

# SÉRIE Tecnologia Ambiental

## **Digestão de amostras geológicas para a quantificação de elementos das terras raras: Uma abordagem sustentável**

**Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

**Manuel Castro Carneiro**

**Arnaldo Alcover Neto**

**Júlio Carlos Afonso**

**Maria Inês Couto Monteiro**

**Lílian Irene Dias da Silva**

**Lílian da Silva**



## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Digestão de amostras geológicas para a  
quantificação de elementos das terras raras:  
Uma abordagem sustentável**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Jair Messias Bolsonaro**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES**

**Marcos Cesar Pontes**

Ministro de Estado

**Leonidas de Araújo Medeiros Junior**

Secretário-Executivo

**Darcton Policarpo Damião**

Subsecretário de Unidades Vinculadas

**Alexandre Mendonça Gonçalves**

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Marusca Santana Custodio**

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

**Robson de Araújo D'Ávila**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-65-5919-022-5

STA - 111

## **Digestão de amostras geológicas para a quantificação de elementos das terras raras: Uma abordagem sustentável**

### **Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

Químico, MSc. pelo Instituto de Química - UFRJ  
Técnico CETEM/MCTI

### **Manuel Castro Carneiro**

Químico, PhD pela Universidade de Barcelona  
Pesquisador Titular do CETEM/MCTI

### **Arnaldo Alcover Neto**

Químico, PhD pela Universidade de São Paulo  
Pesquisador Titular do CETEM/MCTI

### **Júlio Carlos Afonso**

Eng. Químico, PhD pela Centre National de la Recherche  
Scientifique - França. Professor Titular IQ/UFRJ

### **Maria Inês Couto Monteiro**

Eng. Química, PhD pela PUC-RJ  
Pesquisadora do CETEM/MCTI

### **Lílian Irene Dias da Silva**

Química, PhD pela Escola de Química - UFRJ  
CTSS/VALE

### **Lílian da Silva**

Química, MSc. pelo INMETRO  
Diretoria de Metrologia Legal - INMETRO

**CETEM/MCTI**

2020

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

**Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

Revisão

**Clarissa Cezário da Cunha**

CRB 6123

Catálogo na Fonte

---

O48 Oliveira, Andrey Linhares Bezerra de

Digestão de amostras geológicas para a quantificação de elementos das terras raras: Uma abordagem sustentável / Andrey Linhares Bezerra de Oliveira [et al.]. \_\_Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.

56p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 111)

1. Química verde. 2. Elementos das terras raras. 3. Digestão com ácido fosfórico. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Carneiro, Manuel Castro. III. Neto, Arnaldo Alcover. IV. Afonso, Júlio Carlos. V. Monteiro, Maria Inês. VI. Silva, Lílian I.D. da. VII. Silva, Lílian da. VIII. Título. IX. Série.

---

CDD - 553.494

---

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
2   OBJETIVOS	12
2.1   Objetivo Geral	12
2.2   Objetivos Específicos	12
3   MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1   Instrumental	13
3.2   Materiais, Reagentes, Soluções e Amostras	14
3.3   Procedimentos Experimentais	18
4   RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1   Identificação de ETRs e Minerais Insolúveis nos Resíduos das Digestões com $H_3PO_4$	23
4.2   Características Analíticas do Método de Quantificação de ETRs em Amostras Geológicas por ICP OES após Digestão com $H_3PO_4$	31
4.3   Quantificação de Elementos das Terras Raras em Materiais de Referência Certificados por ICP OES após a Digestão com $H_3PO_4$	34
4.4   Quantificação de Elementos das Terras Raras em Amostras Minerais por ICP OES após Dissolução das mesmas com $H_3PO_4$	42
5   CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
ANEXOS	



## RESUMO

O interesse na utilização de elementos das terras raras (ETRs) tem sido tão grande que o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para a determinação das suas frações mássicas em amostras geológicas tornou-se iminente. Diferentes misturas ácidas têm sido utilizadas nas digestões de amostras geológicas para a quantificação de ETRs, sendo que a maioria contém ácido fluorídrico (HF) para a dissolução dos silicatos. Entretanto, esse ácido é altamente tóxico e seu excesso nas soluções provenientes da etapa de digestão pode causar vários problemas analíticos. Por outro lado, o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), que tem sido pouco utilizado nas digestões de amostras geológicas, apresenta menor risco de manipulação e, em soluções diluídas, é compatível com os acessórios de vidro e quartzo dos equipamentos analíticos. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a substituição das misturas ácidas contendo HF por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nas digestões de amostras geológicas para a quantificação de ETRs. O método de digestão consistiu em dissolver 150 mg de amostra com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% m/m (10 mL) a  $290^\circ\text{C}$  por 3 h em um sistema aberto. Seis materiais de referência certificados (MRCs) (DC86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126, OKA-2 e COQ-1) e três amostras (Araxá, Catalão e Pitinga) foram analisadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As composições mineralógicas das amostras, MRCs e resíduos de digestão, que foram obtidos em quantidades relativamente altas, são apresentadas. Os resultados indicaram que a digestão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em um sistema aberto, é adequada para amostras geológicas contendo diferentes composições mineralógicas, exceto aquelas contendo ETRs associados ao xenotímio. Além disso, a digestão é mais rápida (3 h de digestão) e mais segura quando comparada aos métodos que envolvem o uso de HF em sistemas abertos.

### Palavras-chave:

Química verde; elementos das terras raras; digestão com ácido fosfórico; amostras geológicas.

## ABSTRACT

The interest in the use of rare earth elements (REEs) has been so great that the development of suitable analytical methods for the determination of their mass fraction in geological samples has become increasingly required. Different acid mixtures have been used in the digestion of geological samples for the quantification of REEs, and most of them contain hydrofluoric acid (HF) to dissolve the silicates. However, this acid is highly toxic and its excess in the solutions from digestion step can cause various analytical problems. On the other hand, phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), which has been little used in the digestions of geological samples, presents a lower manipulation risk and, in diluted solutions, it is compatible with the glass and quartz accessories of analytical equipments. This technical contribution aimed at replacing HF-bearing acidic mixtures by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in the digestions of geological samples for the quantification of REEs. The digestion method consisted of dissolving 150 mg of sample with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% w/w (10 mL) at  $290^\circ\text{C}$  for 3 h in an open system. Six certified reference materials (CRMs) (DC86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126, OKA-2 and COQ-1) and three samples (Araxá, Catalão and Pitinga) were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES). The mineralogical compositions of the samples, CRMs and digestion residues, which were obtained in relatively high amounts are presented. The results indicated that the digestion with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in an open system, is suitable for geological samples containing different mineralogical compositions, except those containing REEs associated to xenotime. In addition, it is faster (3 h of digestion) and safer when compared to the methods involving the use of HF in open systems.

### Keywords:

Green chemistry; rare earth elements; phosphoric acid digestion; geological samples.

## 1 | INTRODUÇÃO

A digestão ácida de amostras geológicas envolve, geralmente, a utilização de um ou mais ácidos concentrados e/ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e aquecimento (DE OLIVEIRA, 2003). Ácido fluorídrico (HF), que é utilizado na dissolução de silicatos, está presente na maioria das misturas ácidas (KRACHLER et al., 2002; PINTO et al., 2012). Entretanto, HF é considerado um dos ácidos minerais mais perigosos. Enquanto os demais ácidos são corrosivos em soluções com  $pH < 1$ , esse ácido é corrosivo em concentrações maiores que  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , ou  $pH < 2,6$  (HILL; FINSTER, 2010), mesmo sendo um ácido fraco ( $K_a = 7 \times 10^{-4}$ ). Uma característica que o diferencia dos demais ácidos e torna sua manipulação mais perigosa é o fato de que o íon fluoreto penetra na pele, causando destruição das camadas mais internas. Ao contrário dos outros ácidos, em que esse processo é rapidamente neutralizado, a penetração do HF pode perdurar durante dias, caso não seja tratada (HONEYWELL, 2012). Outra peculiaridade é que o seu contato com a pele, em concentrações entre 20% e 50% m/m pode não apresentar sintomas clínicos de 1 a 8 horas após a exposição (DERELANKO et al., 1985). Exposições severas a esse ácido podem causar remoção de cálcio do sangue, através da precipitação de  $CaF_2$ . Esta condição, conhecida como hipocalcemia pode ser fatal se não reconhecida e tratada a tempo (HONEYWELL, 2012).

Em face do exposto, o uso do ácido fluorídrico está em desacordo com um dos preceitos da “Química Verde”, que estabelece uma “química segura para a prevenção de acidentes” (PRADO, 2003). Portanto, no que diz respeito à caracterização química de amostras geológicas, a etapa de dissolução de amostras, que corresponde entre 70 e 95% do

tempo total requerido para a emissão dos resultados (ARRUDA; SANTELLI, 1997), deve ser, se possível, realizada sem o uso de ácido fluorídrico para evitar acidentes.

Além da utilização do HF apresentar grandes riscos à saúde humana, esse ácido pode causar muitos problemas analíticos. O ácido fluorídrico excedente pode formar fluoretos insolúveis de ETRs (PINTO et al., 2012) ou fluoretos insolúveis com elementos da matriz mineral e co-precipitar vários elementos, incluindo ETRs, resultando em baixas recuperações dos analitos (YOKOYAMA et al., 1999). Além disso, esse ácido reage com os acessórios de vidro e quartzo dos equipamentos analíticos (PINTO et al., 2012). Para evitar este problema, os procedimentos clássicos de digestão ácida em sistemas abertos envolvem repetidas digestões e evaporações para a remoção do HF. Porém, tais procedimentos são trabalhosos e demorados (LONGERICH et al., 1987; EGGINS et al., 1997; YOKOYAMA et al., 1999). Além disso, se um resíduo insolúvel é obtido após a dissolução da amostra, sua separação por filtração ou centrifugação e subsequente fusão (WALSH et al., 1981; SEN GUPTA; BERTRAND, 1995) ou oxidação, p.ex., com peróxido de hidrogênio (LICHTÉ et al., 1987) ou água-régia (JARON et al., 2000), são procedimentos comumente realizados, extendendo a etapa de dissolução da amostra. Portanto, outros métodos de dissolução devem ser testados, sendo a utilização de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) uma alternativa nas digestões de materiais geológicos.

A pesquisa bibliográfica revelou que, atualmente, o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) é pouco usado em digestões de amostras geológicas, apesar de ter sido utilizado no passado para dissolver muitas dessas amostras, tais como: minérios de ferro, cromita e silicatos como micas e feldspatos. Esse ácido oferece

menor risco de manipulação, pois não é oxidante, não libera produtos voláteis tóxicos e não é explosivo. Em soluções diluídas, ele é compatível com acessórios de vidro dos equipamentos analíticos, e não necessita ser removido da solução antes da análise. Ele possui a vantagem de formar espécies condensadas que possuem alto poder complexante, quando aquecido em um sistema aberto, sendo capazes de solubilizar seletivamente silicatos sem dissolver o quartzo (HANNAKER; QING-LIE, 1984; MARLAP, 2004).

Este trabalho propõe avaliar a substituição do HF por  $H_3PO_4$  na digestão de amostras geológicas utilizando sistema aberto, para a quantificação de ETRs por ICP OES. Seis materiais de referência certificados (MRCs) foram usados para a avaliação do método proposto. Três amostras do território brasileiro foram analisadas. Os resíduos insolúveis das amostras digeridas foram analisados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com detector de microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) para a identificação das fases minerais não dissolvidas e verificação da presença de ETRs.

## 2 | OBJETIVOS

### 2.1 | Objetivo Geral

Avaliar a substituição de HF por  $H_3PO_4$  na digestão de amostras geológicas para a quantificação de ETRs por ICP OES.

### 2.2 | Objetivos Específicos

- Avaliar o método de digestão com  $H_3PO_4$  que foi proposto por Hannaker e Qing Lie (1984) para a quantificação de ETRs em MRCs e amostras geológicas.
- Quantificar os ETRs presentes em MRCs utilizando ICP OES, após digestão com  $H_3PO_4$ .
- Quantificar os ETRs presentes em amostras do território brasileiro, utilizando ICP OES, após digestão com  $H_3PO_4$ .
- Identificar as fases minerais dos MRCs, amostras e resíduos insolúveis das digestões com  $H_3PO_4$  através de análises qualitativas utilizando MEV/EDS e/ou DRX.

### 3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido na Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), unidade Rio de Janeiro. Todas as análises de MEV/EDS e DRX foram realizadas pelo SCT – Serviço de Caracterização Tecnológica/CETEM.

#### 3.1 | Instrumental

Um ICP OES da Horiba Jobin Yvon (Quioto, Japão), modelo Ultima 2, foi utilizado para a quantificação de ETRs nos filtrados das amostras mineraias digeridas (MRCs e amostras de minérios).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Bruker (Massachusetts, EUA), modelo Quanta 400, acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Quantax 800 foi utilizado para a caracterização química dos MRCs DC86318, OKA-2 e COQ-1 e dos resíduos das digestões do MRC CGL-126 e da amostra de Pitinga.

Um difratômetro de raios-X com radiação Co K $\alpha$  da Bruker, modelo AXS D4 Endeavour, foi utilizado para a identificação mineralógica dos MRCs DC86318, OKA-2 e COQ-1 e dos resíduos das digestões do MRC CGL-126 e da amostra de Pitinga.

Um martelo e um cilindro, ambos em aço inoxidável, e um moinho de bolas da Fritsch (Idar-Oberstein, Alemanha), modelo Pulverisette 6, foram utilizados para a cominuição da amostra de Pitinga. Um gral de ágata foi utilizado para pulverizar todas as amostras e MRCs até uma granulometria < 45  $\mu$ m.

### 3.2 | Materiais, Reagentes, Soluções e Amostras

Água purificada em um sistema de purificação Milli-Q (Millipore-Massachusetts, EUA), com resistividade igual a 18,2 MΩ.cm, foi utilizada no preparo de todas as soluções e na limpeza final dos materiais. Todos os materiais utilizados nos experimentos foram previamente descontaminados em uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v por um período de 12 horas.

Os ácidos utilizados foram: HNO<sub>3</sub> P.A. 65% m/m da Quimex (Minas Gerais, Brasil) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> P.A. 85% m/m da Synth (São Paulo, Brasil). Soluções padrão monoelementares, contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu da SpecSol (Quimlab, São Paulo, Brasil), foram utilizadas para o preparo de soluções padrão mistas para a construção das curvas analíticas. Os MRCs utilizados nesse trabalho são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Materiais de referência certificados utilizados nesse trabalho.

MRC	Tipo de Rocha	Origem	Órgão certificador	Σ ETRs (%)
CGL 111	Minério de ETRs	Umnogobi, Mongólia	CGL*, Mongólia	6,3
CGL 124	Minério de ETRs	Dornogobi, Mongólia	CGL*, Mongólia	5,9
CGL 126	Minério de ETRs	Khovd, Mongolia	CGL*, Mongólia	0,38
OKA-2	Britolita	Oka, Quebec	CANMET**, Canadá	25,8
DC86318	Minério de ETRs	Não informado	CNACIS***, China	3,6
COQ-1	Carbonatito	Oka, Quebec	USGS****, EUA	0,33

\*Central Geological Laboratories; \*\*Canada Centre for Mineral and Energy Technology; \*\*\*China National Analysis Center for Iron and Steel; \*\*\*\*United States Geological Survey.

Três amostras de rochas contendo ETRs, provenientes dos depósitos de Araxá, Catalão e Pitinga, localizados no território brasileiro, foram utilizadas. A amostra de Araxá foi cedida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) com uma granulometria inferior a 106  $\mu\text{m}$ . A amostra de Catalão foi coletada na mina 2 do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I. Essa amostra já havia sido pulverizada abaixo de 300  $\mu\text{m}$ . A amostra de Pitinga foi obtida sem nenhum tipo de preparo físico de um depósito com ocorrências visíveis de xenotímio e não é representativa da mina. As Tabelas 2-4 exibem as composições mineralógicas dos MRCs e amostras. A mineralogia dos MRCs CGL 111, CGL 124 e CGL 126, foi copiada dos seus certificados. Como as composições mineralógicas dos MRCs DC86318, OKA-2 e COQ-1 não estavam disponíveis, análises de MEV/EDS e DRX foram realizadas. A composição mineralógica da amostra de Catalão foi obtida da literatura (SILVA et al., 2017), enquanto que a caracterização da amostra de Pitinga foi realizada por MEV/EDS e DRX e a caracterização da amostra de Araxá apenas por DRX.

**Tabela 2.** Composições mineralógicas dos MRCs CGL 111, CGL 124 e CGL 126 apresentadas nos certificados. Nomeclaturas atuais são apresentadas entre parênteses.

CGL 111	CGL 124	CGL 126
Apatita*	Sinchisita-Bastnaesita*	Feldspato potássico
Óxido férrico hidratado	Ortita*(Allanita)	Quartzo
Quartzo	Quartzo	Plagioclásio
Gipsita	Sericita	Anfibólio
Calcita	Muscovita	Biotita
Sericita	Calcita, celestina, dolomita	Epidoto
Celestina	Feldspato potássico	Piroxênio
Fluorita*	Plagioclásio	Sericita-Muscovita
Epidoto	Biotita	Fluorita*
Pirita	Minerais Argilosos	Leucoxênio* (Anatásio)
Fosfatos secundários*	Fluorita*	Clorita
	Zircão*	Zircão*
	Apatita*	Magnetita
	Pirita	Ilmenita
	Goethita	Hematita
	Ilmenita	Monazita*
	Rutilo	Xenotímio*
	Leucoxênio*(Anatásio)	Esfêno*(Titanita)
	Galena	Columbita-Tantalita
		Pirita
		Jarosita
		Apatita*
		Pirrotita
		Goethita

\*Minerais portadores ou potencialmente portadores de ETRs.

**Tabela 3.** Composições mineralógicas dos MRCs DC86318, OKA-2 e COQ-1 identificadas por MEV/EDS e DRX.

DC86318	OKA-2	COQ-1
Quartzo	Muscovita	Calcita magnesiana
Ortoclásio	Fluorapatita*	Flogopita
Microclínio	Magnetita	Apatita*
Muscovita	Dolomita	Pirocloro*
Pirocloro*	Anatásio*	
Torita*	Goethita	
	Britolita*	

\*Minerais portadores ou potencialmente portadores de ETRs.

**Tabela 4.** Composições mineralógicas retiradas da literatura (Catalão) e determinadas neste trabalho utilizando DRX (Araxá) e DRX e MEV/EDS (Pitinga).

Araxá	Catalão	Pitinga
Goethita	Dolomita	Quartzo
Quartzo	Magnesita	Xenotímio*
Barita	Tetraferroflogopita	Zircão*
Monazita*	Magnetita	Albita
Hematita	Quartzo	Biotita
Pirocloro*	Barita	Fluoretos de ETRs (Gagarinita e/ou Waimirita e/ou Fluorcerita)*
Gorceixita*	Lizardita	Torita*
	Fluorapatita*	Pirocloro*
	Norsethita	Criolita
	Estroncionita	Feldspato potássico
	Ilmenita	

**Tabela 4a.** Composições mineralógicas retiradas da literatura (Catalão) e determinadas neste trabalho utilizando DRX (Araxá) e DRX e MEV/EDS (Pitinga).

Araxá	Catalão	Pitinga
	Pirita	
	Burbankita ou carbocernaita*	
	Calcita magnesiana	
	Monazita*	
	Esfalerita	
	Pirocloro*	
	Galena	
	Brucita	
	Ankerita	
	Isokita	
	Anfibólio	
	Goethita	
	Vermiculita	
	Jarosita	
	Kukhareenkoita*	

\*Minerais portadores ou potencialmente portadores de ETRs.

### 3.3 | Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1 | Pré-tratamento físico das amostras de minérios e MRCs

A amostra de Pitinga foi primeiramente britada, utilizando um martelo, até atingir uma granulometria inferior a 1 mm. Após

essa etapa, foi pulverizada em um moinho de bolas (400 rpm; 5 min) e, em seguida, em um gral de ágata. As demais amostras e MRCs foram somente pulverizadas no grau de ágata.

A granulometria final de todas as amostras minerais foi inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Após essa etapa, todos os materiais pulverizados foram secos em estufa a 105°C durante a noite para a remoção da umidade.

### 3.3.2 | Método de digestão das amostras minerais utilizando $\text{H}_3\text{PO}_4$

O método de digestão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi semelhante àquele utilizado por Hannaker e Qing-Lie (1984). Primeiramente, uma massa em torno de 150 mg de amostra foi transferida para um cadinho de platina. Em seguida, uma alíquota de 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi adicionada. A digestão foi realizada em uma placa elétrica de aquecimento a 290°C por 3 h, com agitação manual periódica. Durante a digestão, a temperatura da placa elétrica foi monitorada com um termômetro de infravermelho. Após essa etapa, o conteúdo resultante da etapa de digestão, ainda aquecido, foi transferido para um béquer de vidro contendo, aproximadamente, 100 mL de água. A mistura foi, em seguida, filtrada em papel de filtro de malha lenta, e o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 200 mL. O papel de filtro foi lavado com água e o líquido de lavagem foi recolhido no mesmo balão volumétrico. O volume do balão foi completado com água, resultando em uma solução contendo, aproximadamente, 5% v/v de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Alíquotas dessa solução foram analisadas por ICP OES. Os resíduos retidos nos papéis de filtro, quando presentes em quantidade suficiente, foram separados para posteriores análises por MEV/EDS e/ou DRX.

Um branco contendo somente 10 mL de  $H_3PO_4$  também foi submetido ao mesmo procedimento de digestão. Todas as digestões foram realizadas em triplicatas.

### 3.3.3 | Identificação de ETRs e minerais insolúveis nos resíduos das digestões com $H_3PO_4$ da amostra de Pitinga e MRCs DC86318 e CGL 126 utilizando MEV/EDS e DRX.

Os resíduos das digestões com  $H_3PO_4$  foram analisados por MEV/EDS (DC86318, CGL 126 e Pitinga) e DRX (CGL 126 e Pitinga) para a identificação de ETRs e das fases minerais insolúveis. Os resíduos foram aderidos em uma fita adesiva de dupla face de carbono e recobertos com carbono para a análise por MEV/EDS. Nenhum preparo dos resíduos de digestão foi necessário para a análise de DRX.

### 3.3.4 | Características analíticas do método de quantificação de ETRs por ICP OES

A precisão de um conjunto de dados refere-se ao grau de dispersão dos resultados obtidos em relação à média aritmética desses resultados. Esse parâmetro foi avaliado pelo desvio padrão relativo (RSD%) das réplicas ( $n = 3$ ), conforme a Equação 1 (HUBERT et al., 1999). Valores de  $RSD \leq 10\%$  foram considerados satisfatórios (GUIMARÃES-SILVA, 2012).

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad [1]$$

Onde:

$s$  = desvio padrão entre as réplicas

$\bar{x}$  = média dos resultados das réplicas

A exatidão é definida como a concordância do valor experimental obtido com o valor assumido como “verdadeiro” (GONZÁLEZ et al., 1999). Ela é um dos parâmetros mais importantes para a avaliação de um método. Existem quatro procedimentos para a avaliação da exatidão de um método, quais sejam: uso de MRCs, comparação dos resultados obtidos por um método proposto com os valores obtidos por um método de referência validado, estudo de adição e recuperação de analito na amostra e estudos colaborativos entre laboratórios (GONZÁLEZ et al., 1999). Os MRCs, quando disponíveis, constituem a melhor opção para o estudo da exatidão. Estes materiais foram submetidos a um rigoroso sistema de certificação a fim de determinar valores “verdadeiros” para as concentrações dos analitos.

A avaliação da exatidão de um método analítico, utilizando MRCs é realizada submetendo-os ao mesmo procedimento analítico que as amostras e calculando o valor de recuperação dos analitos (BRITO et al, 2003). A definição matemática de recuperação é representada pela equação 2 (GUIMARÃES-SILVA, 2012). O valor obtido de recuperação do analito deve satisfazer às necessidades para o qual o método é proposto. Recuperações entre 80 e 120 % são consideradas satisfatórias (EPA, 2007) e, portanto, essa faixa foi utilizada nesse trabalho para a avaliação do método de digestão com  $H_3PO_4$ .

$$\text{Recuperação \%} = \frac{\text{Valor Obtido}}{\text{Valor Certificado}} \cdot 100 \quad [2]$$

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada, em um determinado nível de confiança (CURRIE, 1999). A flutuação estatística de várias medidas do sinal do branco analítico, ou

seja, o conhecimento do desvio padrão das medidas do branco é o primeiro passo para o cálculo do limite de detecção (SKOOG et al., 2002). Portanto, para que se possa detectar um analito, o seu sinal deve ser superior a toda região onde se encontra as flutuações aleatórias do branco. Na prática, considera-se que o sinal mínimo detectável correspondente ao limite de detecção equivale a 3,3 vezes o valor de desvio padrão de 30 medidas do branco ( $s$ ), e que o limite de detecção equivale à razão do sinal mínimo detectável e do coeficiente angular da curva analítica ( $b$ ), conforme Equação 3 (INMETRO, 2016). O cálculo do LD em fração mássica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) foi obtido multiplicando o valor de LD em  $\text{mg L}^{-1}$  pelo fator de diluição da amostra.

$$LD = \frac{3,3s}{b} \quad [3]$$

O Limite de quantificação (LQ) equivale à menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (CURRIE, 1999). O limite de quantificação é definido como dez vezes o desvio padrão de 30 medidas do branco (SKOOG *et al.*, 2002) dividido pelo coeficiente angular da curva analítica ( $b$ ) (Equação 4) (INMETRO, 2016). O cálculo do LQ em fração mássica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) foi obtido multiplicando o valor de LQ em  $\text{mg L}^{-1}$  pelo fator de diluição da amostra.

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad [4]$$

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 | Identificação de ETRs e Minerais Insolúveis nos Resíduos das Digestões com $H_3PO_4$

A observação a olho nu dos resíduos de digestão com  $H_3PO_4$  das amostras minerais revelou que somente o MRC OKA-2 foi completamente dissolvido. Esse fato já era esperado, já que seus minerais constituintes (Tabela 3) não foram citados como insolúveis em  $H_3PO_4$  (HANNAKER; QING-LIE, 1984; MARLAP, 2004). Quantidades desprezíveis de resíduo foram encontrados após as dissoluções dos MRCs CGL 111 e CGL 124 e das amostras de Araxá e Catalão, impossibilitando a sua separação para a realização da caracterização química e mineralógica. Por outro lado, quantidades suficientes de resíduo foram obtidos após a dissolução dos MRCs DC86318 e CGL 126 e da amostra de Pitinga e, portanto, eles foram analisados por MEV/EDS e/ou DRX. Essas análises tiveram a finalidade de auxiliar na discussão dos resultados de recuperação dos ETRs.

A Figura 1 exibe os espectros de EDS obtidos em duas partículas diferentes (A e B) do resíduo da digestão do MRC DC86318. A partícula A é constituída principalmente de Si e O, sugerindo que quartzo ( $SiO_2$ ) está presente nesse resíduo. A presença de carbono nos espectros é proveniente do pré-tratamento das amostras para as análises.

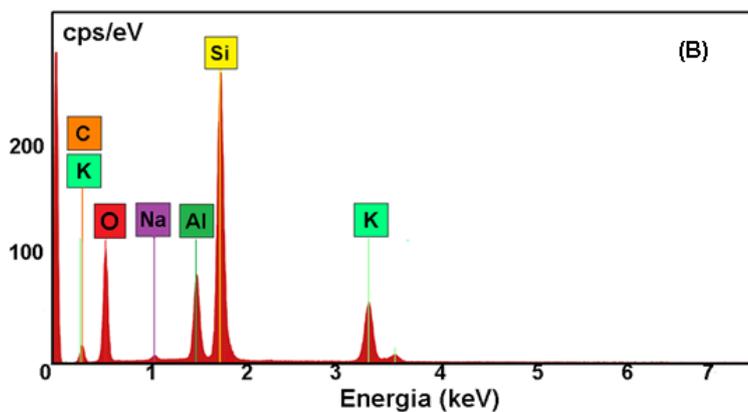
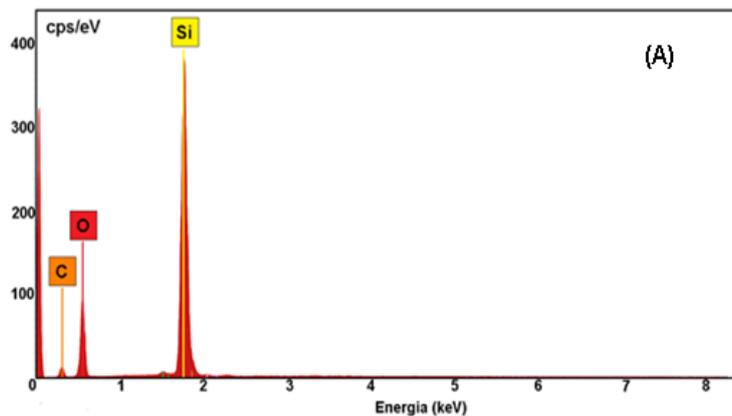
Esse fato está de acordo com a literatura, já que  $H_3PO_4$  não dissolve quartzo (MARLAP, 2004). A partícula B é composta majoritariamente de Al, O, Si e K, sugerindo que o mineral insolúvel é pertencente ao grupo dos feldspatos de potássio, exceto ortoclásio ( $KAlSi_3O_8$ ) que é solúvel em  $H_3PO_4$

(HANNEKER; QING-LIE; 1984). Portanto, os resultados indicaram que o resíduo é composto de quartzo e outros tipos de feldspato de potássio à excessão do ortoclásio, ou seja, microclínio e/ou muscovita. Vale ressaltar que esses minerais não são descritos como portadores de ETRs.

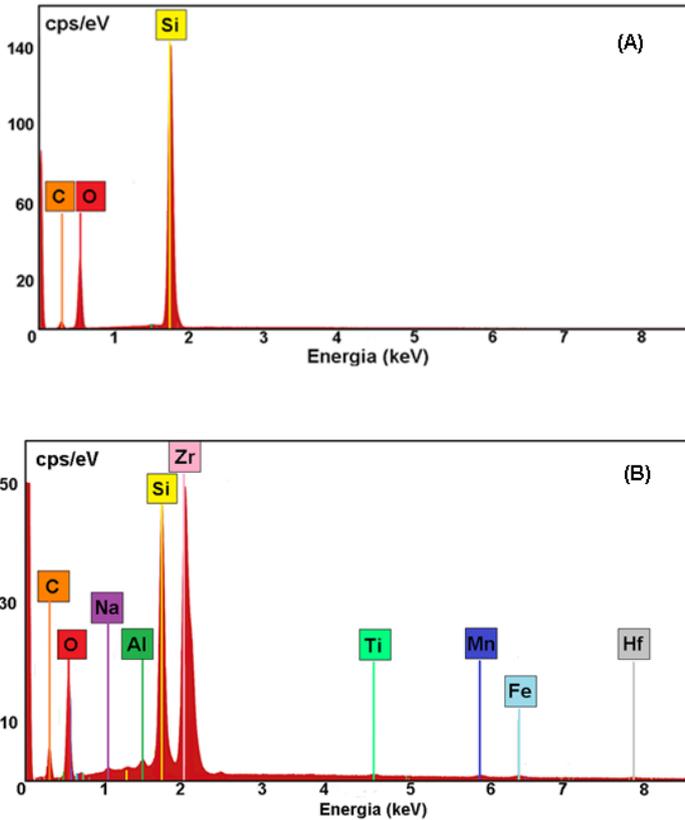
A Figura 2 apresenta os espectros de EDS obtidos em duas partículas diferentes (A e B) do resíduo da digestão do MRC CGL 126. A partícula A é constituída principalmente de Si e O, sugerindo que no resíduo há presença de quartzo. A partícula B é composta majoritariamente de Zr, Si e O, indicando que o mineral insolúvel é o zircão ( $ZrSiO_4$ ). Baixos teores foram encontrados para Al, Fe, Hf, Mn, Na e Ti. Nenhum ETR, que poderia estar associado ao zircão, foi encontrado. Resultado semelhante foi encontrado por Helmecki e colaboradores (2016). Eles observaram que a dissolução incompleta de zircão no MRC OREAS-465 não influenciou nas recuperações dos ETRs, e concluíram que a dissolução parcial do zircão foi suficiente para liberar os ETRs que estavam associados a este mineral ou que uma fração desprezível dos analitos estavam associadas ao zircão. O espectro de DRX do resíduo da digestão desse MRC, apresentado na Figura 3, também revelou a presença de zircão e quartzo, além de albita, mineral não identificado por EDS. A presença de quartzo e zircão no resíduo já era esperada, pois  $H_3PO_4$  não é capaz de dissolver esses minerais (MARLAP, 2004; HANNAKER; QING-LIE, 1984). Por outro lado, a presença de albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) no resíduo de digestão indica que  $H_3PO_4$  não dissolveu esse mineral do grupo dos feldspatos. Portanto, mais uma vez, a seletividade do  $H_3PO_4$  em dissolver apenas alguns tipos de

silicatos foi observada. Vale ressaltar que os feldspatos não são descritos como potencialmente portadores de ETRs, ao contrário do zircão.

A Figura 4 apresenta os espectros de EDS obtidos em três partículas diferentes (A, B e C) do resíduo da digestão da amostra de Pitinga. A partícula A é constituída de Y, P e O, que são elementos característicos do mineral xenotímio ( $YPO_4$ ). Além disso, foram identificados os ETRs Dy, Er e Yb, que consistem nos três ETRs mais abundantes nessa amostra, além do Y. Portanto, xenotímio, um mineral portador de ETRs, não foi dissolvido quantitativamente com  $H_3PO_4$ . A presença de Si neste espectro pode estar relacionada a um mineral de Si presente nas redondezas da partícula analisada. A partícula B é constituída majoritariamente de Zr, Si, O e Hf, sugerindo a presença de zircão. De acordo com a literatura (KAHN, 1991), Hf está frequentemente associado ao zircão. Pequenos picos de Al e Na provavelmente são provenientes de aluminossilicatos presentes nas redondezas da partícula analisada. A partícula C é constituída majoritariamente de Si, seguido de O, Na e Al, sugerindo a presença de albíta. Por fim, o espectro de DRX apresentado na Figura 5 corrobora as informações obtidas por EDS e revela, também, a presença de quartzo no resíduo da digestão. Os resultados indicaram que os seguintes minerais não foram dissolvidos com  $H_3PO_4$ : (i) quartzo e microclínio e/ou muscovita no MRC DC86318; (ii) quartzo, zircão e albíta no MRC CGL 126; (iii) xenotímio, zircão, albíta e quartzo na amostra de Pitinga.



**Figura 1.** Espectros de EDS de duas partículas (A e B) do resíduo da digestão do MRC DC86318.



**Figura 2.** Espectros de EDS de duas partículas (A e B) do resíduo da digestão do MRC CGL 126.

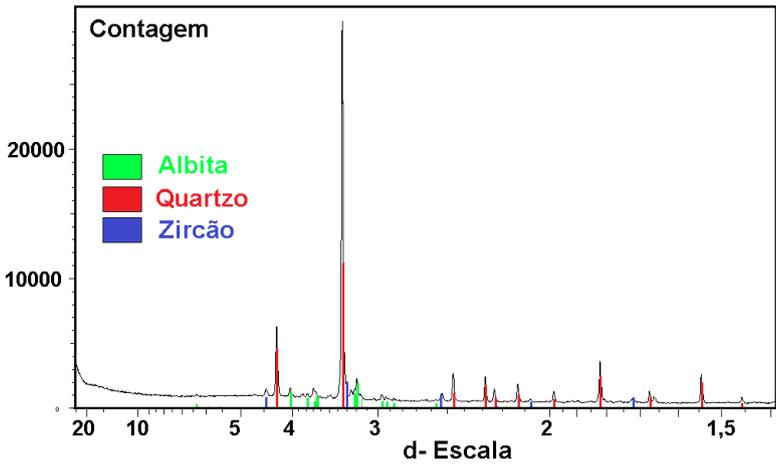


Figura 3. Espectro de DRX do resíduo da digestão do MRC CGL 126.

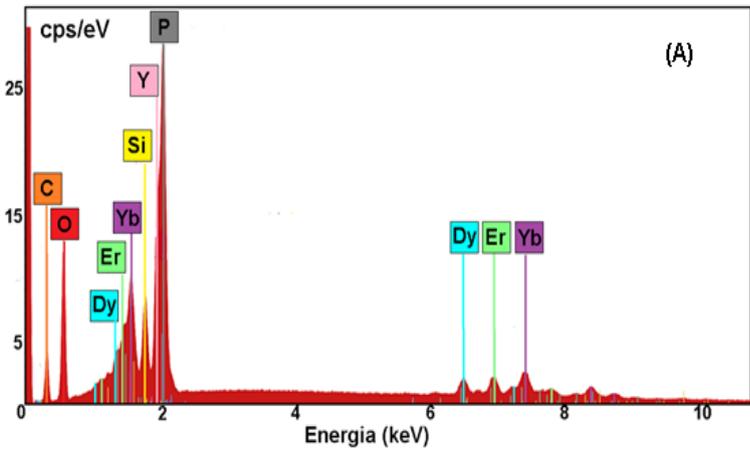
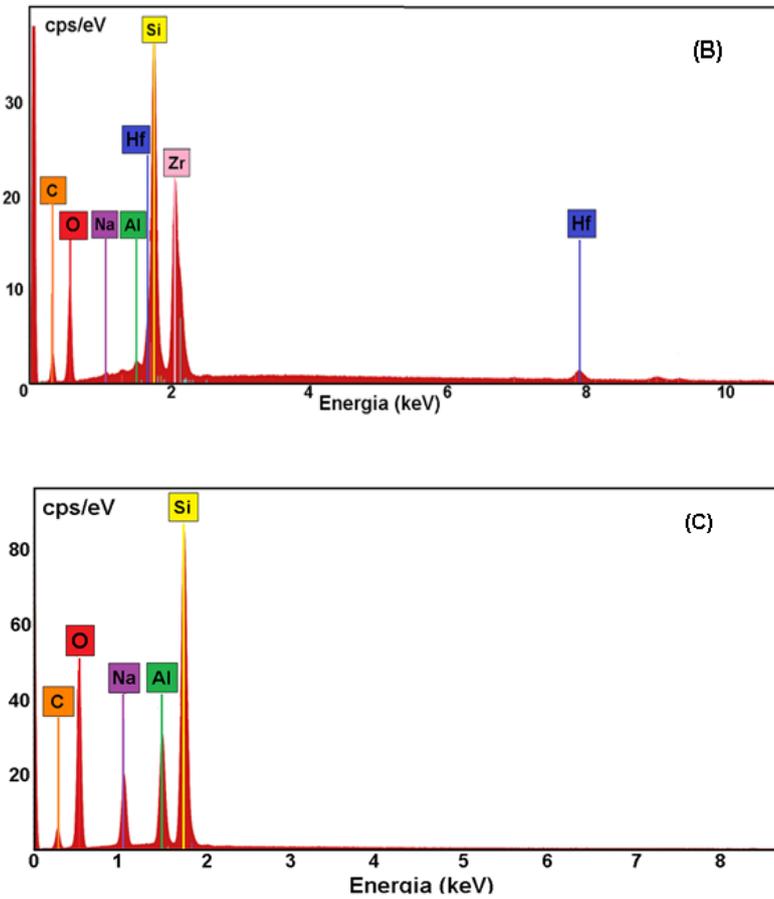
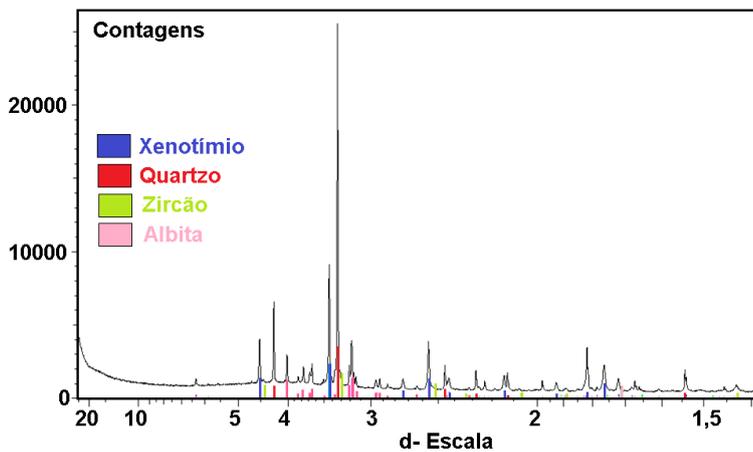


Figura 4. Espectros de EDS de três partículas (A, B e C) do resíduo da digestão da amostra de Pitinga.



**Figura 4a.** Espectros de EDS de três partículas (A, B e C) do resíduo da digestão da amostra de Pitinga.



**Figura 5.** Espectro de DRX do resíduo de digestão da amostra de Pitinga.

## 4.2 | Características Analíticas do Método de Quantificação de ETRs em Amostras Geológicas por ICP OES após Digestão com $H_3PO_4$

A Tabela 5 apresenta as características analíticas do método de quantificação de ETRs em amostras geológicas por ICP OES após a digestão com  $H_3PO_4$ . Todas as curvas analíticas apresentaram boa linearidade nas faixas de concentrações utilizadas nesse trabalho, exibindo coeficientes de determinação ( $R^2$ ) > 0,999. Os limites de detecção variaram entre 0,07 (Lu) e 29  $\mu g L^{-1}$  (Nd) e 0,1 (Lu) e 39  $mg kg^{-1}$  (Nd), enquanto que os limites de quantificação variaram entre 0,2 (Lu) e 97  $\mu g L^{-1}$  (Nd) e 0,3 (Lu) e 130  $mg kg^{-1}$  (Nd).

**Tabela 5.** Características analíticas do método de quantificação de ETRs em amostras geológicas por ICP OES após a digestão com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Analito	Linha de emissão (nm)	R <sup>2</sup>	b (cps.mg <sup>-1</sup> L)	Faixa Linear (µg L <sup>-1</sup> )	LD		LQ	
					µg L <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Sc	337,215	0,99988	8.578.597	20-100	1	2	4	6
Sc	358,093	0,99996	9.129.559	1-80	0,5	0,6	1	2
Sc	363,074	0,99998	23.383.567	1-60	0,2	0,3	0,8	1
Y	377,433	0,99997	15.403.961	5-200	0,7	1	2	3
La	333,749	0,99996	2.341.250	10-1.000	3	4	9	12
La	379,477	0,99998	4.503.357	20-1.000	3	4	11	15
Ce	413,765	0,99996	607.606	100-2.000	21	28	70	94
Ce	446,021	0,99996	449.010	100-2.000	20	27	67	90
Pr	410,075	0,99992	958.361	100-1000	25	33	83	111
Pr	422,533	0,99998	910.973	50-500	14	19	47	62
Nd	406,109	0,99992	1.044.594	100-1.000	18	24	61	81
Nd	410,946	0,99980	1.077.188	200-1000	29	39	97	130
Sm	359,26	0,99996	1.470.642	50-1.000	10	14	35	47

R<sup>2</sup> - coeficiente de determinação; b - coeficiente angular; LD - limite de detecção; LQ - limite de quantificação; cps -contagens por segundo.

**Tabela 5a.** Características analíticas do método de quantificação de ETRs em amostras geológicas por ICP OES após a digestão com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Analito	Linha de emissão (nm)	R <sup>2</sup>	b (cps.mg <sup>-1</sup> L)	Faixa Linear (µg L <sup>-1</sup> )	LD		LQ	
					µg L <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Eu	381,965	0,99979	22.084.624	5-100	0,7	1	2	3
Gd	310,050	0,99982	74.044	20-1.600	6	8	19	25
Gd	342,247	0,99998	2.796.970	20-2.000	4	5	12	16
Tb	350,917	0,99992	1.261.620	50-1.000	9	12	30	40
Dy	353,17	0,99998	6.002.424	10-1.600	2	3	7	9
Ho	345,6	0,99996	5.123.304	50-500	3	4	11	14
Er	349,91	0,99986	3.456.346	50-2000	6	8	19	25
Tm	313,126	0,99997	204.927	20-100	4	6	14	19
Yb	328,937	0,99994	27.595.816	5-100	0,4	0,5	1	2
Lu	261,542	0,999996	14.918.053	2-500	0,07	0,1	0,2	0,3

R<sup>2</sup> - coeficiente de determinação; b - coeficiente angular; LD - limite de detecção; LQ - limite de quantificação; cps-contagem por segundo.

### 4.3 | Quantificação de Elementos das Terras Raras em Materiais de Referência Certificados por ICP OES após a Digestão com $\text{H}_3\text{PO}_4$

As Tabelas de 6 a 11 apresentam, respectivamente, os resultados das análises dos MRCs: DC86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126, OKA-2 e COQ-1, obtidos por ICP OES após digestão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Desvios padrão relativos (RSDs)  $\leq 10\%$  ( $n = 3$ ) foram obtidos para quase todos os ETRs quantificados por ICP OES. Exceção ocorreu apenas para a quantificação de Sc no MRC DC86318 (RSD = 21%) e no MRC CGL 124 (RSD = 18%). Valores de recuperação de ETRs foram calculados considerando recuperações de 100% para as frações mássicas certificadas.

Todas as recuperações de ETRs foram satisfatórias para o MRC DC86318. Embora uma quantidade significativa de resíduo tenha sido obtida após a dissolução desse MRC, apenas os elementos Al, K, Na, O e Si e os minerais quartzo e microclínio e/ou muscovita, que não são portadores de ETRs, foram observados no resíduo da digestão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Portanto, pode-se concluir que os minerais portadores ou potencialmente portadores de ETRs, pirocloro e torita presentes nesse material foram dissolvidos com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dentre eles, a torita consiste em um silicato de tório,  $\text{ThSiO}_4$ , evidenciando a capacidade do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em dissolver certos silicatos, assim como o HF.

Quase todas as recuperações de ETRs, exceto Y (71%) e Yb (71%) foram satisfatórias para o MRC CGL 126. Escândio, Tm e Lu não foram determinados porque os valores certificados não estavam disponíveis. A análise do resíduo da digestão do

MRC CGL 126 revelou somente a presença dos elementos Al, Fe, Mn, Na, O, Si, Ti e Zr e dos minerais quartzo, albita e zircão. Embora o zircão seja um mineral potencialmente portador de ETRs, nenhum ETR foi detectado associado a este mineral. Apesar de o xenotímio, que é um mineral portador de Y e ETRs pesados, estivesse presente no CGL 126 (Tabela 2), sua quantidade reportada no certificado é baixa (<0,7% m / m). A não detecção de xenotímio, bem como de Y e Yb no resíduo, pode estar associada à baixa sensibilidade da técnica de DRX e também pelo fato de a técnica de MEV/EDS ser uma técnica pontual.

Todas as recuperações de ETRs foram satisfatórias para os MRCs CGL 111, CGL 124, OKA-2 e COQ-1. Estes resultados sugerem que os minerais portadores e potencialmente portadores de ETRs apatita, anatásio, allanita, fluorita, pirocloro, fosfatos secundários, sinchisita-bastnaesita e britolita foram dissolvidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Vale destacar que dentre estes minerais, allanita e britolita são minerais silicatados, o que evidencia novamente a capacidade de o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em dissolver alguns silicatos, assim como o HF. Os seguintes elementos não foram determinados porque os valores certificados não estavam disponíveis: Sc e Tm (CGL 111); Tm e Lu (CGL 124) e Tm e Lu (COQ-1). Também, para o MRC COQ-1 as recuperações dos analitos: Sc, Tb, Ho e Er não foram determinadas, porque os teores foram menores que os LQs.

**Tabela 6.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC DC86318 após sua digestão com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (n = 3).

Elemento	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Recuperação (%)
Sc	4,7	4,6	21**	98
Y	17.009	16.753	0,55	98
La	1.962	1.753	1,9	89
Ce	431	376	2,1	87
Pr	737	880	1,9	119
Nd	3.429	2.938	2,3	86
Sm	1.724	1.509	7,6	87
Eu	18,9	20,7	4,5	110
Gd	2.169	2.131	0,93	98
Tb	468	459	3,9	98
Dy	3.224	3.085	1,7	96
Ho	559*	557	1,9	100
Er	1.749	1.759	3,1	101
Tm	271	254	1,9	93
Yb	1.844	1.638	2,3	89
Lu	264	225	1,2	85

\*valor informativo; RSD% - desvio padrão relativo; \*\*RSD > 10%.

**Tabela 7.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC CGL 111 após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Elemento	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Recuperação (%)
Sc	n.i.	---	---	---
Y	959	914	0,59	95
La	19.300	16.726	1,6	87
Ce	29.000	28.143	0,03	97
Pr	2.800	2.285	1,6	82
Nd	8.900	7.341	0,32	82
Sm	900	918	3,1	102
Eu	212	190	1,1	90
Gd	553	489	1,2	88
Tb	54,6	62,9	3,4	115
Dy	206	219	2,6	106
Ho	36,6	35,0	2,9	96
Er	79,5	94,5	5,8	119
Tm	n.i.	---	---	---
Yb	54,5	50,3	0,85	92
Lu	7,6	8,4	8,9	111

n.i. - valor não informado; RSD% - desvio padrão relativo.

**Tabela 8.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC CGL 124 após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Elemento	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Recuperação (%)
Sc	15,2*	15,4	18**	102
Y	167	194	0,56	116
La	21.100	19.823	0,58	94
Ce	27.600	28.315	1,3	103
Pr	2.300	2.043	1,7	89
Nd	6.500	6.045	1,0	93
Sm	539	604	1,4	112
Eu	87,2	88,3	1,1	101
Gd	295*	276	0,61	93
Tb	45,0*	36,8	5,2	82
Dy	57,6	56,6	10	98
Ho	7,9	<LQ	---	---
Er	23,9*	<LQ	---	---
Tm	n.i	---	---	---
Yb	17,9	18,3	3,6	102
Lu	n.i	---	---	---

n.i. - valor não informado; <LQ - resultado inferior ao limite de quantificação; RSD% - desvio padrão relativo; \*valor informativo; \*\*RSD > 10%.

**Tabela 9.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC CGL 126 após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Elemento	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Recuperação (%)
Sc	n.i	---	---	---
Y	1.102	785	1,1	71**
La	434	422	1,7	97
Ce	1.000	1.012	0,47	101
Pr	122	104	1,9	85
Nd	434	407	2,5	94
Sm	120	124	3,9	103
Eu	8,3	7,5	3,8	90
Gd	117	126	8,5	108
Tb	25,0	<LQ	---	---
Dy	165	161	1,9	98
Ho	37,0	33,7	9,6	91
Er	112*	104	2,7	92
Tm	n.i	---	---	---
Yb	123	87,9	2,3	71**
Lu	n.i	---	---	---

n.i. - valor não informado; <LQ - resultado inferior ao limite de quantificação; RSD% - desvio padrão relativo; \*valor informativo; \*\*recuperação não satisfatória.

**Tabela 10.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC OKA-2 após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Elemento	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Recuperação (%)
Sc	30,0*	30,4	3,3	101
Y	2.520*	2.439	2,5	97
La	47.749*	51.802	4,4	108
Ce	116.412*	121.488	1,6	104
Pr	14.898*	14.339	3,3	96
Nd	57.442*	51.059	1,8	89
Sm	8.624*	9.484	1,2	110
Eu	2.245*	2.137	2,9	95
Gd	5.032*	5.005	0,05	99
Tb	510*	410	1,8	80
Dy	1.481*	1.576	2,2	106
Ho	175*	208	2,7	119
Er	525*	495	1,3	94
Tm	17,5*	<LQ	----	----
Yb	96,6*	94,2	2,2	98
Lu	11,4*	11,5	2,7	101

RSD% - desvio padrão relativo; \*valor informativo.

**Tabela 11.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para o MRC COQ-1 após sua dissolução com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(n = 3).

Analito	Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	Encontrado (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	RSD (%)
Sc	3*	<LQ	---	---
Y	81*	76,9	95	4,3
La	750*	748	100	3,0
Ce	1700*	1456	86	10
Pr	150*	133	89	8,1
Nd	480*	420	88	7,5
Sm	56*	51,3	92	8,3
Eu	15*	14,3	95	4,1
Gd	50*	60	120	5,2
Tb	4*	<LQ	---	---
Dy	18*	15,3	85	6,7
Ho	3*	<LQ	---	---
Er	7*	<LQ	---	---
Tm	n.i	---	---	---
Yb	6*	5,9	98	4,5
Lu	n.i	---	---	---

n.i - valor não informado; <LQ - resultado inferior ao limite de quantificação; RSD% - desvio padrão relativo; \* valor informativo.

#### 4.4 | Quantificação de Elementos das Terras Raras em Amostras Minerais por ICP OES após Dissolução das mesmas com $H_3PO_4$

Após a avaliação do método proposto utilizando os MRCs, o método de digestão com  $H_3PO_4$  foi aplicado para as amostras de Araxá, Catalão e Pitinga. Os filtrados, provenientes das digestões dessas amostras minerais foram posteriormente analisados por ICP OES.

As Tabelas de 12 a 14 apresentam os resultados das análises das amostras de Araxá, Catalão e Pitinga, utilizando o método de digestão com  $H_3PO_4$ . As frações mássicas de Eu (Pitinga), Ho (Araxá e Catalão), Tb, Er, Tm, Yb e Lu (Catalão) não foram reportadas porque foram menores que os LQs. Com exceção do RSD ( $n = 3$ ), obtido para Pr (30%) na amostra de Pitinga, os demais RSDs foram satisfatórios ( $\leq 7,3\%$ ). Quantidade desprezível de resíduo foi observado após a digestão com  $H_3PO_4$  para as amostras de Araxá e Catalão, indicando que os minerais portadores e potencialmente portadores de ETRs gorceixita, monazita, pirocloro, fluorapatita, burbankita ou carbocernaíta e kukharenkoita foram dissolvidos. Os resultados de fração mássica obtidos para a amostra de Pitinga (Tabela 14) estão subestimados, pois a análise do resíduo da digestão dessa amostra com  $H_3PO_4$  revelou a presença de xenotímio contendo os analitos Y, Dy, Er e Yb, além de zircão, que é um mineral potencialmente portador de ETRs. Entretanto, o zircão detectado no resíduo não apresentou nenhum ETR associado. Portanto, pode-se concluir que o ácido fosfórico não é capaz de dissolver xenotímio.

**Tabela 12.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para a amostra de Araxá após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Analito	Digestão com $H_3PO_4$ (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Sc	101	0,64
Y	347	0,86
La	6578	0,15
Ce	13772	0,26
Pr	1165	0,66
Nd	4583	0,65
Sm	696	1,0
Eu	127	1,0
Gd	359	1,6
Tb	55,4	6,3
Dy	97,5	1,9
Ho	<LQ	---
Er	43,1	2,1
Tm	37,0	7,3
Yb	17,4	2,3
Lu	13,0	0,65

< LQ-resultado inferior ao limite de quantificação; RSD%-desvio padrão relativo.

**Tabela 13.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para a amostra de Catalão após sua digestão com  $H_3PO_4$  (n = 3).

Analito	Digestão com $H_3PO_4$ ( $mg\ kg^{-1}$ )	RSD (%)
Sc	28,4	3,3
Y	48,1	2,7
La	3195	0,54
Ce	5537	1,3
Pr	412	0,94
Nd	1481	1,4
Sm	202	5,9
Eu	35,4	6,3
Gd	97,1	6,6
Tb	<LQ	---
Dy	19,5	2,3
Ho	<LQ	---
Er	<LQ	---
Tm	<LQ	---
Yb	<LQ	---
Lu	<LQ	---

< LQ - resultado inferior ao limite de quantificação; RSD% - desvio padrão relativo.

**Tabela 14.** Frações mássicas obtidas por ICP OES para a amostra de Pitinga após sua digestão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (n = 3).

<b>Analito</b>	<b>Digestão com <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>RSD (%)</b>
Sc	5,2	2,1
Y	3262	2,1
La	51,5	4,7
Ce	207	5,5
Pr	46,7	30*
Nd	119	5,1
Sm	89,4	0,10
Eu	<LQ	---
Gd	156	1,9
Tb	134	4,8
Dy	770	3,1
Ho	206	3,2
Er	826	2,8
Tm	155	3,6
Yb	1023	4,1
Lu	138	3,1

<LQ - resultado inferior ao limite de quantificação; RSD%- desvio padrão relativo; \*RSD não satisfatório.

## 5 | CONCLUSÕES

Os resultados revelaram que o método de digestão com ácido fosfórico foi adequado para a determinação de ETRs na maioria das matrizes geológicas testadas (CGL111, CGL 124, DC86318, OKA-2, COQ-1, Araxá e Catalão), que continham diferentes composições mineralógicas. Vários minerais portadores e potencialmente portadores de ETRs (allanita, anatásio, apatita, burbankita ou carbocernaita, britolita, fluorapatita, fluorita, gorceixita, kukharenkoita, monazita, pirocloro, fosfato secundário, sinchisita-bastnaesita e torita) foram dissolvidos com ácido fosfórico. Vale ressaltar que allanita, britolita e torita também são minerais silicatados, ressaltando a capacidade do ácido fosfórico condensado dissolver seletivamente alguns silicatos, assim como o HF. A dissolução da maioria desses minerais pelo método de digestão apresentado ainda não havia sido estudada. Apenas o zircão e o xenotímio, que são minerais portadores ou potencialmente portadores de ETRs, não foram completamente dissolvidos. No entanto, nenhum ETR foi encontrado associado ao zircão insolúvel. A presente investigação revelou que o uso do  $H_3PO_4$  em sistemas abertos é um processo mais seguro por não utilizar HF e o tempo gasto de 3 h na dissolução da amostra é muito menor que os tempos normalmente superiores às 48 h utilizados nas repetidas digestões e evaporações para a remoção de HF. Portanto, este método é especialmente interessante como método de digestão para ser utilizado por empresas que analisem rotineiramente amostras de minério contendo ETRs que não contém xenotímio, sendo uma alternativa aos métodos convencionais que utilizam HF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte, **Química Nova**, v. 20, n. 6, 638-643, 1997.

BRITO, N.M.; JUNIOR, O.P.A.; POLESE, L. RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão, **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CURRIE, L.A. Detection and quantification limits: origins and historical overview, **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 127-134, 1999.

DE OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003.

EGGINS, S.M.; WOODHEAD, J.D.; KINSLEY, L.P.J.; MORTIMER, G.E.; SYLVESTER, P.; MCCULLOCH, M.T.; HERGT, J.M.; HANDLER, M.R. A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological sample by ICPMS using enriched isotope internal standardisation, **Chemical Geology**, v. 134, p. 311-326, 1997.

EPA, Environmental Protection Agency; Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, Method 6010c, Revisão 3, 2007.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A.; ASUERO, A.G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays, **Talanta**, v. 48, p. 729-736, 1999.

GUIMARÃES-SILVA, A.K. Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas, Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HANNAKER, P.; QING-LIE, H. Dissolution of geological material with orthophosphoric acid for major-element determination by flame atomic-absorption spectroscopy and inductively-coupled plasma atomic-emission spectroscopy, **Talanta**, v. 31, n. 12, p. 1153-1157, 1984.

HELMECZI, E.; WANG, Y.; BRINDLE, I.D. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry, **Talanta**, v. 160, p. 521-527, 2016.

HILL, R.H.; FINSTER, D.C. **Laboratory Safety for Chemistry Students**, 1ª edição, Wiley, Nova Jersey, 2010.

HUBERT, P.; CHIAP, P.; CROMMEN, J.; BOULANGER, B.; CHAPUZET, E.; MERCIER, N.; BERVOAS-MARTIN, S.; CHEVALIER, P.; GRANDJEAN, D.; LAGORCE, P.; LALLIER, M.; LAPARRA, M.C.; LAURENTIE, M.; NIVET, J.C. The SFSTP guide on the validation of chromatographic methods for drug bioanalysis: from the Washington Conference to the laboratory, **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 135-148, 1999.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia; Orientação sobre validação de métodos analíticos, DOQ-CGCRE-008: Rio de Janeiro, Revisão 05, 2016.

JARON, I.; KUDOWSKA, B.; BULSKA, E. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-OES, **Atomic Spectroscopy**, v. 21, n. 3, p. 105-110, 2000.

KAHN, H. Caracterização e desenvolvimento de processo de beneficiamento do minério primário de Pitinga, AM-criolita, estanho, zircônio, nióbio, ítrio e terras raras, Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em engenharia mineral, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

KRACHLER, M.; MOHL, C.; EMONS, H.; SHOTLK, W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 844-851, 2002.

LICHTE, F.E.; MEIER, A.L.; CROCK, J.G.; Determination of rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1150-1157, 1987.

LONGERICH, H.P.; FRYER, B.J.; STRONG, D.F.; KANTIPULY, C.J. **Spectrochimica Acta**, v. 42b, n. 1/2, p. 75-92, 1987.

MESTER, Z.; STURGEON, R. Sample preparation for trace element analysis volume XLI, 1ª edição, Elsevier, Amsterdam, 2003.

NAVARRO, M.S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C.B.; GIRARDI, V.A.V. The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures, **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 32, n. 2, p. 167-180, 2008.

PINTO, F.G.; ESCALFONI JUNIOR, R.; SAINT'PIERRE, T.D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review, **Atomic Spectroscopy**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.

PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio, **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

Recommended Medical Treatment for Hydrofluoric Acid Exposure, Honeywell Performance Materials and Technologies, 2012.

SEN GUPTA, J.G.; BERTRAND, N.B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides, **Talanta**, v. 42, p. 1595-1607, 1995.

SILVA, G.P.; NEUMANN, R.; ALVES, F.E.A. Mineralogia do Carbonatito de Catalão I, com ênfase nos minerais portadores de elementos terras raras, **XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de iniciação em desenvolvimento tecnológico e inovação**, CETEM, P. 88-92, 2017.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), **MARLAP manual volume II: chapter 13, Sample Dissolution**, 2004.

USGS: <http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/realidade-brasileira/as-reservas-de-terras-raras-de-araxa-pocos-decaldas-catalao-seis-lagos-pitinga-e-serra-do-repartimento.aspx>. Acesso em: 15 de maio de 2017.

WALSH, J.N.; BUCKLEY, F.; BARKER, J. The simultaneous determination of the rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry, **Chemical Geology**, v. 33, p. 141-153, 1981.

YOKOYAMA, T.; MAKISHIMA, A.; NAKAMURA, E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion, **Chemical Geology**, v. 157, p. 175-187, 1999.

## ANEXOS

### COMPOSIÇÃO DOS ELEMENTOS DA MATRIZ DOS MRCs E AMOSTRAS MINERAIS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.

Composição dos MRCs para os elementos da matriz com fração mássica acima de 0,1% m/m.

Teor* (% m/m)						
Elemento	DC86318	CGL 111	CGL 124	CGL 126	OKA2	COQ-1
Al	7,55	1,31	1,44	5,79	0,43	0,20
Ba						0,10
Ca	0,21	18,22	23,34	1,45	18,09	34,5
Fe	1,57	9,4	4,00	2,36	4,08	2,06
K	4,58	0,76	1,29	3,07	0,34	0,13
Mg		0,30	1,68		0,75	0,75
Mn		0,11	1,29		0,40	0,33
Na	0,49	0,68	0,19	2,57	0,27	
Ni					0,13	
P		8,40	0,10		3,89	1,13
Pb		0,11	0,16			
Si	31,27	6,95	5,54	33,36	6,88	1,62
Sr		2,24	0,49		0,56	1,20
Th					2,89	
Ti	0,10		0,12	0,19	0,37	
Zn					0,44	
Zr				1,58		

Composição das amostras para os elementos da matriz com fração mássica acima de 0,1%*m/m* obtidos por FRX.

Elemento	Teor* (% <i>m/m</i> )		
	Araxá	Pitinga	Catalão
Al	0,30	6,83	0,20
Ba	6,00		1,61
Ca	0,14		11,00
F		11,5	
Fe	39,87	1,68	6,25
K		2,24	0,66
Mg	0,40		16,15
Mn	2,56	1,08	0,23
Na	0,16	7,05	
Nb	2,73		0,12
P	1,40	0,57	1,00
Pb	0,32	0,10	
Rb		0,62	
S			
Si	2,10	22,34	3,51
Sr	0,25		1,18
Th	0,30	1,23	
Ti	2,40		0,54
Zn	0,25		
Zr	0,10	0,25	

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**a:** Coeficiente linear

**b:** Coeficiente angular

**CETEM:** Centro de Tecnologia Mineral

**COAMI:** Coordenação de Análises Minerais

**DRX:** Espectrometria de difração de raios-X

**EDS:** detector de microanálise química por dispersão de energia

**ETR(s):** Elemento(s) da(s) terra(s) rara(s).

**ICP OES:** Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

**LD:** Limite de detecção

**LQ:** Limite de quantificação

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura

**MRC:** Material de referência certificado

**n:** número de réplicas de análise.

**P.A:** Pró análise

**R<sup>2</sup>:** Coeficiente de determinação

**RSD:** Desvio Padrão relativo

**s:** Desvio padrão

**SCT:** Serviço de Caracterização Tecnológica

**TDS:** Sólidos totais dissolvidos.

**USEPA:** Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana

**USGS:** Serviço Geológico Norte-Americano

**FRX:** Espectrometria de fluorescência de raios-X.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2019, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 340 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-110 – **Fração bioacessível de metais particulado atmosférico (PM<sub>10</sub>) fator ambiental que pode contribuir para as doenças respiratórias na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.** Lílian Irene Dias da Silva, Lídia Yokoyama, Lucas Barros Maia, Maria Inês C. Monteiro, Fernanda Veronesi M. Pontes, Manuel Castro Carneiro, Arnaldo Alcover Neto, 2020.

STA-109 – **Bio-extração de metais de base a partir de sucatas eletroeletrônicas: Uma abordagem teórica.** Andriela Dutra Norberto Oliveira, Luis Gonzaga Santos Sobral, Débora Monteiro de Oliveira, 2020.

STA-108 – **Pré-requisitos para extração de metais de base a partir de rejeitos de minérios oxidados – Parte I – O caso do rejeito de minério de cobre.** Luis Gonzaga Santos Sobral, Débora Monteiro de Oliveira, Ingrid Gomes Silva, 2020.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3865-7222  
Biblioteca: (21) 3865-7218  
E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



## Missão Institucional

**Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.**

## O CETEM

**O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.**

**Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.**

**Durante seus 42 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.**