

# **Caracterização de minérios de elementos terras raras por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado utilizando diferentes métodos de digestão**

## **Characterization of rare earth element ores by inductively coupled plasma mass spectrometry using different digestion methods**

**Lilian da Silva**

Bolsista de Capacitação Institucional, Química, M.Sc.

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico, D.Sc.

### **Resumo**

Diferentes misturas aquosas: A ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), B ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), C ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), D ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) e E ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) foram avaliadas para a digestão de um material de referência certificado (MRC) de minério de elementos de terras raras (ETRs): DC 86309, antes da sua caracterização por ICP-MS. As digestões foram realizadas em frascos de Teflon semiabertos aquecidos em um bloco de grafite. Os experimentos indicaram que provavelmente ocorreu digestão incompleta e/ou formação de fluoretos insolúveis de ETRs quando HF estava presente nas misturas ácidas (A, B e C), já que recuperações não satisfatórias de todos os dezesseis ETRs foram obtidas para as misturas A e B e de dez ETRs, para a mistura C. Por outro lado, recuperações satisfatórias de quase todos os analitos, exceto Sc, devido provavelmente à interferência espectral, foram obtidas utilizando as misturas D e E, que não continham HF. Sendo assim, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs: DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 porque continha somente um ácido e apresentava menor risco para o analista. Os resultados obtidos desses MRCs revelaram que a maioria dos analitos apresentaram recuperações satisfatórias, indicando que as misturas ácidas contendo HF poderiam ser substituídas por uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para a digestão de amostras geológicas contendo ETRs.

Palavras chave: digestão de minérios, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, elementos de terras raras.

### **Abstract**

Different aqueous mixtures: A ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), B ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), C ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), D ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) and E ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) were evaluated for the digestion of a certified reference material (CRM) for rare earth element (REE) ore: DC 86309, prior to its characterization by ICP-MS. Digestions were performed in heated, semi-open Teflon flasks in a graphite block. Experiments indicated that incomplete digestion and/or formation of insoluble fluorides of REEs probably occurred when HF was present in the acidic mixtures (A, B and C), since unsatisfactory recoveries of all sixteen REEs were obtained for mixtures A and B and ten REEs for the mixture C. On the other hand, satisfactory recoveries of almost all analytes except Sc, probably due to

interference spectral, were obtained using mixtures D and E containing no HF. Therefore, the E mixture was selected for the digestion of the other CRMs: DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 and AMIS 0355 because it contained only one acid and presented less risk to the analyst. The results obtained from these CRMs showed that most of the analytes presented satisfactory recoveries, indicating that the acidic mixtures containing HF could be replaced by a solution of  $H_3PO_4$  for the digestion of geological samples containing REEs.

Keywords: ores digestion, phosphoric acid, sulphuric acid, hydrofluoric acid, rare earth elements.

## 1. Introdução

Os elementos terras raras (ETRs) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, acrescidos de ítrio (Y) e escândio (Sc), que apresentam comportamentos químicos similares (DE ANDRADE, 2013). As principais fontes de lantanídeos são materiais geológicos e eles podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas: catalisadores, cristais geradores de *laser*, ímãs permanentes, etc. (JORDENS; CHENG e WATERS, 2013; PINTO; JUNIOR e SAINT'PIERRE, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011). Devido à sua importância para o avanço tecnológico, a determinação rápida e exata das concentrações de ETRs em amostras geológicas tem se tornado cada vez mais requisitada (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

O ácido fluorídrico é muito utilizado em métodos de digestão ácida para a dissolução de amostras geológicas. Embora seu uso seja essencial para a dissolução de silicatos, ele apresenta alto risco de manipulação (OLIVEIRA, 2018). Além disso, o excesso de HF pode formar fluoretos insolúveis de ETRs (PINTO *et al.* 2012) e/ou co-precipitar ETR com fluoretos insolúveis de elementos de matriz (YOKOYAMA *et al.* 1999).

Ácido sulfúrico também pode ser utilizado com HF para decompor minerais resistentes, como zircão, cromita, monazita e halogenetos que ocorrem naturalmente associados aos ETRs. Esse ácido concentrado é desidratante, levemente oxidante e devido ao seu alto ponto de ebulição (338°C) ele é eficaz na remoção de flúor (MESTER e STURGEON, 2003).

Embora  $H_3PO_4$  seja utilizado com pouca frequência, ele pode dissolver silicatos seletivamente sem atacar o quartzo (DEAN, 1995) e é menos perigoso que o HF (OLIVEIRA, 2018). Entretanto, em análises por ICP-MS, a digestão de matrizes geológicas com  $H_3PO_4$  deve ser utilizada com cautela, uma vez que pode causar erosão dos cones de níquel em concentrações maiores que 1% em solução (MESTER e STURGEON, 2003).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das principais técnicas utilizadas para as determinações de ETRs. Essa técnica é muito atrativa para análises de rotina porque apresenta muitas vantagens, quais sejam: capacidade de determinação multielementar, alta sensibilidade ( $ng L^{-1}$ ), seletividade, precisão e rapidez (PINTO; JUNIOR e SAINT'PIERRE, 2012). Entretanto, com analisador de massa quadrupolar, apresenta algumas desvantagens, quais sejam: susceptibilidade à contaminação e presença de interferências espectrais. No caso dos ETRs, as interferências existem devido à sobreposição de picos de massas dos óxidos de lantanídeos que possuem massas mais baixas sobre aqueles que possuem massas mais altas. Entretanto,

essas interferências podem ser minimizadas pela utilização de uma célula de colisão ou de reação, dependendo da relação analito/interferente (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

## 2. Objetivos

Avaliar diferentes misturas aquosas contendo  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  e HF para a digestão de MRCs contendo ETRs por ICP-MS utilizando em frascos de Teflon semiabertos aquecidos em um bloco de grafite com temperatura programável.

## 3. Materiais e Métodos

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Agilent modelo 7700x, com célula de colisão, foi utilizado para a determinação de ETRs. Os gases utilizados foram: hélio (99,999%) da White Martins e argônio (99,95%) da Linde. As condições operacionais utilizadas foram: vazão do gás principal (Ar) = 15 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás de diluição (Ar) = 0,3 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás carreador (Ar) = 0,8 L min<sup>-1</sup>; potência de rádio-frequência = 1550 W; vazão do gás da célula de colisão (He) = 1 L min<sup>-1</sup>; padrão interno = 5 µg L<sup>-1</sup> Ir e tempo de integração dos isótopos = 100 ms. Os isótopos monitorados foram: <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb e <sup>175</sup>Lu. A quantificação foi realizada utilizando calibração externa na faixa de 0,5 a 50 µg L<sup>-1</sup> para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram maiores que 0,999.

Um bloco de grafite da ODLAB COMPANY, modelo ECOPRE-II com temperatura programável foi utilizado para promover a digestão dos MRCs contidos em frascos semi-abertos de teflon.

Os reagentes utilizados foram: ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) P.A, pureza 85% da Alphatec, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) P.A, pureza 95 - 99% da Vetec, ácido fluorídrico (HF) P.A, pureza ≥ 40% da Honeywell Fluka. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu de 1000 mg L<sup>-1</sup> da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermedárias multielementares da curva de calibração. Solução estoque de Ir de 1000 mg L<sup>-1</sup> da Ultra Scientific, EUA, foi utilizada para o preparo do padrão interno de concentração final 5 µg L<sup>-1</sup>. As soluções-padrão da curva de calibração e o padrão interno foram diluídos adequadamente com HNO<sub>3</sub> 2% v/v.

Os MRCs testados foram: NCS DC 86309 e DC 86318 (minérios de terras-raras) da China National Analysis Center for Iron and Steel – CNACIS, CGL 111, CGL 124 e CGL 126 da Central Geological Laboratories (CGL) – Mongolia e AMIS 0355 (pegmatito) da African Mineral Standards.

### 3.1 Seleção da mistura ácida utilizando o MRC DC 86309

Cinco misturas ácidas (A, B, C, D e E) foram testadas para a digestão do MRC DC 86309. Uma alíquota de aproximadamente 100 mg foi medida no vaso de reação e, em seguida, foram adicionados  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , HF e  $H_2O$ , conforme Tabela 1. A digestão foi realizada com aquecimento em bloco de grafite, utilizando uma rampa de

aquecimento de 30 min para alcançar a temperatura de 180°C. Essa temperatura foi mantida por 3 h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o digerido foi transferido quantitativamente para um frasco de polipropileno e o volume foi completado até 50 mL com água. Após a decantação do resíduo, uma alíquota do sobrenadante foi diluída adequadamente com solução de HNO<sub>3</sub> 2% v/v para a determinação analítica dos ETRs por ICP-MS. A concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na solução analisada por ICP-MS foi ≤ 0,7% v/v. Todas as digestões foram realizadas em triplicata (n = 3).

Tabela 1. Misturas ácidas utilizadas para a digestão do MRC DC 86309

Métodos	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	HF (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Total (mL)
A	4	---	2	8	14
B	---	4	2	8	14
C	4	4	2	4	14
D	4	4	---	6	14
E	4	---	---	10	14

### 3.2 Digestão dos MRCs utilizando a mistura ácida previamente selecionada

Após a seleção da mistura ácida mais adequada, outros cinco materiais de referência (DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355) foram submetidos à digestão, seguindo o procedimento descrito no item 3.1.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Seleção da mistura ácida utilizando o MRC DC 86309

A Tabela 2 apresenta o valor certificado e as recuperações de ETRs obtidas no MRC DC 86309 utilizando diferentes misturas ácidas digestoras (A, B, C, D e E). Recuperações dos analitos entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014). Após as digestões, resíduos gelatinosos foram encontrados nos digeridos obtidos com as misturas que continham HF (A, B e C), enquanto que resíduos sólidos foram obtidos para as demais misturas (D e E).

Recuperações não satisfatórias de todos os dezesseis ETRs foram obtidas para as misturas A e B e de dez ETRs para a mistura C. Escândio apresentou altas recuperações: 251% (A) e 295% (B), provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica <sup>29</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>+</sup>. Os demais analitos apresentaram baixas recuperações (≤ 56%), indicando que a digestão dos minerais foi incompleta e/ou ocorreu precipitação de fluoretos de ETRs (Abrão, 1994). Embora Pinto e colaboradores (2012) tenham relatado que a co-precipitação de ETRs com os elementos majoritários da matriz poderia ocorrer, nesse trabalho não foi observada relação entre as recuperações dos elementos majoritários (Mg, Al e Si) e as recuperações dos ETRs (SILVA e CARNEIRO, 2017). Recuperações não satisfatórias (≤ 73%) de 5 analitos (Y, La, Ce, Pr, Nd e Sm) também foram obtidas para a mistura C. Esses resultados revelaram que em todas as misturas contendo HF (A, B e C), ocorreram baixas recuperações de pelo menos 31 % dos ETRs. Provavelmente, a adição desse reagente (HF) causou digestão incompleta e/ou formação de fluoretos insolúveis de ETRs.

As misturas D e E apresentaram recuperações não satisfatórias somente para Sc (123% e 130%, respectivamente), demonstrando serem adequadas para a digestão do MRC DC 86309. Entretanto, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs (DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355) porque continha somente um ácido ( $H_3PO_4$ ) e apresentava menor risco para o analista (não é oxidante, não libera produtos tóxicos voláteis e não é explosivo). Além disso, esse ácido é compatível com acessórios de vidro dos equipamentos analíticos em concentrações  $\leq 1,0\%$  e não necessita ser removido da solução antes da análise (OLIVEIRA, 2018).

Tabela 2 – Recuperações de ETRs obtidas utilizando diferentes misturas ácidas para a digestão do MRC DC 86309

Elementos	Certificado <sup>a</sup>	Recuperação <sup>b</sup>				
		A	B	C	D	E
Sc	7,3 ± 0,5	251 ± 11	295 ± 15	97 ± 11	123 ± 17	130 ± 1
Y	141 <sup>c</sup>	25 ± 8	5 ± 2	63 ± 4	90 ± 2	92 ± 2
La	266 ± 17	10 ± 5	10 ± 4	39 ± 5	84 ± 2	89 ± 1
Ce	74 ± 9	13 ± 5	14 ± 6	49 ± 5	88 ± 1	92 ± 2
Pr	40 ± 3	15 ± 7	17 ± 7	59 ± 5	96 ± 3	99 ± 1
Nd	146 ± 17	17 ± 7	17 ± 7	62 ± 5	96 ± 2	98 ± 2
Sm	29 ± 2	24 ± 8	18 ± 7	73 ± 4	95 ± 1	97 ± 1
Eu	7,0 ± 0,3	31 ± 9	19 ± 7	80 ± 4	101 ± 3	106 ± 2
Gd	27 ± 2	32 ± 10	20 ± 9	83 ± 4	111 ± 3	112 ± 1
Tb	4,6 ± 0,3	29 ± 9	13 ± 12	83 ± 3	102 ± 2	107 ± 1
Dy	24 ± 2	44 ± 11	20 ± 9	90 ± 2	101 ± 2	105 ± 1
Ho	4,98 ± 0,17	47 ± 10	22 ± 12	97 ± 2	111 ± 2	116 ± 2
Er	16 ± 1	42 ± 9	17 ± 11	87 ± 2	98 ± 2	103 ± 2
Tm	2,1 ± 0,3	46 ± 11	18 ± 11	91 ± 1	103 ± 1	107 ± 2
Yb	12,4 ± 0,8	55 ± 13	21 ± 12	102 ± 2	114 ± 1	120 ± 1
Lu	1,8 ± 0,2	56 ± 15	17 ± 12	102 ± 2	115 ± 1	120 ± 1

<sup>a</sup> – Valor certificado ± desvio-padrão ( $mg\ kg^{-1}$ ); <sup>b</sup> – Recuperação ± desvio-padrão (%); <sup>c</sup> – Valor informativo; A -  $H_3PO_4 + HF + H_2O$ ; B -  $H_2SO_4 + HF + H_2O$ ; C -  $H_3PO_4 + H_2SO_4 + HF + H_2O$ ; D -  $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ ; E -  $H_3PO_4 + H_2O$

#### 4.2 Determinação de ETRs nos MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 utilizando a mistura E

A Tabela 3 apresenta os valores certificados e as recuperações obtidas para os MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 utilizando a mistura E ( $H_3PO_4 + H_2O$ ). Baixas recuperações ( $\leq 76\%$ ) foram obtidas para La (CGL 111), Ce (CGL 124), Sc (DC86318 e AMIS 0355), Gd (DC86318) e Y, Ho, Er e Yb (CGL 126). Esses resultados indicaram que provavelmente ocorreu digestão incompleta desses materiais e/ou precipitação dos ETRs. Por outro lado, recuperações superestimadas (130 - 470%) foram obtidas para Eu (DC 86318), Gd, Tb, Er, Yb e Lu (CGL 111), Gd, Tb, Ho, Er e Yb (CGL 124) e Eu, Ho e Lu (AMIS 0355). Esse fato ocorreu quando as razões interferentes/analitos foram:  $Pr/Gd \geq 5$ ,  $Nd/Tb \geq 144$ ,  $Sm/Er \geq 11$ ,  $Gd/Yb \geq 10$ ,  $Sm/Ho \geq 19$  e  $Tb/Lu \geq 7$ , sugerindo que a célula de colisão não foi capaz de resolver maiores interferências espectrais. Sendo assim, as seguintes interferências provavelmente ocorreram:  $^{137}Ba^{16}O^+$  sobre o sinal de  $^{153}Eu$ ,  $^{141}Pr^{16}O^+$  sobre o sinal de  $^{157}Gd^+$ ,  $^{143}Nd^{16}O^+$  sobre o sinal de  $^{159}Tb^+$ ,  $^{150}Sm^{16}O^+$  sobre o sinal de  $^{166}Er^+$ ,  $^{156}Gd^{16}O^+$  sobre o sinal de  $^{172}Yb$ ,

$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  sobre o sinal de  $^{165}\text{Ho}^+$  e  $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$  sobre o sinal de  $^{175}\text{Lu}^+$  (MAY e WIEDMEYER, 1998). Recuperações  $\geq 80\%$  foram obtidas para 87% dos analitos no material DC 86318, 93% nos materiais CGL 111 e CGL 124, 69% no CGL 126 e 93% no AMIS 0355, indicando que a mistura ácida contendo somente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (E) foi adequada para a digestão dos materiais de referência. Análise dos resíduos deve ser realizada para melhor compreensão dos mecanismos de digestão utilizando ácido fosfórico.

Tabela 3 – Recuperações de ETRs utilizando a mistura ácida E para a digestão dos MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355

Elementos	DC 86318		CGL 111		CGL 124		CGL 126		AMIS 0355	
	Certificado <sup>a</sup>	Rec. <sup>b</sup>	Certificado <sup>a</sup>	Rec. <sup>b</sup>	Certificado <sup>a</sup>	Rec. <sup>b</sup>	Certificado <sup>a</sup>	Rec. <sup>b</sup>	Certificado <sup>a</sup>	Rec. <sup>b</sup>
Sc	4,7 ± 1,0	27 ± 6	ni	---	15,2 <sup>c</sup>	108 ± 2	ni	---	1,99 ± 0,002 <sup>c</sup>	64 ± 8
Y	17009 ± 787	99 ± 13	959 ± 32	94 ± 1	167 ± 16	93 ± 1	1102 ± 50	52 ± 2	4,07 ± 0,66 <sup>c</sup>	91 ± 3
La	1962 ± 170	87 ± 9	19300 ± 853	76 ± 4	21100 ± 938	83 ± 2	434 ± 29	90 ± 7	2,66 ± 0,95 <sup>c</sup>	94 ± 2
Ce	431 ± 33	85 ± 4	29000 ± 977	88 ± 5	27600 ± 407	28 ± 2	1000 ± 65	93 ± 3	4,98 ± 1,83 <sup>c</sup>	101 ± 1
Pr	737 ± 33	95 ± 12	2800 ± 248	82 ± 6	2300 ± 248	95 ± 1	122 ± 8	101 ± 10	0,6 ± 0,1 <sup>c</sup>	92 ± 1
Nd	3429 ± 86	92 ± 10	8900 ± 686	85 ± 3	6500 ± 257	96 ± 6	434 ± 21	92 ± 2	2,12 ± 0,46 <sup>c</sup>	95 ± 2
Sm	1724 ± 86	98 ± 5	900 ± 259	91 ± 5	539 ± 53	93 ± 2	120 ± 4	110 ± 12	1,16 ± 0,24 <sup>c</sup>	98 ± 1
Eu	18,9 ± 1,5	136 ± 3	212 ± 14	99 ± 6	87,2 ± 7,5	110 ± 1	8,3 ± 0,9	110 ± 2	0,06 ± 0,03 <sup>c</sup>	132 ± 7
Gd	2169 ± 87	75 ± 9	553 ± 72	294 ± 41	295 <sup>c</sup>	470 ± 4	117 ± 17	111 ± 2	1,05 ± 0,11 <sup>c</sup>	108 ± 1
Tb	468 ± 34	104 ± 5	54,6 ± 12,1	211 ± 15	45,0 <sup>c</sup>	159 ± 8	25,0 ± 3,4	111 ± 10	0,26 ± 0,04 <sup>c</sup>	99 ± 2
Dy	3224 ± 261	99 ± 13	206 ± 28	100 ± 4	57,6 ± 10,1	103 ± 3	165 ± 31	94 ± 10	0,83 ± 0,16 <sup>c</sup>	95 ± 1
Ho	559 <sup>c</sup>	103 ± 6	36,6 ± 6,5	95 ± 2	7,9 ± 1,5	130 ± 1	37,0 ± 8,7	77 ± 9	0,06 ± 0,04 <sup>c</sup>	134 ± 11
Er	1749 ± 88	102 ± 16	79,5 ± 7,4	223 ± 10	23,9 <sup>c</sup>	403 ± 3	112 <sup>c</sup>	76 ± 10	0,2 ± 0,02 <sup>c</sup>	95 ± 2
Tm	271 ± 9	98 ± 5	ni	---	ni	---	ni	---	ni	---
Yb	1844 ± 176	98 ± 5	54,5 ± 4,6	135 ± 8	17,9 ± 1,7	153 ± 1	123 ± 24	45 ± 5	0,22 ± 0,04 <sup>c</sup>	110 ± 4
Lu	264 ± 18	99 ± 5	7,6 ± 0,9	130 ± 6	ni	---	ni	---	0,02 ± 0,03 <sup>c</sup>	194 ± 12

<sup>a</sup> – Valor certificado ± desvio-padrão (mg kg<sup>-1</sup>); <sup>b</sup> – Recuperação ± desvio-padrão (%); <sup>c</sup> – Valor informativo; ni – Valor não informado

## 5. Conclusão

Digestão incompleta e/ou precipitação dos ETRs na forma de fluoretos provavelmente ocorreram quando as misturas digestoras continham HF. As misturas que não continham HF: D ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) e E ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) foram adequadas para a digestão do MRC DC 8609, já que apresentaram recuperações satisfatórias para 94% dos ETRs. Somente Sc apresentou recuperação superestimada nessas misturas, provavelmente devido à interferência poliatômica ocasionada pela espécie  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ . Portanto, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs porque continha somente um ácido e apresentava menor risco para o analista.

Recuperações  $\geq 80\%$  foram obtidas para a maioria dos ETRs nos MRCs DC 86318 (87%), CGL 111 (93%), CGL 124 (93%), CGL 126 (69%) e AMIS 0355 (93%) utilizando a mistura digestora E. Esse fato indicou que as misturas ácidas contendo HF poderiam ser substituídas por uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para a digestão de amostras geológicas contendo ETRs.

Os resultados apresentados mostraram que a digestão de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos. Análise dos resíduos dos digeridos devem ser realizados para melhor compreensão dos mecanismos de digestão utilizando ácido fosfórico.

## 6. Agradecimentos

À Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) pela oportunidade, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela orientação, ao Andrey Linhares pela colaboração técnica e científica, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pelas valiosas sugestões e correções do texto, aos meus colegas de laboratório e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

## 7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212p.

DE ANDRADE, H. P. **Terras raras**. Departamento Mineral de Produção Mineral. Sumário Mineral, 2014.

DEAN, J. **Analytical Chemistry Handbook**, McGraw-Hill, New York, 1995.

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

MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS, **Atomic Spectroscopy**, v. 19, p. 150-155, 1998.

MESTER, Z.; STURGEON, R. **Sample preparation for trace element analysis**. Volume XLI, 1.ed., Elsevier, Amsterdam, 2003, 1339p.

OLIVEIRA, A. L. B. **Avaliação do uso de ácido fosfórico na digestão de amostras geológicas para a determinação de elementos das terras raras por técnicas espectrométricas**. 2018. 123p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

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

SILVA, L.; CARNEIRO, M. C. Caracterização de minérios de terras raras utilizando diferentes métodos. In.: **VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional**, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, 2017, p. 59-66. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2094/3/VI%20JPCI.pdf>> Acesso em: 24 set. 2018.

US EPA, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Method 6010D, revision 4. 2014.

WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; TURGEON, K.; BAZIN, C.; LARIVIÈRE, D. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 33-41, 2017.

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373–2390, 2011.