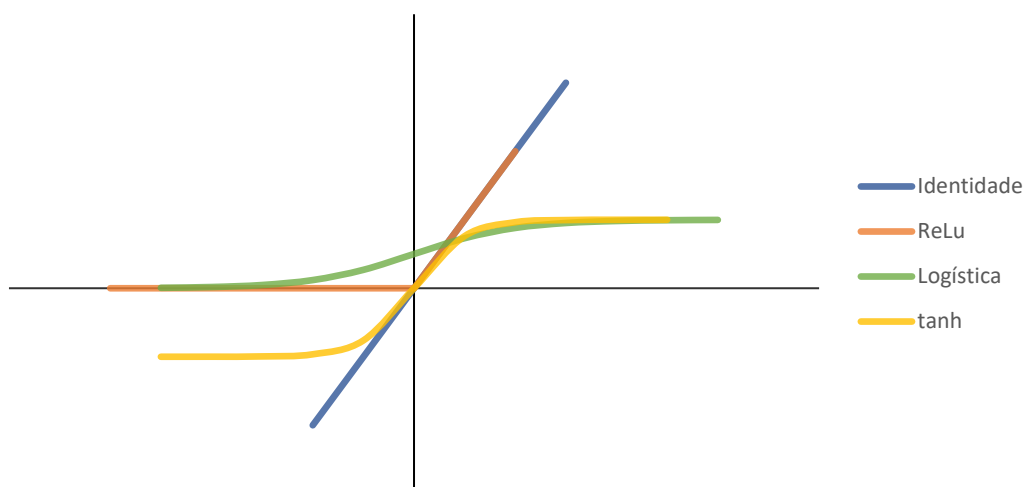
Esta função produz valores no intervalo $[0,1]$. Essencialmente, essa função tenta empurrar os valores de y_n para as extremidades, o que faz com seja útil em problemas de classificação binária já que podem ser interpretados como a probabilidade de pertencer ou não a uma determinada classe.

Por fim, a função tangente-hiperbólica, que é muito parecida com a função logística, mas que é descrita da seguinte forma:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad (14)$$

Diferente da função logística, o intervalo de variação é $[-1,1]$, o que a torna simétrica em relação a origem. Além disso, essa simetria permite que essa função leve às melhores convergência da rede neural. Isto se deve ao fato de que com as entradas normalizadas o intervalo coincide (Canall, 2017). A Figura 6 ilustra o comportamento das funções de ativação descritas:

Figura 6 – Comportamento das funções de ativação (Fonte: elaboração própria).



Inicialmente, a atribuição dos pesos a cada dado de entrada é feita de forma aleatória no modelo para geração de uma resposta. Quando consideramos um modelo supervisionado, em que as variáveis dependentes são conhecidas, a comparação da resposta do modelo com a resposta desejada apresenta um erro associado. Esse erro é calculado por uma função de perda. Conhecendo o erro, a informação retorna aos neurônios da camada escondida e os pesos aplicados são reajustados. O ajuste de pesos deve modificar a saída y_n de forma que a diferença entre y_n e y_d seja reduzido a cada interação (Oikawa; Ishiki, 2013). Este comando de retorno da informação na rede neural é conhecido como *backpropagation* (ou retropropagação). Esse processo é feito através de funções de otimização (ou otimizadores). O algoritmo permite definir o número de vezes que essa função será aplicada para otimização da resposta do modelo a partir do número de iterações (ou número de épocas).

O objetivo dos otimizadores no treinamento das ANN é reajustar os pesos até encontrar o menor mínimo (mínimo global) dentre diversos erros mínimos locais calculados na rede. As funções de otimização mais comuns são: (i) descida de gradiente estocástica (SGD, do inglês, *Stochastic Gradient Descent*), que de forma clássica e iterativa encontra o mínimo de uma função buscando a região mínima na direção de maior inclinação da função; (ii) *Limited Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (L-BFGS), que são algoritmos quase-newtonianos que identificam a direção de descida mais íngreme a partir da segunda derivada; e (iii) *Adam*, que se baseia na junção de dois métodos de descida de gradiente utilizando um *momentum* como acelerador.

As vantagens das ANN são, principalmente, a arquitetura da rede e os algoritmos aplicados. Projetar a arquitetura de uma rede é determinar a combinação de parâmetros que é adequada para resolver determinado problema de acordo com algumas regras de avaliação de desempenho (Ding et al., 2013). Na arquitetura de uma ANN, diversos parâmetros influenciam no poder de previsibilidade do modelo como a função de ativação, o otimizador, o nível de confiança, o número de iterações, o número de camadas na camada escondida e o número de neurônios no *input*, no *output* e em cada camada escondida.

Apesar do bom desempenho e do potencial de predição oferecida pelo método, as ANN têm suas próprias limitações. É fácil cair em um mínimo local e às vezes é difícil ajustar a arquitetura da rede. Os parâmetros de avaliação do modelo para variáveis de resposta do tipo quantitativas são: o erro médio absoluto (MAE, do inglês, *mean absolut error*), o erro médio quadrático (MSE, do inglês, *mean squared error*), a raiz quadrada do erro médio (RMSE, do inglês, *root mean squared error*) e o coeficiente de determinação (R^2).

3. OBJETIVO

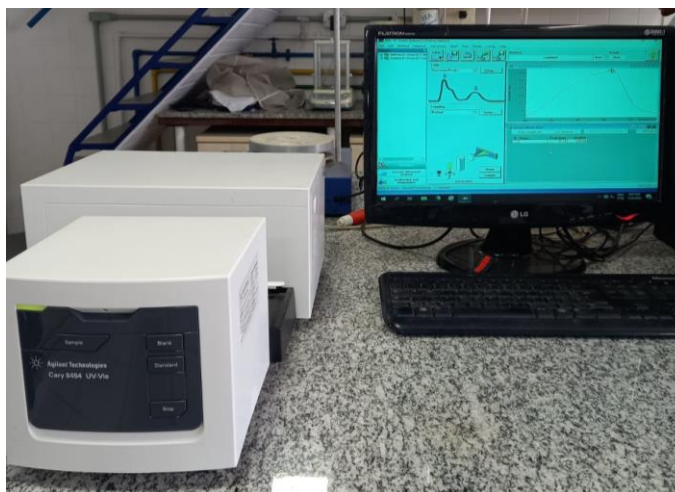
Desenvolver um método analítico para determinação simultânea de elementos terras raras em resíduos de lâmpadas fluorescentes a partir da associação da análise multivariada com espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumental

Todas as determinações apresentadas nesse estudo foram feitas em um espectrofotômetro UV-Vis modelo *Agilent Cary 8454* (Figura 7). Os espectros de absorção foram obtidos através de uma varredura em função do comprimento de onda na faixa de 190 nm a 1100 nm.

Figura 7 – Espectrofotômetro UV-Vis *Agilent Cary 8454*.



4.2. Reagentes e amostras

- (1) Soluções padrão 1000 mg L⁻¹ de La, Eu, Gd, Y, Tb e Ce.
- (2) Arsenazo-III
- (3) Ácido fórmico P.A.
- (4) Formiato de sódio P.A.
- (5) Água destilada
- (6) Ácido clorídrico concentrado P.A.
- (7) Ácido nítrico 65% P.A.
- (8) Ácido perclórico 70% P.A.
- (9) Ácido fluorídrico P.A.
- (10) Amostra de resíduo de pó de lâmpada fluorescente cedida pela empresa Apliquim Brasil Recicle

4.3. Procedimentos

4.3.1. Determinação dos limites de detecção e quantificação

Soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ dos ETR foram diluídas para concentração igual a 100 mg L⁻¹ (diluição parcial). Em seguida, a varredura foi feita para as soluções com 0,25 mg L⁻¹ de cada ETR e 0,003% (m/v) de Ar-III em solução tampão de ácido fórmico/formiato de sódio pH = 2,9. Para o preparo da solução, uma massa de 0,100

g de Ar-III foi solubilizada em 333 mL da solução tampão. Feito isso, os volumes de solução padrão 100 mg L^{-1} foram adicionados aos tubos de ensaio, que foram avolumados com a solução de Ar-III 0,003% tamponada até 10 mL. O objetivo da análise dessas soluções foi determinar o comprimento de onda de absorvância máxima de cada elemento para conseqüente construção da curva analítica. A Tabela 4 ilustra os comprimentos de onda utilizados para a construção da curva analítica de cada ETR.

Tabela 4 – Comprimentos de onda de máxima absorção para cada ETR estudado.

Elemento	Comprimento de onda de máxima absorção (nm)
La	651
Eu	653
Gd	653
Y	652
Ce	653
Tb	653

Em seguida, soluções de 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50 mg L^{-1} em ETR foram preparadas para construção da curva analítica para cada elemento. Para o cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foram preparadas 10 soluções branco independentes (solução de Ar-III 0,003% em tampão ácido fórmico/formiato de sódio pH = 2,9). As amostras foram analisadas no espectrofotômetro modelo *Agilent Cary 8454*.

4.3.2. Estudo de varredura com soluções padrão

Para o estudo de varredura, foram preparadas soluções de 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50 mg L^{-1} para todos os ETR estudados com exceção do Y, em que as concentrações das soluções preparadas foram de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,25 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas de modo que a concentração de Ar-III fosse igual a 0,003 % m/v em solução tampão ácido fórmico/formiato de sódio pH = 2,9. Durante a análise das soluções preparadas para a construção da curva analítica descritas no item anterior, a medida de absorvância para o último ponto de concentração das soluções de Y ultrapassou o valor da unidade, o que levou ao deslocamento da faixa de concentração para esse elemento no estudo de varredura. As soluções padrão

foram analisadas para construção do modelo utilizando cada um dos métodos quimiométricos estudados. Antes da análise das soluções, o equipamento foi zerado com uma solução branco, desse modo os dados espectrais obtidos representam os valores subtraídos da solução utilizada como branco. Cada ponto da faixa de concentrações foi analisado em triplicata (n=3).

4.3.3. Amostras de controle

Para as amostras de controle foram selecionados três pontos distintos daqueles utilizados na construção da curva e diferentes dos demais pontos escolhidos para os demais elementos. As soluções foram preparadas a partir das soluções padrão 100 mg L⁻¹ de cada ETR nas concentrações ilustradas na Tabela 5 e analisadas no espectrofotômetro modelo *Agilent Cary 8454*. Cada solução foi preparada em triplicata (n=3). Essas amostras foram analisadas com o objetivo de testar a previsibilidade dos modelos fornecidos no item anterior e permitir a avaliação dos parâmetros de avaliação dos modelos.

Tabela 5 – Concentrações das amostras de controle para cada elemento estudado.

Elemento	Concentração das amostras de controle (mg L ⁻¹)		
La	0,60	0,95	1,40
Eu	0,70	1,10	1,35
Gd	0,55	0,85	1,30
Y	0,35	0,90	1,15
Ce	0,80	1,15	1,45
Tb	0,65	1,05	1,20

4.3.4. Digestão ácida das amostras de resíduos de LF

O método descrito foi adaptado de Ferreira (2018): em um béquer de teflon de 200 mL foram adicionados em torno de 1,0 g de pó de lâmpada, 20 mL de HCl concentrado, 5 mL de HClO₄ e 10 mL de HF. A mistura foi levada à chapa de aquecimento até secura total da amostra. Após a secura, o resíduo obtido foi solubilizado em HNO₃ 5% (v/v) e transferido para um balão volumétrico de 50 mL que foi avolumado com água destilada. A solução da amostra de LF foi preparada em triplicata (n=3) em estudos complementares em andamento no grupo de pesquisa.

4.3.5. Análise da amostra de lâmpadas fluorescentes

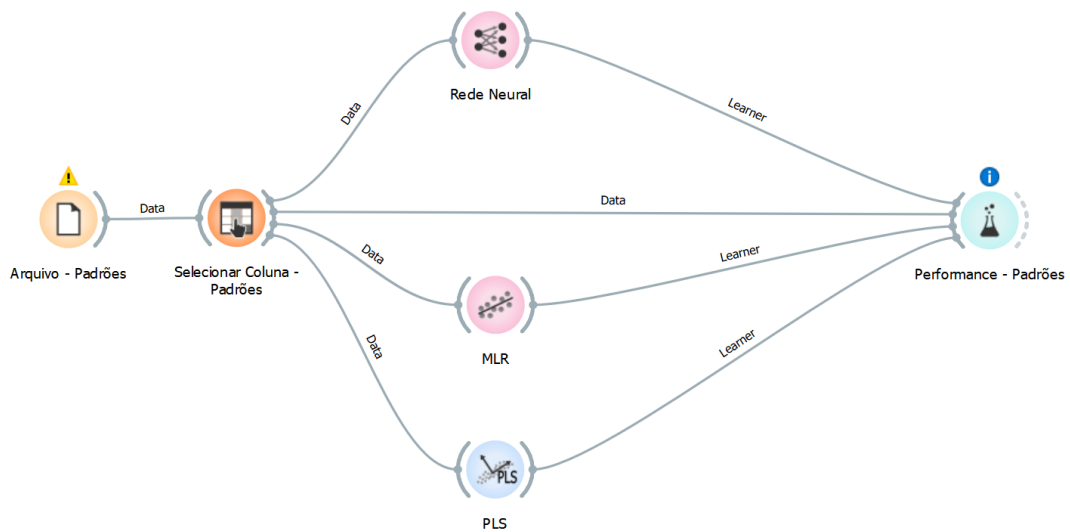
Uma alíquota de 235 µL da amostra digerida de pó de LF foi adicionada a um tubo de vidro e avolumada até 10,00 mL com solução 0,003% de Ar-III em tampão ácido fórmico/formiato pH 2,9. As soluções foram preparadas em triplicata para cada replicata da solução da amostra de LF, totalizando 9 soluções. As soluções preparadas foram analisadas por espectrofotômetro UV-Vis *Agilent Cary 8454* no modo varredura.

4.3.6. Análise de dados

O tratamento dos dados obtidos no estudo de varredura, amostras de controle e análise da amostra de LF foi feito utilizando um *software* gratuito de visualização e tratamento de dados que conta com diversos algoritmos de aprendizado de máquina, o *Orange*® versão 3.33.0. Os algoritmos utilizados neste trabalho utilizam dados do tipo estruturados, portanto, antes do processamento tornou-se necessário a construção de uma ABT (*analytical base table*) no formato *wide*, ou seja, a planilha gerada contém em cada linha os dados de uma amostra, em cada coluna os dados preditores da absorvância relativa a um comprimento de onda e no *target* a concentração do analito em estudo. Os dados dos espectros das amostras foram exportados em extensão CSV e após a organização da ABT foram salvos em extensão xlsx. Para a construção da ABT e obtenção dos modelos, só foram utilizados os dados preditores de absorvância da região do visível (380 nm a 780 nm).

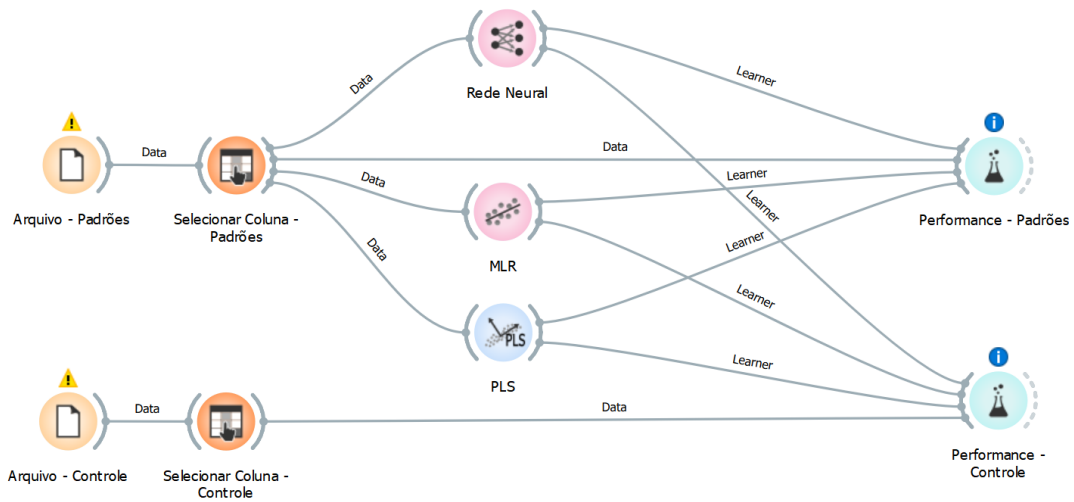
Primeiramente, os dados obtidos no estudo de varredura foram carregados para o software para construção de cada modelo estudado. Na opção *Arquivo*, as variáveis foram classificadas como sendo preditoras (*feature*) ou de resposta (*target*). Em seguida, a opção *Selecionar Coluna* foi utilizada para selecionar a variável de resposta para qual se deseja construir o modelo, nesse caso, o elemento de interesse a ser determinado. Os dados referentes a esse elemento foram transferidos para os modelos estudados (rede neural, MLR e PLS). A partir disso, as informações do modelo foram avaliadas na opção *Performance*, onde os erros e o valor de R^2 foram avaliados. A Figura 8 ilustra o esquema construído no *software* para o tratamento dos dados das soluções padrão:

Figura 8 – Esquema para tratamento de dados de soluções padrão de ETR usando *Orange*.



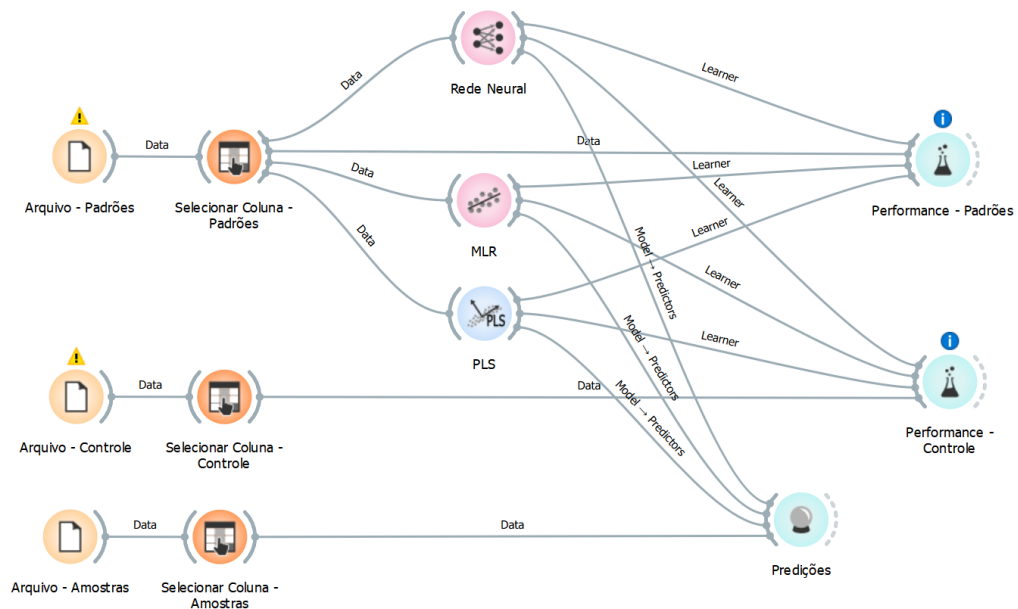
Em seguida, com os dados das amostras de controle, o desempenho do modelo foi avaliado. Para isso, a coluna contendo os dados do elemento de interesse foi selecionada e ligada a opção *Performance* juntamente com as informações de cada modelo. A Figura 9 ilustra o esquema do procedimento para a avaliação desses dados. Na interface de cada modelo as variáveis foram otimizadas visando obter um melhor R^2 (mais próximo da unidade) e menores erros para as amostras de controle. Para a PLS, o número de componentes (variáveis latentes) foi otimizado e o número de iterações fixado em 500. Para a rede neural, as variáveis otimizadas foram o número de neurônios, a função de ativação e o otimizador. Para este modelo, a melhor combinação de função de ativação e otimizador foi definida com o número de neurônios fixado em 90. A partir da seleção de melhor combinação de funções, o número de neurônios foi alterado na faixa de 25-125 visando a otimização dos resultados. O número de iterações para a rede neural foi fixado em 500 e o número de camadas na camada escondida foi fixada em 1.

Figura 9 – Esquema para tratamento de dados das amostras de controle usando *Orange*.



Por fim, o poder de predição do modelo foi avaliado utilizando os dados das amostras de LF. Os dados da amostra de LF e as informações de cada modelo são ligadas a opção *Predições*, que gera as respostas do modelo. A Figura 10 ilustra o esquema para obtenção das respostas de cada modelo:

Figura 10 – Esquema para obtenção das repostas para cada modelo estudado usando *Orange*.



Para avaliar os parâmetros do modelo, foram considerados como satisfatórios os modelos que com R^2 maior ou igual a 0,90.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de limite de detecção e limite de quantificação obtidos para cada um dos ETR estudados estão ilustrados na Tabela 6 e mostram que a faixa de trabalho linear escolhida está acima do valor de LQ para todos os elementos. Os valores de LD e LQ foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (15)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (16)$$

Onde s é o desvio padrão das medidas das soluções branco e S é a coeficiente angular da curva analítica.

Tabela 6 – Valores de LD e LQ para cada ETR estudado (mg L^{-1}).

Elemento	LD	LQ
La	0,014	0,048
Eu	0,013	0,044
Gd	0,014	0,046
Y	0,009	0,030
Tb	0,015	0,051
Ce	0,015	0,049

Após a construção dos modelos utilizando os dados preditores de absorvância obtidos no estudo de varredura, os parâmetros de avaliação de cada modelo foram avaliados considerando as informações obtidas no estudo com amostras de controle. Os parâmetros do modelo foram otimizados visando melhorar o desempenho dos parâmetros de avaliação. A Tabela 7 mostra os parâmetros de cada modelo para cada elemento estudado.

Tabela 7 – Condições dos parâmetros da PLS e Rede Neural para cada ETR estudado.

Elemento	PLS	Rede Neural		
	Número de componentes	Número de neurônios	Função de ativação	Otimizador
La	15	75	Tanh	L-BFGS
Eu	11	115	Tanh	L-BFGS
Gd	8	30	Tanh	L-BFGS
Y	6	100	Tanh	Adam
Ce	15	115	Tanh	L-BFGS
Tb	11	95	Tanh	Adam

A partir da construção dos modelos de cada ETR estudado e da otimização de seus respectivos parâmetros, os parâmetros de avaliação do modelo foram obtidos e os resultados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de avaliação de cada modelo para cada ETR estudado.

Elemento	Modelo	Erros			R ²
		MSE	RMSE	MAE	
La	PLS	0,024	0,154	0,053	0,844
	ANN	0,003	0,055	0,035	0,980
	MLR	0,033	0,181	0,057	0,784
Eu	PLS	0,041	0,203	0,156	0,749
	ANN	0,047	0,216	0,137	0,718
	MLR	0,112	0,335	0,173	0,319
Gd	PLS	0,068	0,261	0,188	0,468
	ANN	0,051	0,225	0,130	0,606
	MLR	0,056	0,237	0,148	0,562
Y	PLS	0,051	0,226	0,119	0,524
	ANN	0,006	0,074	0,047	0,949
	MLR	0,070	0,265	0,066	0,346
Ce	PLS	0,034	0,184	0,061	0,822
	ANN	0,002	0,040	0,027	0,992
	MLR	0,048	0,220	0,065	0,746
Tb	PLS	0,231	0,480	0,151	-0,663
	ANN	0,008	0,090	0,064	0,941
	MLR	0,313	0,560	0,139	-1,257

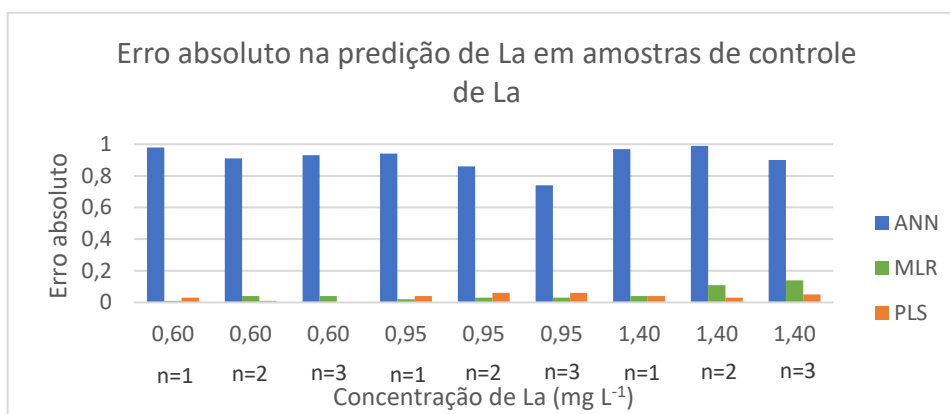
MSE: erro médio quadrático; RMSE: raiz quadrada do erro médio; MAE: erro médio absoluto; e R²: coeficiente de determinação.

Em relação a esses parâmetros, foram obtidos resultados satisfatórios (destacados em negrito na Tabela 8) para La, Y, Ce e Tb utilizando o modelo não linear ANN. Os modelos PLS e MLR não forneceram resultados satisfatórios para

nenhum elemento. Porém, como era esperado, a PLS forneceu melhores resultados se comparados com a MLR. As únicas exceções foram o Gd, onde a MLR gerou resultados melhores que a PLS, e o Eu, onde a PLS forneceu resultados ligeiramente melhores que a ANN.

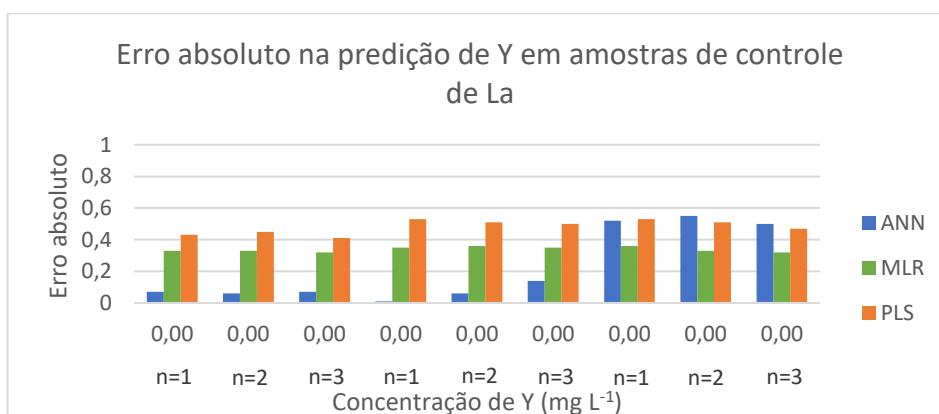
Apesar dos bons resultados dos parâmetros, o modelo não linear não foi capaz de prever a concentração das amostras de controle. O modelo forneceu resultados com concentração negativa e com erros maiores do que o esperado quando comparado às previsões feitas pela PLS e MLR. Isso pode ser explicado pelo fato do modelo gerado pela ANN ter menos flutuação nos zeros, ou seja, para os elementos em que a concentração na amostra de controle é zero, o modelo ANN fornece erros menores. No caso dos modelos lineares, apesar dos parâmetros de erro serem mais significativos, o erro na predição é menor para concentrações diferentes de zero e tende a aumentar para elementos onde a concentração é zero. Em suma, uma maior flutuação em torno do zero leva a erros médios mais altos e um coeficiente de determinação mais baixo e vice-versa. Nas amostras de controle, a maior parte dos dados tratados para a confecção do modelo é igual a zero, o que justifica o melhor desempenho da ANN nos resultados dos parâmetros. A Figura 11 ilustra os erros nas predições de cada modelo para as amostras de controle de La (que contém apenas La, de modo que a concentração dos demais elementos estudados é igual a zero). Se considerarmos as predições feitas para o Y, por exemplo, para as amostras de controle de La (concentração de Y é igual zero) pode-se observar na Figura 12 um comportamento diferente na magnitude dos erros.

Figura 11 – Erro absoluto das predições de concentração de La por cada modelo para amostras de controle de La.



(*) Os parâmetros de cada modelo são os mesmos ilustrados pela Tabela 8 para o La.

Figura 12 – Erro absoluto das predições de concentração de Y por cada modelo para amostras de controle de La.



(*) Os parâmetros de cada modelo são os mesmos ilustrados pela Tabela 8 para o La.

Além disso, ao analisar o espectro das amostras de controle, é possível observar que existe um vale em aproximadamente 530 nm. Essa supressão de sinal, referente ao Ar-III livre pode estar influenciando no modelo, tanto nos resultados negativos como nas flutuações em torno do zero. A Figura 13 ilustra o espectro sobreposto das amostras controle para os elementos estudados em diferentes concentrações. A Figura 14 mostra o espectro de uma solução de Ar-III.

Figura 13 – Espectro sobreposto das amostras de controle.

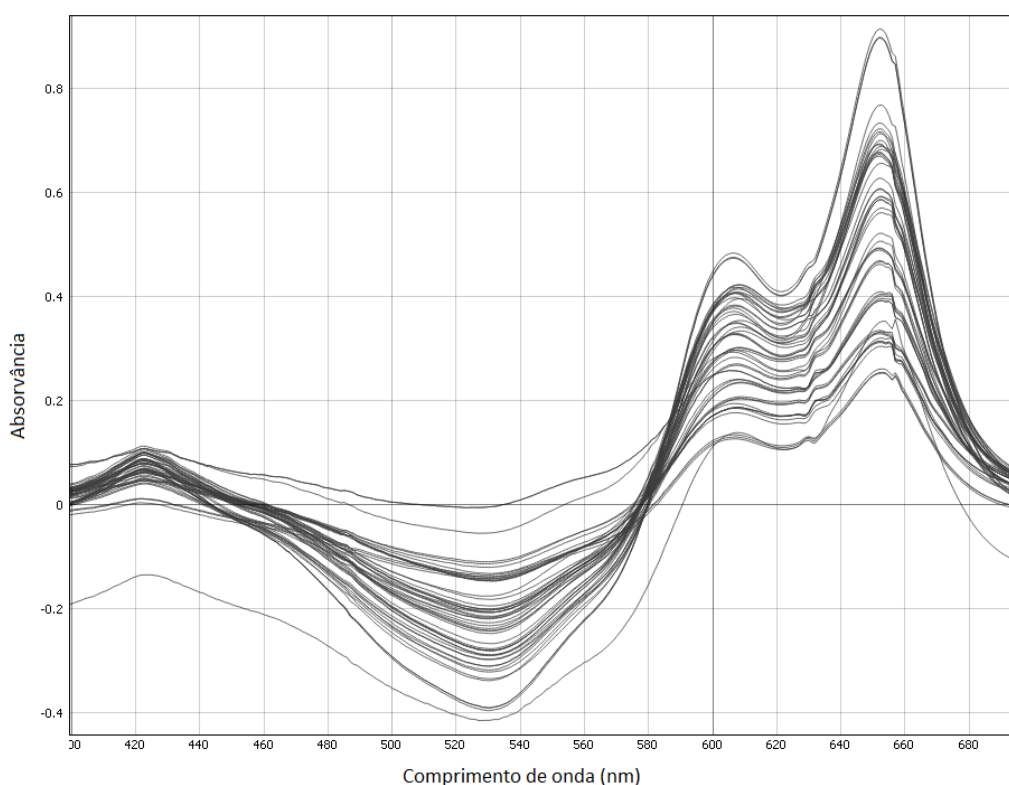
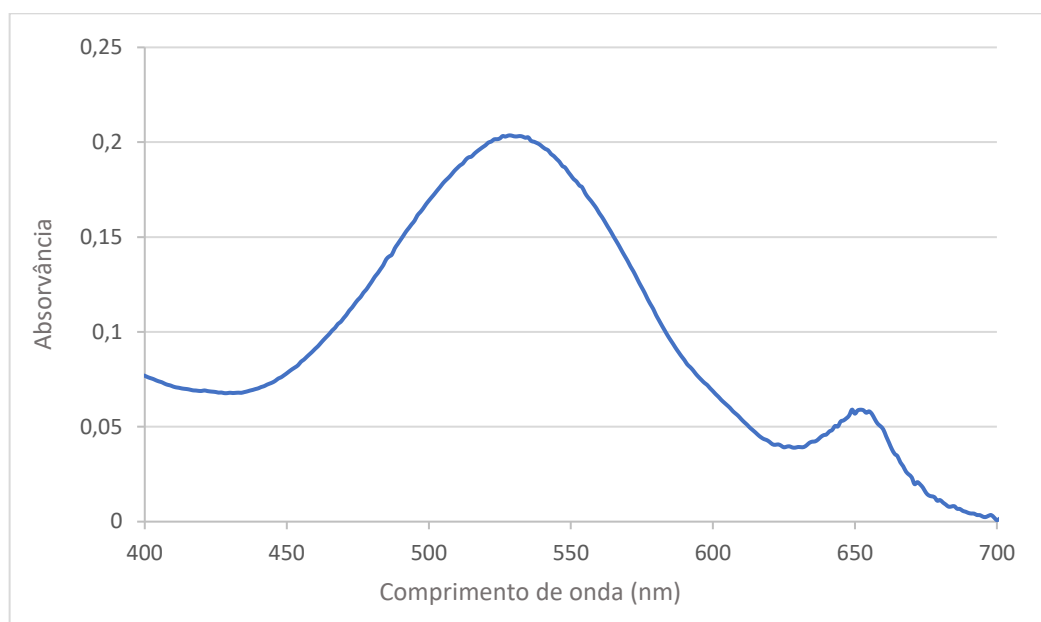


Figura 14 – Espectro solução de Arsenazo-III.



Pode-se atribuir essa influência do Ar-III no modelo ao procedimento de leitura dos brancos proposto no trabalho. A leitura das amostras foi feita considerando como zero a solução branco contendo Ar-III 0,003% em solução tampão pH = 2,9. Um preparo utilizando apenas uma solução tampão pH = 2,9 não acarretaria nesse vale observado no espectro, ocasionando em um melhor desempenho do modelo.

Uma vez que os resultados obtidos na predição para amostra de controle não foram satisfatórios, a discussão em torno das amostras de resíduos de LF foi omitida deste trabalho. Um outro fenômeno que deve ser avaliado futuramente para a obtenção de um modelo satisfatório é a interferência da matriz. Para isso, estudos a partir do método de adição padrão poderiam ser propostos para a obtenção de melhores resultados.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados discutidos, pode-se concluir que apesar do modelo ANN ter gerado parâmetros mais satisfatórios, as predições fornecidas pela PLS e pela MLR foram melhores. Além disso, conclui-se que a absorvância da fração do reagente cromogênico Ar-III não complexada influenciou nos parâmetros e predições dos modelos estudados, fornecendo resultados com concentração negativa. Para os elementos La, Y, Ce e Tb, os parâmetros de avaliação do modelo ANN foram satisfatórios, evidenciando o potencial do modelo que ainda pode ser explorado

através da otimização dos experimentos. Porém, esses parâmetros só foram satisfatórios porque a maior parte dos dados tratados para as amostras de controle é igual a zero, o que faz com que o coeficiente de determinação para esse modelo seja mais alto e os erros médios mais baixos quando comparado com a PLS e MLR. A partir disso, conclui-se que modelos lineares (em especial a PLS que em geral gerou parâmetros mais satisfatórios que a MLR) poderiam fornecer melhores resultados que ANN em estudos futuros, em que a interferência de matriz será avaliada.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectiva do projeto, pontuamos a necessidade de modificar o procedimento de análise das soluções branco para verificar se existe melhora nos parâmetros e predições dos modelos estudados. Além disso, se torna interessante estudar comparativamente diferentes reagentes cromogênicos de modo a tentar diminuir a interferência desses reagentes no modelo e na amostra. Em relação aos modelos, os parâmetros de construção de cada um ainda podem ser otimizados a partir do estudo da influência do número de iterações tanto para a ANN como para a PLS.

8. REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Norma Técnicas, 2004. *Resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Alves Junior, R., 2020. *Classificação do Uso do Solo Utilizando Sensoriamento Remoto e Redes Neurais Artificiais*. São Paulo: s.n.
- Antoniassi, J. L., 2017. *Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Ashley, K., Andrews, R. N., Cavazos, L. & Demange, M., 2001. Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Setembro, Volume 16, pp. 1147-1153.
- Bacila, D. M., Fischer, K. & Kolicheki, M. B., 2014. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. *Eng Sanit Ambient*, Issue Edição especial, pp. 21-30.
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration,. *Geoscience Frontiers*, Julho, Volume 10, pp. 1285-1303.
- Bartekova, E., 2014. An introduction to the economics of rare earths. *UNU-MERIT Working Paper Series*, 3 Junho.
- Binnemans, K. et al., 2013. Rare-Earth Economics: The Balance Problem. *JOM*, 31 Maio, 65(7), pp. 846-848.
- Brasil, 2010. *Lei nº 12305, de 2 de ago. de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Leino 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências..* Brasília(DF): s.n.

- Buijs, K. & Maurice, M. J., 1969. Some considerations on apparent deviations from Lambert-Beer's Law. *Analytica Chimica Acta*, Outubro, 47(3), pp. 469-474.
- Bulska, E. et al., 2012. Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials. *Talanta*, Maio, Volume 97, pp. 303-311.
- Canall, Y. d. M., 2017. *Funções de Ativação Hiperbólicas em Redes Neurais.*, Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado em Engenharia de Sistemas e Computação, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia.
- Chand, Y., Alam, M. A. & Tejaswini, Y. R. S. N., 2015. Performance comparison of artificial neural networks learning algorithms and activation functions in predicting severity of autism. *Network Modeling Analysis in Health Informatics and Bioinformatics volume*, Volume 4, pp. 1-23.
- Chen, Z., 2011. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 17 Janeiro, 29(1), pp. 1-6.
- da Luz, A. B. & Lins, F. A. F., 2008. *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. 2ª edição ed. Rio de Janeiro: CETEM.
- Damasceno, C. H., Carbo, L., Moretti, R. L. & Joerke, G. A. O., 2018. Abordagem sobre o descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes, pilhas e baterias no ensino de ciências. *Revista Prática Docente*, Dezembro, 3(2), pp. 492-505.
- de Farias, C. V. et al., 2020. Is mercury in fluorescent lamps the only risk to human health? A study of environmental mobility of toxic metals and human health risk assessment. *Chemosphere*, Dezembro. Volume 261.
- de Moraes, L. C. & Seer, H. J., 2018. *Terras Raras*. s.l.: Recursos Minerais de Minas Gerais.
- Dhawan, N. & Tanvar, H., 2022. A critical review of end-of-life fluorescent lamps recycling for recovery of rare earth values. *Sustainable Materials and Technologies*, Julho, Volume 32.
- Ding, S., Li, H., Yu, J. & Jin, F., 2013. Evolutionary artificial neural networks: a review. *Artificial Intelligence Review*, Volume 39, pp. 251-260.
- Durão Jr, W. A. & Windmüller, C. C., 2008. A Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes. *Química Nova na Escola*, Maio, Issue 28.
- Dutta, T. et al., 2016. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research*, 10 Junho, Volume 150, pp. 182-190.
- Ferreira, E. M., 2018. *Determinação de elementos de terras raras em lâmpadas fluorescentes utilizando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado*. Rio de Janeiro: s.n.
- Ferreira, M. M. C., Antunes, A. M., Melgo, M. S. & Volpe, P. L. O., 1999. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, Volume 5, pp. 724-731.
- Filho, P. C. d. S., Galaço, A. R. B. S. & Serra, O. A., 2019. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. *Química Nova*, 13 Novembro, Volume 42, pp. 1208-1224.
- Filho, P. C. d. S. & Serra, O. A., 2014. Terras raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. *Química Nova*, 37(4), pp. 753-760.
- Fisher, A. & Kara, D., 2016. Determination of rare earth elements in natural water samples - A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Analytica Chimica Acta*, 3 Junho, Volume 935, pp. 1-29.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S. & Vernon, C., 2014. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources*, Outubro, 3(4), pp. 614-626.
- Hogendoorn, C. et al., 2018. Facile Arsenazo III-Based Assay for Monitoring Rare Earth Element Depletion from Cultivation Media for Methanotrophic and Methylophilic Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, Abril, 84(8), pp. 1-9.

- Ippolito, N. M. et al., 2017. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: A new thermal pretreatment to improve the efficiency of the hydrometallurgical process. *Journal of Cleaner Production*, 1 Junho, Volume 153, pp. 287-298.
- Kirsanov, D., Rudnitskaya, A., Legin, A. & Babain, V., 2017. UV–Vis spectroscopy with chemometric data treatment: an option for on-line control in nuclear industry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 22 Abril, Volume 312, pp. 461-470.
- Leopoldino, C. C. L., Mendonça, F. M., Siqueira, P. H. d. L. & Borba, É. L., 2019. The disposal of fluorescent lamps of industries of the metropolitan region of Belo Horizonte - MG. *Journal of Cleaner Production*, 1 Outubro, Volume 233, pp. 1486-1493.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. & Cordier, D., 2010. *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States—A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, s.l.: U.S. Geological Survey Scientific.
- Massari, S. & Ruberti, M., 2013. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 9 Agosto, 38(1), pp. 36-43.
- Migaszewski, Z. M. & Galuszka, A., 2015. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(5), pp. 429-471.
- Morellato, S. A., 2010. Modelos de regressão PLS com erros heteroscedásticos. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Federal de São Carlos.
- Munshi, K. N. & Dey, A. K., 1964. Spectrophotometric Determination of Rare Earth Metals with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol. *Analytical Chemistry*, 1 Setembro, 36(10), pp. 2003-2004.
- Neary, C. R. & Highley, D. E., 1984. The Economic Importance of the Rare Earth Elements. Em: P. Henderson, ed. *Rare Earth Element Geochemistry*. s.l.:Elsevier Science Publishers B.V., pp. 423-466.
- Nithya, R., Sivasankari, C. & Thirunavukkarasu, A., 2021. Electronic waste generation, regulation and metal recovery: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Abri, Volume 19, pp. 1347-1368.
- Oikawa, R. T. & Ishiki, H. M., 2013. Modelos estatísticos e de redes neurais artificiais utilizados na previsão de precipitação. *Fórum Ambiental da Alta Paulista*, 9(8), pp. 19-34.
- Oliveira, D. F., Pereira, J. M. S., Guimarães, E. N. & Ferreira, J. N., 2013. *Avaliação do descarte de lâmpadas fluorescentes: a química além da sala de aula*, Rio de Janeiro: 53º Congresso Brasileiro de Química.
- Otto, M. & Wegscheider, W., 1985. Spectrophotometric multicomponent analysis applied to trace metal determinations. *Analytical Chemistry*, 1 Janeiro, 57(1), pp. 63-69.
- Prajapati, P. R., Rathod, D. N., Modi, V. S. & Basuri, T., 2016. Chemometrics and its Applications in UV Spectrophotometry. *Int J Pharm Chem Anal*, 3(1), pp. 43-48.
- Rabie, K. A., Sayed, S. A., Lasheen, T. A. & Salama, I. E., 2007. Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*, Maio, 86(3-4), pp. 121-130.
- Rodionova, O. Y., Tikhomirova, T. I. & Pomerantsev, A. L., 2015. Spectrophotometric determination of Rare Earth Elements in aqueous nitric acid solutions for process control. *Analytica Chimica Acta*, Volume 869, pp. 59-67.
- Rohwer, H., Collier, N. & Hosten, E., 1995. Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides. *Analytica Chimica Acta*, 20 Outubro, 314(3), pp. 219-223.
- Saldanha, T. C. B. & de Araújo, M. C. U., 1999. Análise Multicomponente Simultânea por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis. *Química Nova*, 22(6), pp. 847-853.
- Schlinkert, D. & van den Boogaart, K. G., 2015. The development of the market for rare earth elements: Insights from economic theory. *Resources Policy*, 30 Outubro, Volume 46, pp. 272-280.

- Schulze, R., Weidema, B. P., Schebek, L. & Buchert, M., 2018. Recycling and its effects on joint production systems and the environment – the case of rare earth magnet recycling – Part I — Production model. *Resources, Conservation & Recycling*, Julho, Volume 134, pp. 336-346.
- Silva, S. R. & Schimidt, F., 2016. Redução de variáveis de entrada de redes neurais artificiais a partir de dados de análise de componentes principais na modelagem de oxigênio dissolvido. *Química Nova*, 39(3), pp. 273-278.
- Teitelbaum, F. P., 2015. *Avaliação de Ciclo de Vida de produtos pós-consumo: caso das lâmpadas fluorescentes, uma análise comparativa*. Porto Alegre: Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Torres, J. M., Comesaña, C. I. & García-Nieto, P. J., 2019. Review: machine learning techniques applied to cybersecurity. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, 4 Janeiro, Volume 10, pp. 2823-2836.
- Tukker, A., 2014. Rare Earth Elements Supply Restrictions: Market Failures, Not Scarcity, Hamper Their Current Use in High-Tech Applications. *Environmental Science & Technology*, 13 Agosto, 48(17), pp. 9973-9974.
- Tunsu, C., Retegan, T. & Ekberg, C., 2012. *Sustainable processes development for recycling of fluorescent phosphorous powders – rare earths and mercury separation*, Gothenburg: A literature report.
- Uhrovčík, J., Gyeváthová, M. & Lesný, J., 2013. Possibility of the spectrophotometric determination of europium by means of arsenazo III. *Nova Biotechnologica et Chimica*, Dezembro, 12(2), pp. 93-99.
- Vale, D. L., 2018. Ferramentas multidimensionais na previsão de propriedades de petróleo brasileiro em análise única. *Tese (doutorado)*, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), pp. 109-130.
- Wu, Y. et al., 2014. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, Julho, Volume 88, pp. 21-31.
- Xuejuan, L. & Zhifeng, F., 2009. Liquid–Liquid–Liquid Micro Extraction Combined with CE for the Determination of Rare Earth Elements in Water Samples. *Chromatographia*, 18 Junho, Volume 70, pp. 481-187.
- Zawisza, B. et al., 2011. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Agosto, Volume 26, pp. 2373-2390.