UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

PAULO AUGUSTO FELDBAUM

Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES

Versão Original

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

25/02/2019

PAULO AUGUSTO FELDBAUM

Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. Henrique Kahn

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

F312d

Feldbaum, Paulo Augusto
Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES / Paulo Augusto Feldbaum. - São Paulo, 2019.
78 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: de Oliveira, Pedro Vitoriano
Coorientador: Kahn, Henrique

1. ICP OES. 2. Elementos Terras Raras. 3. Monazitas. I. T. II. de Oliveira, Pedro Vitoriano, orientador. III. Kahn, Henrique, coorientador.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pela paciência, ensinamentos e postura, por se mostrar um exemplo de professor e pessoa.

Ao Professor Dr. Henrique Kahn pelo constante suporte, ensinamentos, energias positivas e métodos únicos de ensinar.

À toda equipe do LCT-USP pelo suporte técnico, operacional, pela oportunidade de ter feito parte da equipe e de ser o suporte fundamental para este trabalho

À minha esposa Ana Beatriz pelo amor, carinho, paciência e por sempre me incentivar em todos os momentos

Ao meu filho Bernardo que, mesmo sem saber, já é a minha maior motivação para todos os desafios

Aos meus pais Maria e Paulo por tudo o que se esforçaram e se sacrificaram para que seus filhos, eu e Anna, tivéssemos as melhores oportunidades na vida. Estamos tendo.

Ao IQ-USP, a CAPES e a FAPESP pelo apoio e suporte financeiro.

Muito obrigado.

“Sempre faça tudo com muito amor

E com muita fé em Deus

Que um dia você chega lá”.

Ayrton Senna da Silva (1960 – 1994)

RESUMO

Feldbaum, P.A. **Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES.** 2019. 79p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para determinações de Ce, La, Nd e Pr em material geológico por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Durante o desenvolvimento do método foram empregadas amostras geológicas da região de Araxá/MG e também Material de Referência Certificado contendo monazitas (GRE-03 da empresa Geostats Pty Ltd). Foram realizadas otimizações nos parâmetros de operação do ICP OES para se obter as melhores condições para determinações dos analitos de interesse. Os métodos de preparo de amostra estudados foram a digestão ácida com H_2SO_4 e fusão alcalina com $LiBO_2$, sendo este último o método escolhido para a etapa de preparo de amostra por apresentar melhores resultados. Foram realizados estudos dos comprimentos de onda a serem utilizados de modo a escolher aqueles que apresentassem a menor incidência de possíveis interferências espectrais . As linhas analíticas selecionadas foram Ce (II) 446,021 nm; La (II) 333,749 nm; Nd (II) 430,357 nm e Pr (II) 422,293 nm. As calibrações foram preparadas com a compatibilização de matriz (1500 mg Fe L^{-1} e 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1}), de modo a minimizar o efeito da provável interferência de transporte devida à concentração de sais dissolvidos na amostra por conta do preparo por fusão. Resultados exatos (95% de confiança baseado no teste-t de Student) foram obtidos usando a calibração matrizada com 1500 mg Fe L^{-1} + 10 g $LiBO_2$ L^{-1}). Para a validação do método, além da exatidão, foram estudadas as figuras de mérito intervalo linear de trabalho, repetibilidade, reprodutibilidade, limite de detecção e limite de quantificação.

Palavras-chave: Elementos Terras Raras, Monazitas, ICP OES

ABSTRACT

Feldbaum, P.A. **Rare Earths Determination in geological material by ICP OES.** 2019. 79p. Masters Dissertation – Post Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The objective of this work was the development of a method for determinations of Ce, La, Nd and Pr in geological material by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). During the development of the method were used geological samples from the Araxá / MG region and also Certified Reference Material containing monazites (GRE-03 from Geostats Pty Ltd). Optimizations were made in the operating conditions of ICP OES to obtain the best conditions for determinations of the analytes of interest. The sample preparation methods studied were the acidic digestion with H_2SO_4 and alkaline fusion with $LiBO_2$, the latter being the method chosen for the preparation stage of the sample because it presented better results. Studies of the wavelengths to be used were made to select those that presented the lowest incidence of possible spectral interferences. The analytical lines selected were Ce (II) 446.021 nm; La (II) 333.749 nm; Nd (II) 430.357 nm and Pr (II) 422.293 nm. The calibrations were prepared with matrix compatibilization (1500 mg Fe L^{-1} and 10.0 g $LiBO_2$ L^{-1}) in order to minimize the effect of probable transport interference due to the concentration of dissolved salts in the sample due to the preparation by Fusion. Exact results (95% confidence based on the Student t-test) were obtained using the calibration matrix with 1500 mg Fe L^{-1} + 10 g $LiBO_2$ L^{-1}). For the validation of the method, besides the accuracy, we studied the merit figures linear work interval, repeatability and reproducibility.

Keywords: Rare Earth Elements, Monazites, ICP OES

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CETEM: Centro de Tecnologia Mineral

CCD: Dispositivo de carga acoplada (do inglês, *Charge Coupled Device*)

CRM: Material de Referência Certificado (do inglês, *Certified Reference Material*)

CV: Coeficiente de variação

DRX: Difratometria de raios X

ETR: Elementos Terras Raras

FRX: Espectrometria de Fluorescência de Raios X

ICP OES: Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

ICP-MS: Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ICDD: International Centre for Diffraction Data

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

MME: Ministério de Minas e Energia

MCTI: Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação

NIST: National Institute of Standards and Technology

RBC: Rede Brasileira de Calibração

XRF: Fluorescência de Raios-X (do inglês, *X-Ray Fluorescence*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização dos complexos de Catalão I e II (fonte: Loureiro, 2013) 20

Figura 2: Mina na região de Catalão (GO) 21

Figura 3: ICP OES e sistemas de introdução de amostras. 28

Figura 4: Perfis dos sinais da linha de emissão de Ce(II) 446,021 nm nos três meios avaliados 42

Figura 5: Perfis dos sinais da linha de emissão de Ce(II) 446,021 nm nos três meios avaliados 42

Figura 6: Perfis dos sinais da linha de emissão de La(II) 333,749 nm nos três meios avaliados 44

Figura 7: Perfis dos sinais da linha de emissão de La(II) 379,477 nm nos três meios avaliados 44

Figura 8: Perfis dos sinais da linha de emissão de Nd(II) 430,357 nm nos três meios avaliados 45

Figura 9: Perfis dos sinais da linha de emissão de Nd(II) 410,946 nm nos três meios avaliados 46

Figura 10: Perfis dos sinais da linha de emissão de Pr(II) 422,293 nm nos três meios avaliados 47

Figura 11: Resultado da otimização da potência aplicada ao gerador de rádio frequência 49

Figura 12: Resultado da otimização do fluxo de gás de nebulização 49

Figura 13: Resultado da otimização do gás auxiliar 50

Figura 14: Resultado da otimização do fluxo de solução durante a introdução de amostra 51

Figura 15: Avaliação de resolução do ICP OES 53

Figura 16: Resultado da avaliação de estabilidade do plasma em curto e longo prazo. 55

Figura 17: Difratograma da análise mineralógica do CRM GRE-03 57

Figura 18: Espectrograma gerado por FRX da amostra insolúvel após lixiviação com H_2SO_4..... 59

Figura 19: Etapas do procedimento de preparo de amostra por fusão com $LiBO_2$ e moagem 61

Figura 20: Comparação das curvas analíticas para Ce, La, Nd e Pr, obtidas por calibrações externas, preparados em diferentes meios 63

Figura 21: Curvas de calibração para Ce, La, Nd e Pr obtidas pelo método de adição de padrão..... 64

Figura 22: Correlações entre resultados de FRX e ICP OES em amostras com diferentes teores de ETR..... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Mineral de monazita e outros encontrados na região de Araxá (MG).....22

Tabela 2: Estratégia utilizada para o preparo das soluções analíticas para obtenção das curvas analíticas de calibração.....37

Tabela 3: Comprimentos de onda selecionados para os elementos de interesse.....48

Tabela 4: Estudo da repetibilidade do sistema de introdução de amostra.....54

Tabela 5: Parâmetros de mérito do ICP OES utilizado nesses experimentos.....56

Tabela 6: Resultado do estudo para avaliar perda de massa do $LiBO_2$ durante a calcinação.....62

Tabea 7: Parâmetros das curvas analíticas de calibração obtidas nas diferentes condições.....65

Tabela 8: Comparação de resultados obtidos entre FRX e ICP OES.....67

Tabela 9: Detalhamento do preparo das soluções com matrização para a obtenção das curvas analíticas de calibração no ICP OES.....68

Tabela 10: Repetibilidade (no mesmo dia) com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03.....69

Tabela 11: Reprodutibilidade (análises em diferentes dias) com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03.....70

Tabela 12: Exatidão com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03.....71

Tabela 13: Limites de detecção e de quantificação estimados para o método.....72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

1.1. Aplicações dos ETR 18

1.2. Principais depósitos e minas de terras raras no Brasil 20

1.2.1. Depósito de Catalão (GO) 20

1.2.2. Complexo de Araxá 21

1.3. Métodos de determinação de ETR em amostras minerais 22

1.4. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) 23

2. OBJETIVO 26

2.1. Objetivos específicos: 26

3. PARTE EXPERIMETAL 27

3.1. Instrumentação 27

3.2. Materiais, reagentes e soluções 28

3.3. Amostras 29

3.4. Procedimento Experimental 30

3.4.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES 30

3.4.2. Análise Mineralógica do CRM GRE-03 por DRX 31

3.4.3. Preparo de amostras 31

3.4.4. Estudo da melhor estratégia para calibrações do ICP OES 33

3.4.5. Validação do método analítico desenvolvido 35

4. RESULTADOS 41

4.1. Escolha dos comprimentos de onda para a análise 41

4.1.1. Cério 41

4.1.2. Lantânio 43

4.1.3. Neodímio 45
4.1.4. Preseodímio 47
4.2. Otimização dos parâmetros 48
4.3. Análise Mineralógica do CRM GRE-03 57
4.4. Preparo da amostra 58
4.4.1. Solubilização em ácido sulfúrico 58
4.4.2. Solubilização em fusão alcalina com $LiBO_2$ 60
4.4.3. Verificação de perda por calcinação do $LiBO_2$ a 950ºC 61
4.5. Estudo das calibrações 62
4.5.1. Calibração externa 62
4.6. Validação do método 65
4.6.1. Seletividade 65
4.6.2. Intervalo linear de trabalho 67
4.6.3. Precisão 68
5. CONCLUSÕES 73
REFERÊNCIAS 74

1. INTRODUÇÃO

O termo “terras raras” denota o grupo de 17 elementos metálicos, denominados elementos terras raras (ETR), com propriedades químicas bastante similares, compreendendo a série dos lantanídeos além de dois metais de transição do grupo IIIB, o escândio (Z = 21) e ítrio (Z = 39). Os lantanídeos são as séries de elementos com números atômicos (Z) de 57 até 71, sendo que todos, com exceção do promécio, ocorrem naturalmente (Cornell, 1993; Sousa Filho et al., 2014).

A ocorrência dos ETR na natureza se dá de forma conjunta e foram necessários mais de 160 anos de esforços dos cientistas para conseguir isolá-los e identificá-los (Gupta e Krishnamurth, 2005). O escândio, ítrio e lantânio são elementos que iniciam três sucessivas séries de elementos de transição. As configurações de seus elétrons de valência são $ns^2(n-1)d^1$, com n = 4, 5 e 6, respectivamente. Estes não têm elétrons em orbitais f. Os 14 ETR seguintes ao lantânio (cério ao lutécio) são os lantanídeos e têm configuração eletrônica de valência representada por $6s^25d^14f^{n-1}$ ou $6s^24f^n$. Os elétrons em 5d e 4f têm energias semelhantes nos átomos de terras raras neutros e esta é a razão para a existência destes dois tipos de configurações eletrônicas (Abrão, 1994; Zawiska et al, 2011).

Os elementos terras raras são altamente eletropositivos e formam compostos, essencialmente, iônicos na natureza. Quase todos formam íons na forma M^{3+} e alguns ocorrem também nos estados 2+ e 4+. Estes dois últimos estados são menos estáveis do que o 3+. Na forma elementar, os elementos terras raras são lustrosos, com aspecto metálico e prateado. São, tipicamente,

maleáveis, leves, dúcteis e usualmente reativos em elevadas temperaturas ou quando finamente pulverizados (Abrão, 1994).

O termo “terras raras” fornece uma ideia errônea acerca desse grupo, uma vez que compreende elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos), cuja abundância na crosta terrestre é, contrariamente ao que se pode pensar, consideravelmente alta: Ce, La e Nd são mais abundantes do que Co, Ni e Pb, respectivamente. Os mais raros, Tm e Lu, possuem ocorrência maior do que a da Ag e dos metais do grupo da Pt (Souza Filho, 2014). Os ETR estão presentes em mais de 250 minérios, sendo que a monazita, bastnesita e xenotima são os mais importantes e de maior demanda industrial (Souza Filho, 2014; Abrão, 1994). No Brasil, o minério de maior aplicação industrial para a extração de ETR é a monazita (Souza Filho, 2014).

A fração de ETR na monazita é composta majoritariamente (~ 90%) por La, Ce, Pr e Sm e o restante é constituído por Y e alguns lantanídeos mais pesados. Normalmente, esse mineral e outros que contém ETR no estado trivalente são relativamente pobres em Eu, o qual, dada sua tendência de ocorrência no estado de oxidação 2+, é mais abundante nos minerais do grupo do cálcio (Abrão, 1994).

OS ETR Ocorrem principalmente na forma de carbonatos, óxidos e fosfatos. Os minerais onde os elementos terras raras são mais comumente exploradas são monazita, bastnesita e xenotima (Souza Filho, 2014 e Takehara, 2015). O mineral monazita é constituído por fosfatos de terras raras e tório e é encontrado em muitos ambientes geológicos. As monazitas podem ter um teor de ETR que chega a 60% e a fração de terras raras é constituída por 10-30% de Ce, 10-30% de La, significantes quantidades de neodímio,

praseodímio e samário. Apresenta também pequenas quantidades de disprósio, érbio e hólmio. A quantidade de ítrio pode variar desde traços até 5% e tório normalmente é encontrado entre 4 a 12% (www.webmineral.com). A bastnesita é um fluorcarbonato de terras raras (principalmente Ce, La e Pr). A composição típica da bastnesita é 60-65% de Ce ou La além de CO_2 em torno de 20% e F em torno de 7% (www.webmineral.com).

A xenotima é um fosfato de ítrio contendo aproximadamente 67% de ETR, em sua maioria, pesados. Normalmente, as xenotimas ocorrem junto com as monazitas, de forma que ocorram entre 0,5-5% na monazita presente. A composição típica da xenotima é 60% de Y, 0,5% La, 5,0% Ce, 2,0% Nd, 1,5% Sm, 4,0% Gd, 8,5% Dy, 1,0% Tb, 9,0% Dy, 5,0% Er, 6,0% de Yb, além de menores teores de Pr, Eu, Tm e Lu (Gupta e Krishnamurth, 2005).

Destes minerais, a bastnaesita, não ocorre em quantidades significativas no território brasileiro (Souza Filho et al., 2014); é o único minério primariamente tratado visando à obtenção de ETR. Seu tratamento consiste fundamentalmente na digestão com ácido clorídrico e recuperação de ETR na forma de cloreto ($ETRCl_3$). Já a monazita e xenotima normalmente são subprodutos de outras atividades de mineração, pois ocorrem como minerais acessórios juntamente a fluorapatitas ($Ca_5(PO_4)3F$), ilmenita ($FeTiO_3$), goethita ($FeO(OH)$), rutilo (TiO_2), zirconita ($ZrSiO_4$) e a cassiterita (SnO_2). Dos dois, apenas a monazita se destaca no Brasil, pois a xenotima ocorre apenas em pequenas quantidades em minas aluviais de estanho (Souza Filho et al., 2014).

1.1. Aplicações dos ETR

A crescente demanda mundial por ETR está relacionada às várias aplicações particularmente na indústria de alta tecnologia. Devido às características e propriedades físico-químicas (por exemplo, alta condutividade, magnetismo, etc.), esses elementos vêm sendo utilizados na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos, em equipamentos de telecomunicações (Eu), em diferentes tipos de ímãs (Pr e Nd), e materiais para imãs permanentes de samário-cobalto (SmCo) e neodímio-ferro-boro (NdFeB); em baterias (Ce e La), em catalisadores para refino de petróleo e catalisadores automotivos (Ce, La, Lu, Nd e Sc), em discos rígidos de computador (Ce e Nd), em motores elétricos híbridos (Dy, Nd, Pr e Tb), em iluminações especiais e telas LCD (Ce, Eu e Y), em ligas metálicas especiais (Y e Yb), em lasers (Nd, Er, Y e Yb), podem ser empregados como absorventes de nêutrons em reatores nucleares, em aplicações nas indústrias aeroespacial e aeronáutica (sistemas de controle de mísseis, defesa antimísseis e sistemas de comunicações e satélites) (Lima, 2013; Moutinho, 2013; Dwivedi et al., 2014).

Os ETR também têm sido empregados nas indústrias aeroespacial e aeronáutica e como absorventes de nêutrons em reatores nucleares (Sousa Filho et al., 2014; Lima, 2012; Extavour, 2011; EPA, 2012; Ortiz et al, 2014). Segundo o levantamento realizado pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2012), um automóvel híbrido carrega cerca de 1 kg de Nd e 4,5 kg de La; uma turbina eólica moderna, capaz de produzir até 3 MW, contém cerca de 680 kg de Nd; e uma unidade de ar condicionado convencional com 4 magnetos contém cerca de 30 g de ETR. Outra aplicação ocorre na área biomédica, onde quelatos de Gd (*e.g.*, $C_{28}H_{54}GdN_5O_{20}$) vêm

sendo usados como agentes de contraste em ressonância magnética desde a década de 1980 (Telgmann et al., 2013).

Devido a essas diversas possibilidades de aplicações em produtos de alta tecnologia, os ETR estão sendo considerados como "*o ouro do século 21*". Os temores de escassez futura já têm estimulado a especulação no mercado internacional e provocado uma inflação significativa nos preços dos ETR e seus minérios (*e.g.*, monazita) (Sousa Filho et al., 2014; Lima, 2013; Extavour, 2011).

Atualmente, o Brasil importa cerca de 70% dos ETR que necessita. Preocupados com essa corrida ao "*ouro do século 21*", os Ministérios de Minas e Energia (MME) e Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) desenvolveram um Programa Nacional de Minerais Estratégicos para identificar depósitos de ETR e, assim, diminuir a dependência do país. Conforme cálculos do Centro de Tecnologia Mineral (Cetem), vinculado ao MCTI, baseados no Sumário Mineral de 2013, as reservas de terras raras em território nacional chegam a 22 milhões de toneladas. Essa quantidade estimada coloca o Brasil como o segundo maior detentor de reservas de terras raras, atrás apenas da China, com cerca de 55 milhões de toneladas (http://www.jornaldaciencia.org.br).

A China controla cerca de 95% da oferta mundial de ETR (Rocio, 2012). Entre os maiores consumidores dos compostos de ETR estão a própria China, o Japão, os EUA, a Alemanha, a França e a Áustria.

1.2. Principais depósitos e minas de terras raras no Brasil

1.2.1. Depósito de Catalão (GO)

O complexo alcalino carbonatítico de Catalão (denominados Catalão I e II) situa-se no extremo sudoeste do estado de Goiás, às margens da rodovia BR 050, a 280 km de Brasília e 700 km de São Paulo (Figura 1).

Figura 1: Localização dos complexos de Catalão I e II (fonte: Loureiro, 2013)

Em Catalão I localizam-se jazidas de fosfato, de nióbio e depósitos de terras raras, de titânio e vermiculita. As reservas de terras raras em Catalão I são, provavelmente, as maiores e as que representam os teores mais elevados e podem ser considerados os depósitos melhores estudados do Brasil, até o momento (Loureiro, 2013). Uma foto mostrando a extensão desta atividade na região da mina de Catalão (GO) está registrada na foto apresentada na Figura 2.

Figura 2: Mina na região de Catalão (GO)

(fonte: http://www.zjmineracao.com.br/noticia, acessado em 18/06/2017)

1.2.2. Complexo de Araxá

O complexo carbonatítico de Araxá situa-se a 6 km a sul da cidade de Araxá, município do mesmo nome, em Minas Gerais. Essa região é reconhecida pelo grande potencial mineral para nióbio, fosfato e terras raras. As fontes de terras raras estão localizadas em áreas já bem conhecidas, as quais tem condições de acesso privilegiado, ocorrendo entre duas operações mineiras de grande porte, pertencente a Mosaic, maior empresa de fertilizantes do mundo e CBMM.

Os elementos terras raras das minas de Araxá ocorrem em três formas: (i) Depósitos de enriquecimento residual formado por material terroso (conhecido como “Área Zero”); (ii) Ligadas ao minério de nióbio; e (iii) Associadas ao minério fosfarito.

O principal mineral de terras raras nesta região é a monazita, onde é encontrado associado a outros minerais, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Mineral de monazita e outros encontrados na região de Araxá (MG) (Fonte: Silva e Braga, 2011).

Mineral	Composição (%)
Monazita	15
Pirocloro	2
Gorceixita-goiazita	31
Óxido/hidróxido de ferro	8
Ilmenorutilo	2
Rutilo	1
Óxido de MnFeBa	1
Quartzo	39
Zircão	0

1.3. Métodos de determinação de ETR em amostras minerais

Como já comentado, a crescente demanda mundial por ETR está relacionada ao aumento no número de aplicações, particularmente, na indústria de alta tecnologia, por isso, tem despertado muito interesse pela busca de novas jazidas e, consequentemente, pelas análises químicas que, além do interesse na prospecção e controle de qualidade de produtos, tem grande interesse do ponto de vista ambiental (Formoso et al, 2016). Além disso, as análises químicas ajudam no conhecimento da distribuição dos ETR nos diferentes tipos de minerais para investigações geoquímicas e petrogênicas.

Por estas razões, diversos métodos analíticos têm sido aplicados para as determinações dos ETR em materiais geológicos. Estes métodos incluem análise por ativação neutrônica (INN) (Asim, 2017), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Fisher, 2016), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Butler et al., 2018; Cao et al., 2017; Cook et al., 2016) e espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) (Zawisza, 2011)

A cromatografia iônica (IC) também pode ser utilizada, mas a dificuldade em ajustar os métodos para a eficiente separação dos ETR acaba tornando o uso desta técnica menos comum (Burat et al., 2011).

1.4. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A espectrometria de emissão óotica com plasma indutivamente acoplado é uma das diversas técnicas espectroscópicas disponíveis. O ICP OES utiliza o plasma como fonte de atomização e excitação. O plasma é um gás ionizado, de forma que suas propiedades dependem significativamente da ionização, na condição do plasma o gás permanece macroscopicamente neutro. O plasma tem três principais funções: (i) Fonte para a obtenção dos átomos livres no estado fundamental; (ii) Ionização parcial dos átomos do analido; e (iii) Excitação dos átomos e íons para estados mais energético.

O argônio é o gás mais largamente utilizado como gás do plasma, devido à algumas características como custo acessível, quando comparado a outros gases formadores de plasma e sua alta energia de ionização (14,76 eV),

sendo assim capaz de excitar e ionizar grande parte dos elementos da tabela periódica.

Os processos básicos que ocorrem quando a amostra atinge o plasma são:

- Dessolvatação da amostra – vaporização de todo o solvente, gerando partículas sólidas (moleculares e atômicas) contendo os analitos;
- Fusão e vaporização das partículas que constituem o analito e concomitantes;
- Dissociação e Atomização – rompimento das ligações das moléculas contendo o analito e formação do seu estado atômico e fundamental;
- Excitação e/ou ionização dos analitos.

Os principais compartimentos de um espectrômetro de emissão com plasma são: (i) Conjunto tocha-gerador de rádio frequência que é responsável por gerar e estabilizar o plasma. A potência aplicada na bobina de indução regula a energia do plasma e regula os processos de atomização/ionização emissão. (ii) Sistema de introdução de amostra – responsável por transferir a amostra para o plasma na forma de aerossol. (iii) Espectrômetro que separa a luz proveniente da emissão dos elementos analitos e concomitantes e o detector que é responsável pela conversão da radiação gerada pela excitação dos átomos/íons em sinal elétrico, gerando os sinais analíticos de intensidade de emissão.

A vantagem de se trabalhar com ICP OES na análise de materiais geoógicos contendo ETR basicamente está no fato da boa performace do ICP

OES em termos de limite de quantificação, custo operacional competitivo em relação às outras técnicas e robustez do instrumento analítico, que pode ser utilizado para métodos analíticos onde é necessário garantir estabilidade instrumental e facilidade de uso, gerando resultados confiáveis.

Bahramifar N, et al, 2004, estudou a possiblidade de realizar a pré-concentração de elementos terras raras em amostras de água utilizando PAN (1-(2-piridilazo(2-naftol) para pré-concentração dos analitos e realização de medidas em ICP OES. Navarro MS, 2014 realizou a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos realizando o preparo de amostra através de fusão alcalina e separação cromatográfica dos analitos para posterior medida em ICP OES. Bentlin FRS et al.,2010, realizou a determinação de terras raras em amostras ambientais utilizando ICP OES com sistema de nebulização ultrassonica, obtendo bons resultados.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica para determinações Lantânio, Cério, Neodímio e Praseodímio em materiais geológicos (monazitas) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.1. Objetivos específicos:

- Determinar o método de preparo de amostra mais adequado para a matriz estudada.
- Investigar e determinar os parâmetros espectroscópicos do instrumento analítico utilizado com melhor resposta aos analitos em questão e à matriz geológica.
- Avaliar os parâmetros de desempenho do método analítico proposto: seletividade, faixa linear de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação e precisão
- Determinar a validade do método desenvolvido com o uso de material de referência certificado GRE-03 (empresa Geostats Pty Ltd)

3. PARTE EXPERIMETAL

3.1. Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), modelo Ultima Expert (Horiba, França), com vista radial, sistema óptico *Czerny-Turner, detector do tipo CCD (Charge-Coupled Device)* e gerador de radio frequência de 40,68 MHz (**Figura 3** A). Para a geração do plasma, foi utilizado o gás argônio P.A. (99,998% de pureza), armazenado em cilindros de 1000 litros do fornecedor *White Martins.* Para a introdução de amostra, foi utilizado um nebulizador concêntrico com câmara de expansão ciclônica (**Figura 3** B). Foi utilizada tocha de quartzo tipo Greenfield (**Figura 3** C).

Para preparo de amostras, foi utilizado um banho de ultrassom (modelo E120H, marca Elmasonic), moinho de discos concêntricos (modelo HSM 250P, maca Herzog) e uma chapa de aquecimento (modelo CV0720,marca Jung).

Para a pesagem das amostras e reagentes, foi utilizada uma balança analítica (Modelo AB 204, Marca Mettler Toledo) com precisão de até 0,0001g.

Para a fusão das amostras, foi utilizado um forno de indução do tipo mufla (modelo 3-550, marca Vulcan).

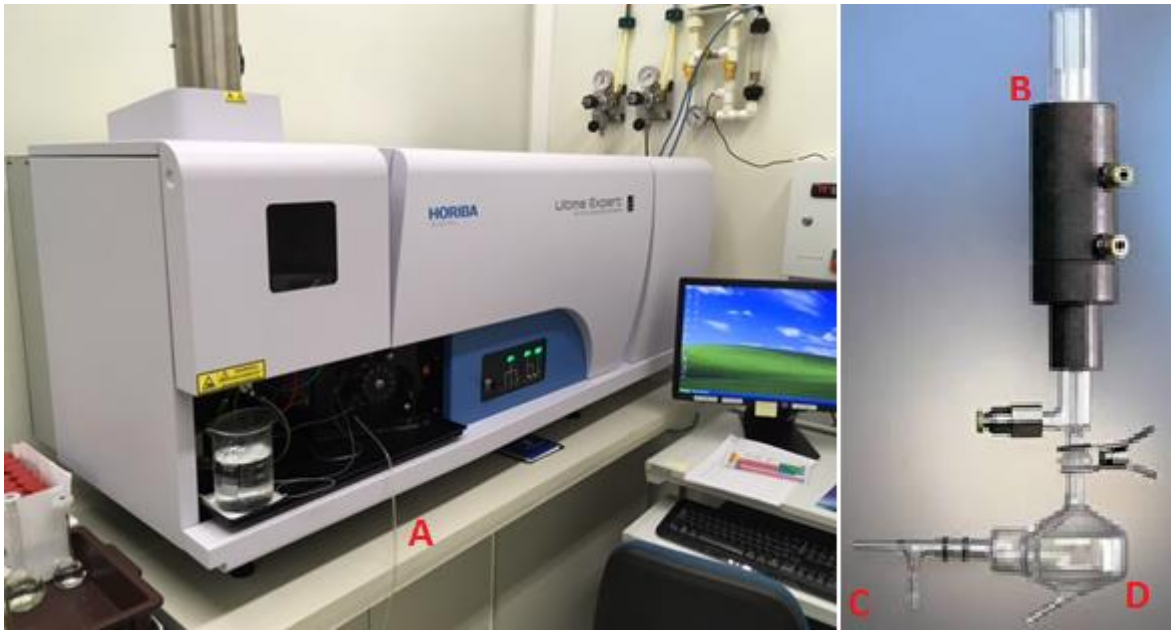

Figura 3: ICP OES e sistemas de introdução de amostras: A) ICP OES Ultima Expert, Horiba; B) Tocha tipo Greenfield; C) Nebulizador de vidro concêntrico; d) Câmara de nebulização ciclônica.

3.2. Materiais, reagentes e soluções

Todo material empregado foi lavado com água deionizada, descontaminado com solução de ácido nítrico 1,0% (v v^{-1}) pelo período de 12 horas e enxaguado novamente com água deionizada. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura proveniente de sistema de osmose reversa Mili-Q de elevado grau de pureza (resistividade 0,055 µS/cm).

As soluções analíticas de referência para determinação de ETR foram preparadas a partir de solução estoque contendo 100 mg L^{-1} de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb e Y em meio de 1,0% v v^{-1} de ácido nítrico gravimetricamente rastreável no NIST (NIST Test #822/275197-07) e à Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Para a compatibilização de matriz dos padrões de calibração, utilizou-se uma solução estoque de 10.000 mg L^{-1} de Fe em meio 1,0% v v^{-1} de ácido nítrico.

Para a fusão das amostras, foi utilizado o fundente metaborato de lítio ($LiBO_2$) P.A. (Oregon Labware).

Para a dissolução do material fundido, foi utilizado solução de ácido nítrico 10% (v v^{-1}) à quente e, após a dissolução, diluídos em balão volumétrico com capacidade para 50 mL.

3.3. Amostras

Para a validação do método foi utilizado um material de referência certificado GRE-03 (Geostats Pty Ltd), cuja procedência é de um complexo de rochas carbonatíticas no interior da Tanzânia (www.geostats.com.au/cert/GRE-03.pdf)

Foram utilizadas oito amostras, procedentes da região de Araxá/MG, com diferentes concentrações de ETR para aplicação do método proposto. Estas amostras também foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios (FRX) para efeito de comparação dos resultados. As amostras já tinham sidos submetidas a uma prévia moagem, com tamanho de partículas da ordem de 45 µm.

3.4. Procedimento Experimental

3.4.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES

Foi feita uma investigação para escolha dos melhores comprimentos de onda a serem utilizados para os quatro elementos de interesse na pesquisa (Ce, La, Nd e Pr), de forma a evitar a sobreposição de sinais de emissão de diferentes elementos e concomitantes da matriz da amostra que sejam solubilizadas durante a digestão, evitando assim possíveis interferências espectrais.

Cada comprimento de onda foi avaliado em varreduras realizadas nas vizinhanças de todos os comprimentos de onda estudados utilizando uma ferramenta específica disponíveis no *software* do ICP OES chamada *peak profile*, usando a solução analítica de referência, brancos e a solução do CRM.

Foi realizado um estudo de diagnóstico e otimização das condições instrumentais do ICP OES, visando à determinação dos elementos de interesse.

Para isso, os seguintes parâmetros analíticos foram avaliados e otimizados: potência do gerador de rádio frequência (1000 a 1500W), fluxo do gás de nebulização (0,2 a 1,0 L min^{-1}), fluxo de gás auxiliar (0,0 a 0,7 L min^{-1}) e fluxo de introdução da amostra, medido pela frequência de rotação da bomba peristáltica (0,3 a 1,0 mL min^{-1}). Esses parâmetros foram avaliados com base na medida da razão das intensidades de sinal das emissões de magnésio iônico e magnésio atômico (Mg (II) 285,21nm/Mg(I) 280,27 nm) (Mermet e Poussel, 1995).

As otimizações foram realizadas na ordem abaixo e uma vez que o parâmetro avaliado tivesse seu valor ótimo encontrado, este foi fixado para a

realização da avaliação seguinte: (i) Potência do gerador de rádio frequência; (ii) Fluxo do gás de nebulização; (iii) Fluxo do gás auxiliar; e (iv) Fluxo de introdução da amostra.

3.4.2. Análise Mineralógica do CRM GRE-03 por DRX

Com a finalidade de realizar uma avaliação da composição mineralógica do material estudado e comparar com a composição mineral tipicamente encontrada complexos alcalino carbonatíticos do território brasileiro, foi feita uma análise da amostra utilizando a espectrometria por difração de raios X (DRX).

A análise mineralógica por difração de raios X foi efetuada pelo método do pó, em difratômetro D8 Endeavor (marca Bruker) operando com radiação de CuKα e detector Lynxeye Xe sensível à posição. As condições de análise foram: Radiação de CuKα, energia 40 mA 40 kV, faixa angular 2,5-70º (2theta), passo angular 0,02º, com tempo/passo de 0,2 s. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação do difratograma com o banco de dados PDF2 do ICDD (International Centre for Diffraction Data), usando o software Diffrac.Eva.

3.4.3. Preparo de amostras

3.4.3.1. Solubilização por dissolução ácida

Há diversas formas de solubilização de ETR em materiais geológicos descritos nliteratura (Borai et al, 2011; Zawisza et al, 2013). Um método comumente utilizado e que foi aplicado neste trabalho consiste na digestão de

1,0 grama de amostra mineral moída com 5,0 mL de ácido sulfúrico em becker de teflon em chapa de aquecimento à 200ºC. Após 20 minutos de aquecimento, a suspensão foi resfriada, transferida para um béquer contendo 45 mL água deionizada, filtrada e a solução resultante foi analisada no ICP OES.

Para avaliar se todos os elementos de interesse foram completamente solubilizados, o resíduo sólido foi primariamente analisado por FRX por conta de sua rapidez na resposta e capacidade de detecção de ETR eventualmente remanescente através de uma análise semi-quantitativa em pastilha de pó prensado.

Foram feitas alterações no procedimento desse preparo de amostra na tentativa de otimizar a solubilização dos ETR, tais como (1) utilização de banho ultrassônico ao invés da chapa de aquecimento; (2) variação da massa de amostra entre 0,1 e 1,0 grama; (3) uso de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,1 até 6,0 M e concentrado); e (4) variação do tempo de sonicação entre 15 minutos até 1 hora.

3.4.3.2. Solubilização por fusão

Outra forma de preparo de amostra que foi executada consistiu na solubilização da amostra por meio de fusão. A massa de 0,5 grama de amostra foi misturada com 3,0 gramas de metaborato de lítio, aquecida a 950ºC em forno mufla por 20 minutos e posteriormente o bolo fundido foi solubilizado em HNO_3 5% (v v^{-1}), em chapa de aquecimento a 90ºC. Para tentar diminuir o tempo de solubilização do material fundido com o HNO_3 5% (v v^{-1}), o bolo fundido foi moído em moinho de discos oscilantes por 5 segundos a fim de

aumentar a superfície de contato e facilitar a dissolução com o HNO_3 5% (v v^{-1}). O material moído foi novamente pesado, tomando uma alíquota de 1,0 grama. Sabendo a massa inicial de amostra e a massa de fundente pesado, foi possível determinar a massa real da amostra contida em 1,0 grama de material moído. O cadinho utilizado para a fusão era composto de 5% de ouro e 95% de platina.

3.4.3.3. Verificação de perda por calcinação do metaborato de lítio à 950ºC

Para garantir exatidão no procedimento acima proposto foi feito um ensaio no sentido de verificar perdas do fundente durante o processo de fusão. Sendo assim, foi realizado um ensaio em um forno mufla com temperatura calibrada de seis alíquotas de 3,0 gramas do metaborato de lítio, com intuito de verificar se havia alguma perda de massa do metaborato de lítio por decomposição térmica na temperatura de trabalho (950ºC). Caso houvesse perda sistemática de massa, uma correção seria aplicada de modo que a massa final de metaborato, após o processo de fusão da amostra se mantivesse em 3,00 gramas.

3.4.4. Estudo da melhor estratégia para calibrações do ICP OES

3.4.4.1. Calibração externa

Considerando os altos teores de Fe nos digeridos finais e o uso do fundente, para avaliar possíveis interferências de transporte e espectral foram feitas calibrações utilizando três conjuntos de soluções analíticas diferentes:

- HNO_3 5% (v v^{-1})
- HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg L^{-1} Fe
- HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg L^{-1} Fe + 10,0 g L^{-1} $LiBO_2$

Estas matrizes foram selecionadas para simular os principais componentes da amostra. Os parâmetros analíticos das calibrações externas foram comparados com os da calibração com adição de padrão. Para avaliar a exatidão dos resultados, o MRC GRE-03 (*Geostats Pty Ltd*) foi preparado e analisado, seguindo o procedimento da fusão com $LiBO_2$ e solubilização em HNO_3 5% (v v^{-1}).

A concentração de 1500 mg Fe L^{-1} foi estipulada considerando a condição onde haveria a maior concentração de ferro possível que seria uma amostra contendo 100% de Fe_2O_3. A massa de amostra pesada foi de 0,5 grama, a massa de fundente utilizado foi de 3,0 grama e a massa de material moído pesado após a fusão foi de 0,5 grama. Nesta condição, em 3,5 gramas de material moído tem-se 0,5 grama de amostra. Logo, em 0,5 grama de material moído, tem-se 0,1428 grama de amostra.

Como utilizou-se balão volumétrico com capacidade de 0,05 L, a concentração de Fe nesta amostra foi calculada como mostra a equação 1:

$$[Fe]\ (mg\ L^{-1}) = 0{,}0714\ g\ Fe\ /\ 0{,}05\ L\ \sim 1{,}428\ g\ L^{-1} \sim 1428\ mg\ L^{-1} \qquad (1)$$

Por praticidade no momento de preparo das soluções, adotou-se como máxima concentração de Fe possível como 1500 mg L^{-1}.

Da mesma forma, a concentração de 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1} foi estipulada por meio do cálculo utilizando a massa de fundente inicialmente pesada (3,0

gramas), a massa inicial de amostra pesada (0,5 grama). Em 3,5 gramas de material moído tem-se 3,0 gramas de fundente. Logo, em 0,5 grama de material moído, tem-se 0,4285 grama de $LiBO_2$.

Em balão volumétrico de 0,05L, a concentração de $LiBO_2$ foi calculada como mostra a equação 2:

$$[LiBO_2]\ (g\ L^{-1}) = 0{,}4286\ g\ fundente/0{,}05L \sim 8{,}57\ g\ LiBO_2\ L^{-1} \qquad (2)$$

Por aproximação, adotou-se a concentração de 10,0 g LiBO2 L^{-1} para cada solução padrão preparada.

3.4.4.2. Calibração por adição de padrão

Para realizar a avaliação da eficiência do processo de preparo de amostras utilizando a fusão, preparou-se uma curva analítica de calibração para cada elemento de interesse através do preparo de um conjunto de soluções contendo uma quantidade fixa de amostra (CRM) e adicionou-se em cada solução quantidades conhecidas do padrão líquido de ETR. Através das equações de reta geradas e do coeficiente linear de cada curva, foi possível determinar a concentração de cada analito e comparar o resultado encontrado com o teor verdadeiro no CRM.

3.4.5. Validação do método analítico desenvolvido

O desenvolvimento de um método analítico envolve um processo de avaliação de alguns parâmetros que estima a sua eficácia na rotina de um laboratório, a esta avaliação se denomina validação (Ribeiro et al., 2003).

Os parâmetros avaliados, denominados neste trabalho como figuras de mérito, foram: (i) seletividade; (ii) intervalo linear de trabalho; (iii) precisão (repetibilidade e reprodutibilidade); (iv) exatidão; e (v) limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

3.4.5.1. Seletividade

A seletividade está relacionada à capacidade do método detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz (Ribeiro, 2003).

Para a comprovação da seletividade do método, foram utilizados os resultados obtidos para cada analito com o CRM e com o estudo comparativo entre as técnicas analíticas ICP OES *versus* FRX para amostras contendo monazitas em diferentes concentrações.

3.4.5.2. Intervalo linear de trabalho

A linearidade diz respeito à capacidade do método em gerar resultados diretamente proporcionais à concentração do analito.

Uma curva analítica de calibração deve ser descrita pela equação 3, onde y é a resposta medida, x é a concentração, a é o coeficinete linear e b é o coeticiente angular (sensibilidade)

$$y = a + bx \qquad (3)$$

Para a construção da curva de calibração, foi estipulada uma faixa entre branco a 20 mg L^{-1} dos ETR de interesse e avaliado o coeficiente de linearidade (R^2).

As soluções de calibração foram preparadas a partir da solução estoque de ETR (100 mg L^{-1}), usando soluções matrizadas com metaborato de lítio fundido à 950ºC por 20 minutos e posteriormente moído e solubilizado com HNO_3 5% (v v^{-1}) e adição de ferro, conforme descrito na **Tabela 2**.

Tabela 2: Estratégia utilizada para o preparo das soluções analíticas para obtenção das curvas analíticas de calibração

Pontos da Curva*	Volume de HNO_3 (mL)	Volume da Sol. 10000 mg Fe L^{-1} (mL)	Volume da Sol. 100 mg ETR L^{-1} (mL)	Conc. ETR (mg L^{-1})
Branco	2,5	7,5	0	0
Ponto 1	2,5	7,5	0,25	0,5
Ponto 2	2,5	7,5	1,25	2,5
Ponto 3	2,5	7,5	2,5	5,0
Ponto 4	2,5	7,5	5,0	10,0
Ponto 5	2,5	7,5	10,0	20,0

*Soluções preparadas em balão volumétrico de 50 mL

3.4.5.3. Precisão

A precisão avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma solução. O parâmetro de avaliação usualmente utilizando é o coeficiente de variação (CV), dado pela equação 4:

$$CV\% = \frac{Desvio\ Padrão}{Concentração\ Média\ Experimental}\ x\ 100 \qquad (4)$$

O coeficiente de variação está relacionado com o nível de concentração do analito na amostra, de tal modo que $CV\%=2^{(1-0,5\log C)}$, onde C é a concentração do analito. Para o coeficiente de variação ser considerado aceitável, este deve ser menor o que for calculado pela equação acima (Wood, 1999).

Na repetibilidade, avalia-se a dispersão das respostas observadas em uma mesma solução contendo o CRM.

Para o estudo de repetibilidade, foram utilizadas duas amostras com concentrações diferentes de analitos. Foram preparadas 8 replicadas de cada amostra e analisadas no mesmo dia. A repetibilidade foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de variação, conforme equação 4 (vide item 3.4.5.3).

Como critério de aceitabilidade, foi considerada a equação de Horwitz, utilizando a média da concentração encontrada para cada amostra. O valor de Horwitz é derivado da equação de Hortwitz (Equação 5):

$$DPRr = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (5)$$

onde DPRr é o desvio padrão das repetições e C é a concentração adimensional do analito. O valor obtido pelo coeficiente de variação deve ser menor que o valor calculado pela equação de Horwitz para que o método seja considerado preciso.

Na reprodutibilidade, avalia-se a dispersão encontrada entre diferentes repetições de preparação de amostra utilizando o mesmo CRM.

3.4.5.4. Exatidão

A exatidão corresponde à concordância entre o valor real do analito na amostra e o valor experimental. Para tal, utilizou-se o CRM GRE-03 (Geostats Pty Ltd).

A avaliação da exatidão foi feita com base no cálculo do erro relativo (ER), expresso em porcentagem, conforme equação 6:

$$ER(\%) = \frac{X_{LAB} - X_V}{X_V} \; x \; 100 \qquad (6)$$

onde XLAB é a média dos valores obtidos experimentalmente e XV é o valor do certificado do CRM. Para que a exatidão seja considerada válida, a diferença percentual do valor predito com a média dos resultados encontrados deve ser ≤ 20% (MAPA, 2015). O intervalo de confiança foi calculado de acordo com a fórmula descrita na equação 8:

$$IC = \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad (7)$$

onde s é o desvio padrão entre as réplicas, n é o número de repetições, e t é valor tabelado em função de graus de liberdade (n-1) e nível de significância (α). Portanto, temos, conforme equação 9:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad (8)$$

onde μ é o valor verdadeiro (certificado) e □ é a média obtida entre as repetições.

Também é possível avaliar a exatidão pelo cálculo do erro relativo (ER), expresso em porcentagem, conforme equação 6.

Para que a exatidão seja considerada válida, a diferença percentual do valor predito com a média dos resultados encontrados deve ser ≤ 20% (MAPA, 2015).

3.4.5.5. Limite de deteção e quantificação

A menor concentração do analito que pode ser detectada, constitui o limite de detecção (Amarante et al., 2011).

O limite de detecção pode ser expresso pela equação 9:

$$LD = \frac{3 \,.\, SD_{BRANCO}}{coeficiente\ angular} \qquad (9)$$

onde SD_{BRANCO} é o desvio padrão de 10 leituras do branco.

O limite de quantificação, que é a menor concentração que pode ser medida de determinado analito, pode ser estimado conforme equação 10:

$$LQ = \frac{10 \,.\, SD_{BRANCO}}{coeficiente\ angular} \qquad (10)$$

4. RESULTADOS

4.1. Escolha dos comprimentos de onda para a análise

Para a seleção dos comprimentos de onda, utilizou-se um conjunto de três diferentes soluções e um recurso disponível no software do ICP OES chamado “Peak Search’ que faz uma varredura nas vizinhanças do comprimento de onda selecionado. As soluções utilizadas para esse tipo de avaliação foram:

- 1 mg ETR L^{-1} + 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1}
- 1 mg ETR L^{-1} + 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1} + 100 mg Fe L^{-1}
- 1 mg ETR L^{-1} + 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1} + 1000 mg Fe L^{-1}

Foram selecionados primariamente os comprimentos de onda em que havia maior intensidade de emissão do elemento de interesse. Esses comprimentos de onda são sugeridos pelo próprio software do ICP OES.

4.1.1. Cério

Foram escolhidos dois comprimentos de onda diferentes para o cério, ambos provenientes de linhas iônicas: Ce(II) 413,380 nm e Ce(II) 446,021 nm. Nas Figuras **Figura 4** e **Figura 5** estão representados os perfis dos sinais de emissão nesses comprimentos de onda, utilizando cada uma das três soluções acima.

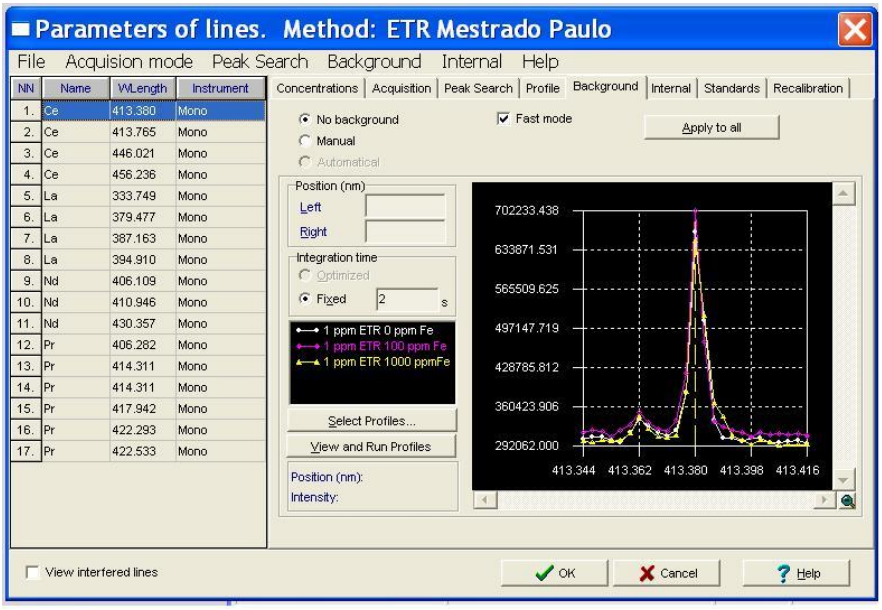

Figura 4: Perfis dos sinais da linha de emissão de Ce(II) 446,021 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe

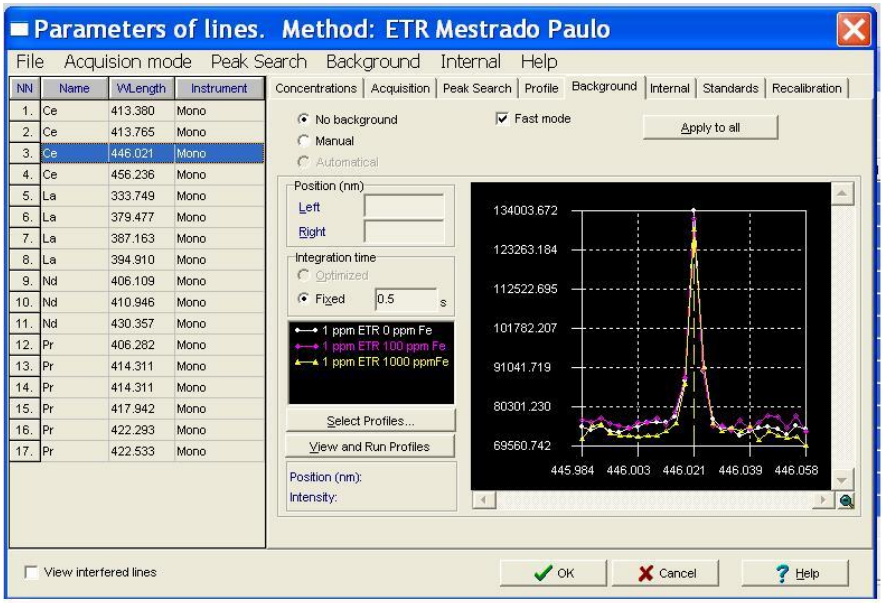

Figura 5: Perfis dos sinais da linha de emissão de Ce(II) 446,021 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} Ce^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe.

Do ponto de vista de formato do pico, em ambos os casos é possível verificar que não há elevação de sinais adjacentes na região da linha escolhida, tampouco elevação do sinal de fundo (background) com a presença de 100 mg

L^{-1} ou 1000 mg L^{-1} de Fe na solução. Nesse caso, o critério de seleção adotado foi o que apresentava maior sensibilidade (maior intensidade de emissão). Isso foi observado para Ce(II) 413,380 nm, pois este comprimento de onda apresentou intensidade relativa de emissão na ordem de $7{,}02.10^5$ para a solução contendo 1 mg Ce L^{-1} ao passo que em Ce(II) 446,021 nm apresentou intensidade relativa de emissão na ordem de $1{,}34.10^5$.

4.1.2. Lantânio

Nessa caso, avaliou-se também dois comprimentos de onda diferentes para o lantânio, ambos provenientes de linhas iônicas: La(II) 333,749 nm e La(II) 379,477 nm. As Figuras **Figura 6** e **Figura 7** mostram os perfis encontrados para os picos utilizando cada uma das três soluções estudadas.

A partir dos resultados obtidos é possível observar que em La(II) 379,477 nm há emissão de uma linha de ferro nas vizinhança deste comprimento de onda, pois a medida que aumentou a concentração da solução contendo ferro aumentou a intensidade do sinal. Esse mesmo comportamento não foi observado para a linhas La(II) 333,749 nm. Por este motivo, foi selecionado o comprimento de onda La(II) 333,749 nm para as futuras determinações. A intensidade relativa de emissão para uma solução contendo 1,0 mg L^{-1} La foi da ordem de $1{,}4.10^6$.

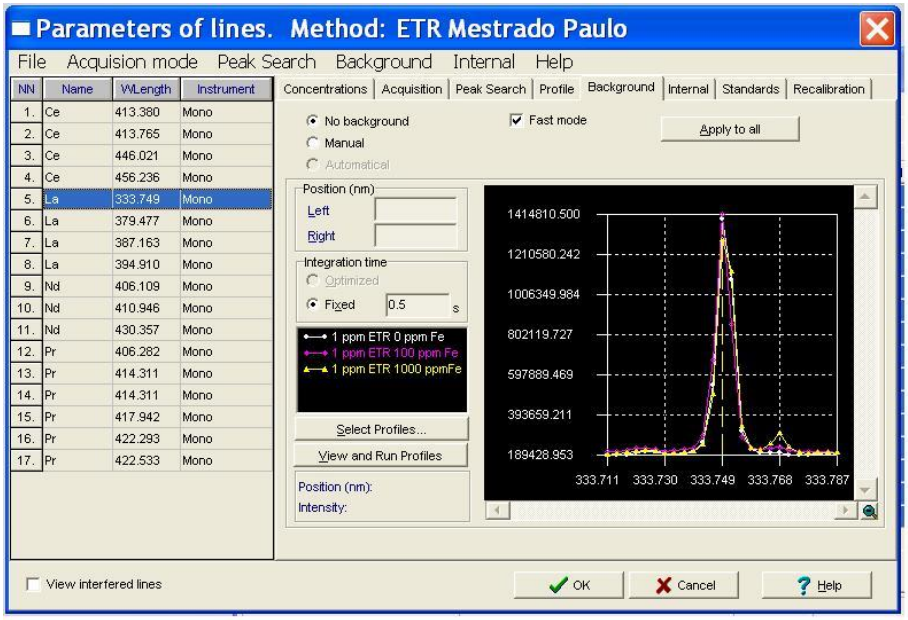

Figura 6: Perfis dos sinais da linha de emissão de La(II) 333,749 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe

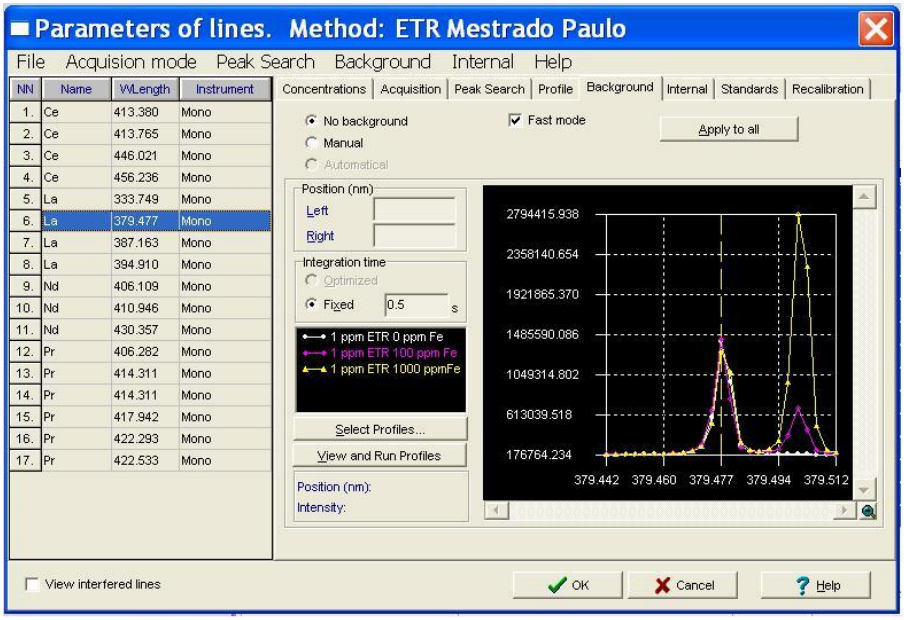

Figura 7: Perfis dos sinais da linha de emissão de La(II) 379,477 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} La^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe.

4.1.3. Neodímio

Foram avaliados dois comprimentos de onda diferentes para o neodímio, ambos linhas de emissão de espécies iônicas: Nd(II) 430,357 nm e Nd(II) 410,946 nm. As Figuras **Figura 8** e **Figura 9** mostram os perfis dos sinais de emissão observados para as três soluções preparadas com esse elemento.

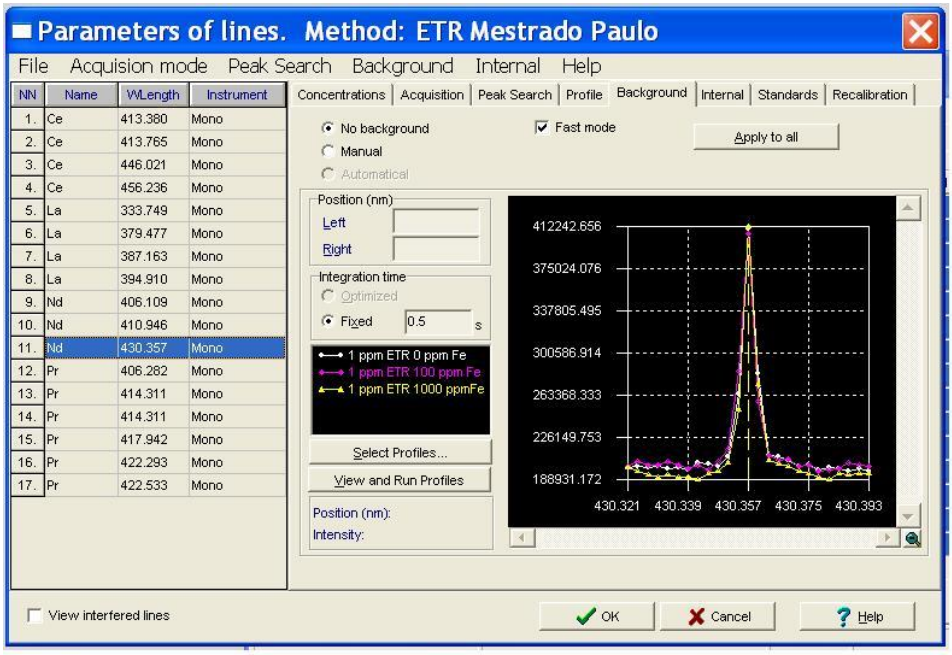

Figura 8: Perfis dos sinais da linha de emissão de Nd(II) 430,357 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe.

Os sinais de emissão observados em Nd(II) 430,357 nm apresentam-se bem isolados e sem a presença de possíveis interferentes em sua vizinhança, mesmo com as elevadas concentrações de ferro nas soluções. Além de não aparecer emissões adjacentes, observa-se baixo sinal de fundo, o que é um indicativo de ser uma boa escolha de comprimento de onda.

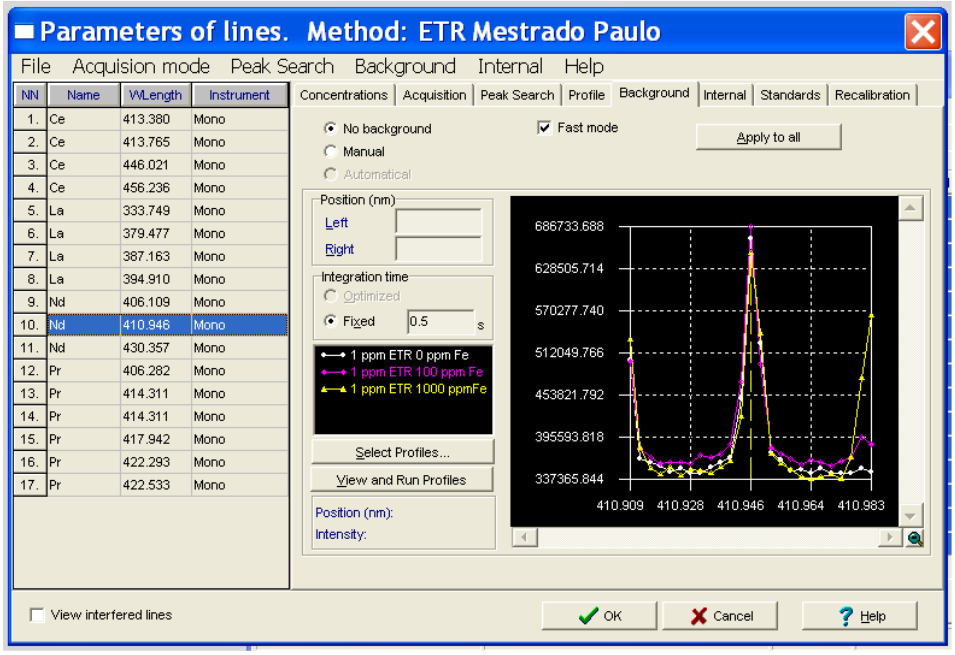

Figura 9: Perfis dos sinais da linha de emissão de Nd(II) 410,946 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} Nd^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe.

Já para a linha de emissão Nd(II) 410,946 nm (Figura 9) observa-se à esquerda um pico de emissão intenso e constante para as três soluções, o que pode indicar emissão de um dos componentes da matriz (lítio ou boro), e à direita uma emissão crescente na medida que se aumenta a concentração de ferro na amostra, o que é indicativo de ser emissão deste elemento. Por estes motivos, a linha selecionada para as determinações do neodímio foi Nd(II) 430,347 nm. Esta linha tem intensidade relativa de emissão na ordem de $4{,}12.10^5$ para uma solução contendo 1,0 mg L^{-1} Nd.

4.1.4. Preseodímio

De alguns comprimentos de onda sugeridos pelo software, somente um deles apresentou sinais de emissão que podem ser considerados aceitáveis para medidas analíticas, o Pr(II) 422,293 nm. Desta forma, as varreduras nas vizinhanças desse comprimento de onda foram feitas e os resultados estão apresentados na Figura **Figura 10**.

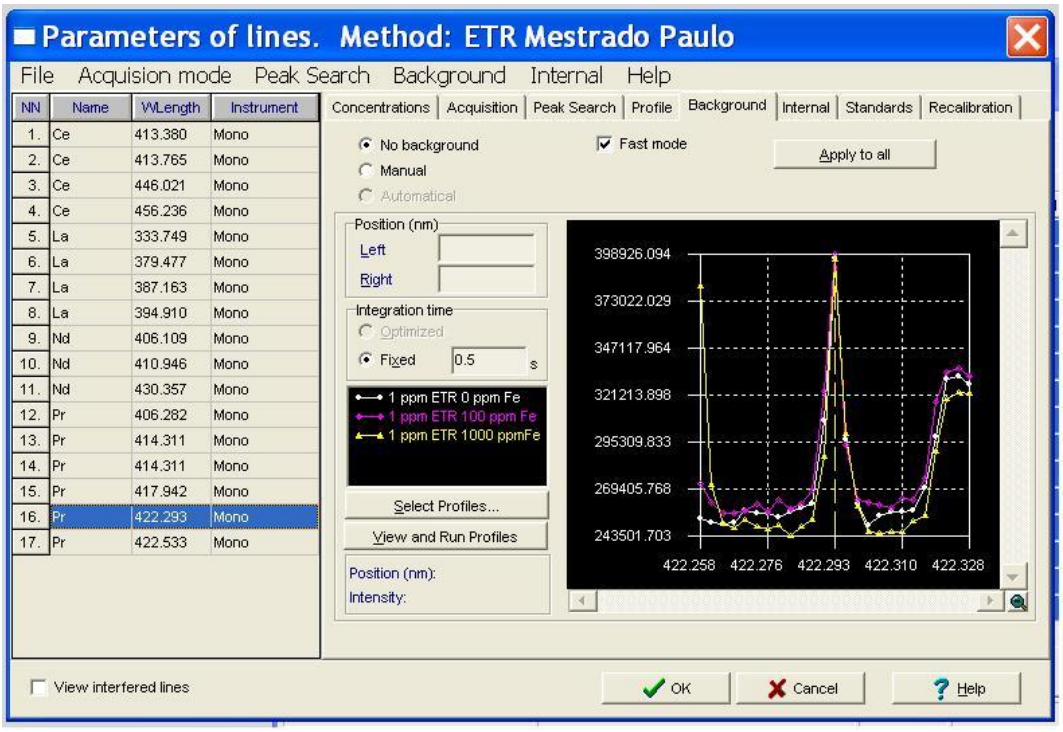

Figura 10: Perfis dos sinais da linha de emissão de Pr(II) 422,293 nm nos três meios avaliados: (linha branco) 1 mg L^{-1} Pr^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$; (linha roxa) 1 mg L^{-1} Pr^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 100 mg L^{-1} Fe; e (linha amarela) 1 mg L^{-1} Pr^{3+} + 17,0 g L^{-1} $LiBO_2$ + 1000 mg L^{-1} Fe.

Nota-se à esquerda dos sinais de emissão (Figura **Figura 10**), emissões crescentes na medida em que se aumenta a concentração de ferro, indicando ser uma linha de emissão deste elemento. Por outro lado, à direita dos sinais de emissão do praseodímio, foi observado sinais constantes, observados para

todas as soluções (Figura 10), o que poder ser atribuído também aos componentes da matriz (lítio ou boro), que estão em concentrações elevadas. Deste modo, na Tabela 3 estão resumidos os comprimentos de onda selecionados para os quatro ETR estudados e que foram adotados para as determinações nas amostras de minerais.

Tabela 3: Comprimentos de onda selecionados para os elementos de interesse

ETR	Natureza do λ	λ (nm)
Cério (Ce)	Iônico	446,021
Lantânio (La)	Iônico	333,749
Neodímio (Nd)	Iônico	430,357
Praseodímio (Pr)	Iônico	422,293

4.2. Otimização dos parâmetros

Neste estudo, a solução contendo 1,0 mg Mg L^{-1} foi analisada em diferentes condições operacionais, conforme indicado na seção 3.4.1.

Nas Figuras 11 a 14 estão representados os resultados observados para as diferentes condições estudadas. Nas figuras, após as avaliações feitas, os círculos vermelhos indicam a condição adotada para as determinações, ou seja, aquela condição em que se obteve o maior valor da razão Mg(II)/Mg(I), na qual a robustez do plasma é a melhor, minimizando problemas associados a matriz da amostra.

A potência escolhida (1300 W) foi aquela que gerou a maior razão Mg(II)/Mg(I). Potências maiores que 1300 W não foram escolhidas, pois

apresentaram a mesma razão e poderiam provocar desgastes na tocha de quartzo.

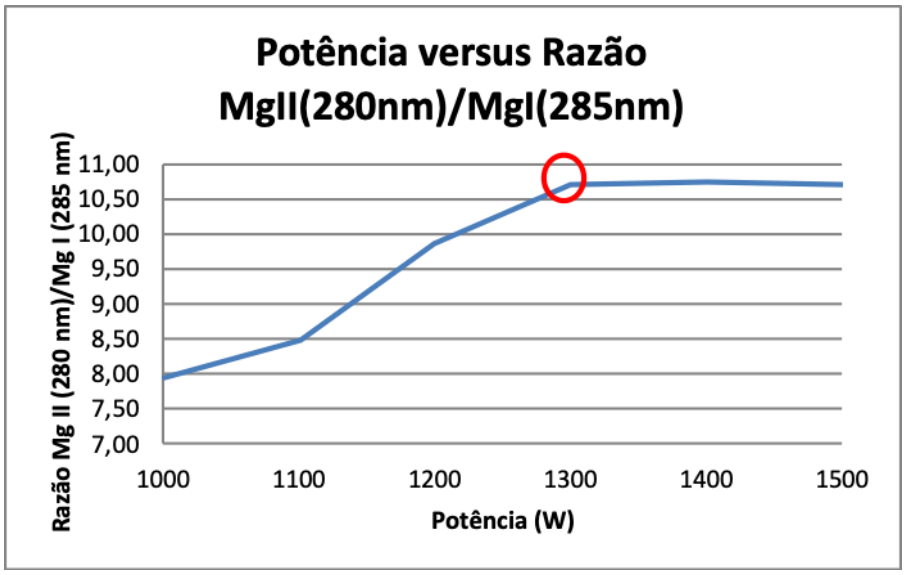

Figura 11: Resultado da otimização da potência aplicada ao gerador de rádio frequência em função da razão dos sinais de emissão provenientes das emissões das linhas de magnésio iônico e atômico (MgII/MgI).

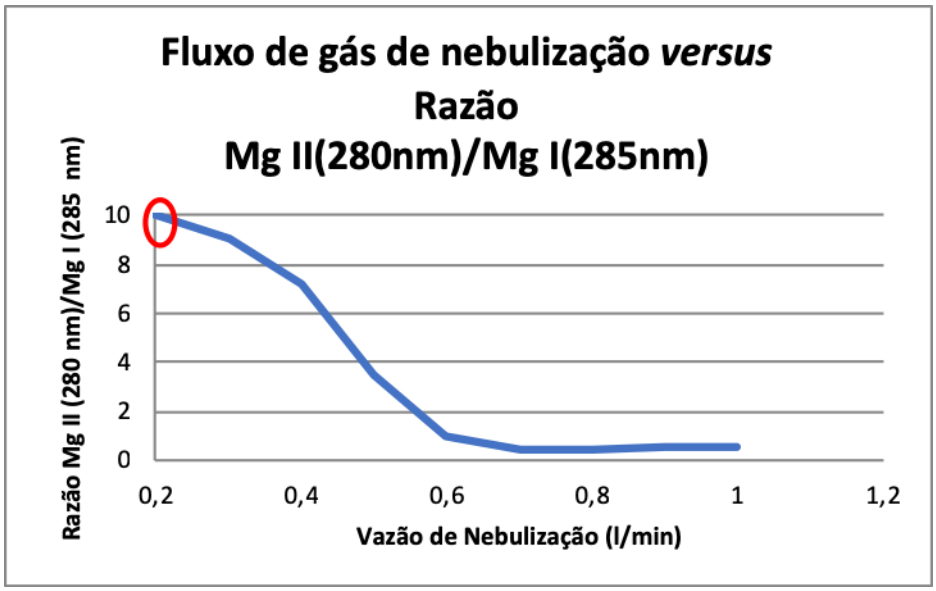

Figura 12: Resultado da otimização do fluxo de gás de nebulização em função da razão dos sinais de emissão provenientes das emissões das linhas de magnésio iônico e atômico (MgII/MgI).

A melhor vazão do gás de nebulização foi 0,2 L min^{-1}, pois está diretamente relacionada com o tempo de residência da amostra no plasma, maiores vazões mostraram decréscimo devido ao comprometimento nos processos de atomização/ionização/emissão.

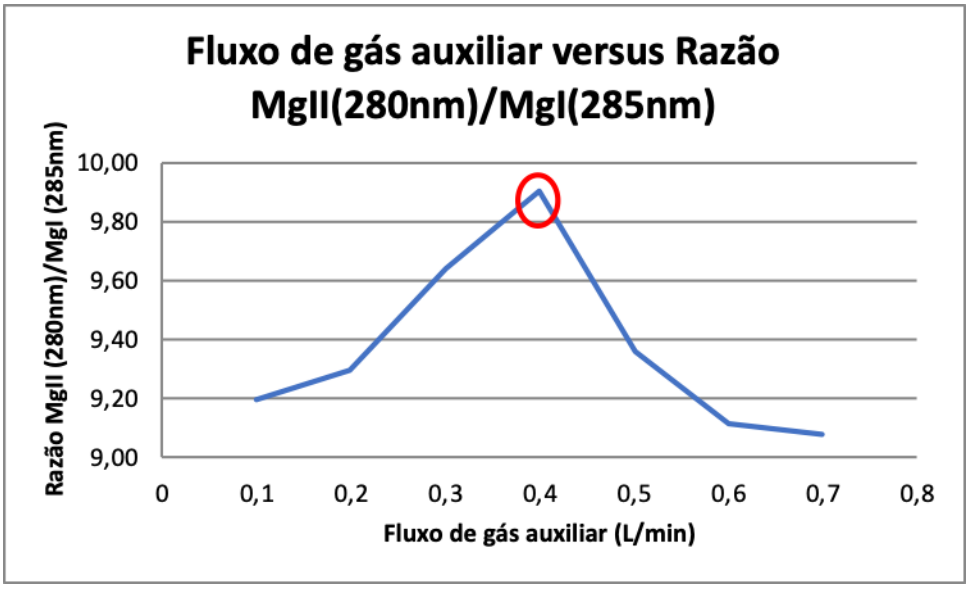

Figura 13: Resultado da otimização do gás auxiliar em função da razão dos sinais de emissão provenientes das emissões das linhas de magnésio iônico e atômico (MgII/MgI).

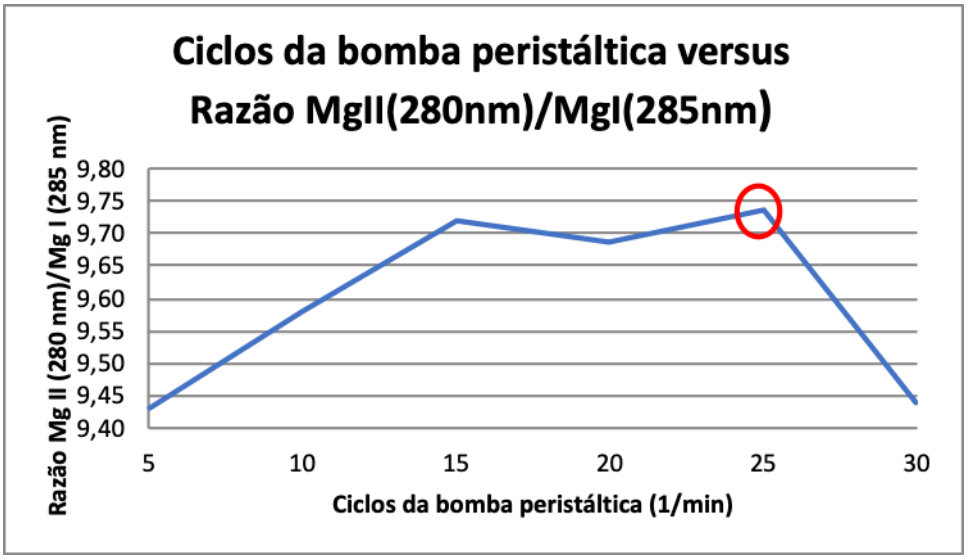

Figura 14: Resultado da otimização do fluxo de solução durante a introdução de amostra em função da razão dos sinais de emissão provenientes das emissões das linhas de magnésio iônico e atômico (MgII/MgI).

O gás auxiliar é responsável pela eficiente transferência de calor até a região da amostra no plasma, de forma que há uma região em que o fluxo do argônio auxiliar ajuda nesses processos, conforme mostrado na Figura 13.

A rotação da bomba peristáltica influencia diretamente na nebulização da amostra. Desta forma, pequenas vazões, regulada pela baixa rotação da bomba peristáltica, faz com que pouca amostra chegue ao plasma, por outro lado, altas vazões, regulada pela elevada rotação da bomba peristáltica pode prejudicar a nebulização, com formação de grandes gotículas, prejudicando o transporte. Por isso, há uma condição de compromisso que deve ser respeitada, conforme mostrado na Figura 14.

Após as otimizações, determinaram-se as condições ótimas de operação e estas condições foram adotadas nas etapas subsequentes dos experimentos, conforme abaixo:

- Potência do gerador de rádio frequência: 1300W (MgII/MgI = 10,7);
- Fluxo de gás auxiliar: 0,4 L min^{-1} (MgII/MgI = 9,9);
- Fluxo do gás de nebulização: 0,2 L min^{-1} (MgII/MgI = 10,0);
- Fluxo de introdução da amostra: 0,8 mL min^{-1} (MgII/MgI = 9,7).

Além desses parâmetros instrumentais foram avaliadas outras figuras de mérito do ICP OES, conforme recomendado por Mermet e Poussel, 1995. Nesse caso, forma avaliados os parâmetros como resolução, repetibilidade do sistema de introdução de amostra e estabilidade do plasma (curto e longos períodos). Como parâmetro de avaliação, foram medidas as intensidades de emissão em diferentes linhas analíticas.

Para a avaliação da resolução do ICP OES, avalia-se a largura de meia altura do pico de Ba(II) 230,42 nm (solução contendo 1,0 mg Ba L^{-1}). A Figura **Figura 15** mostra o perfil de sinal de emissão de Ba.

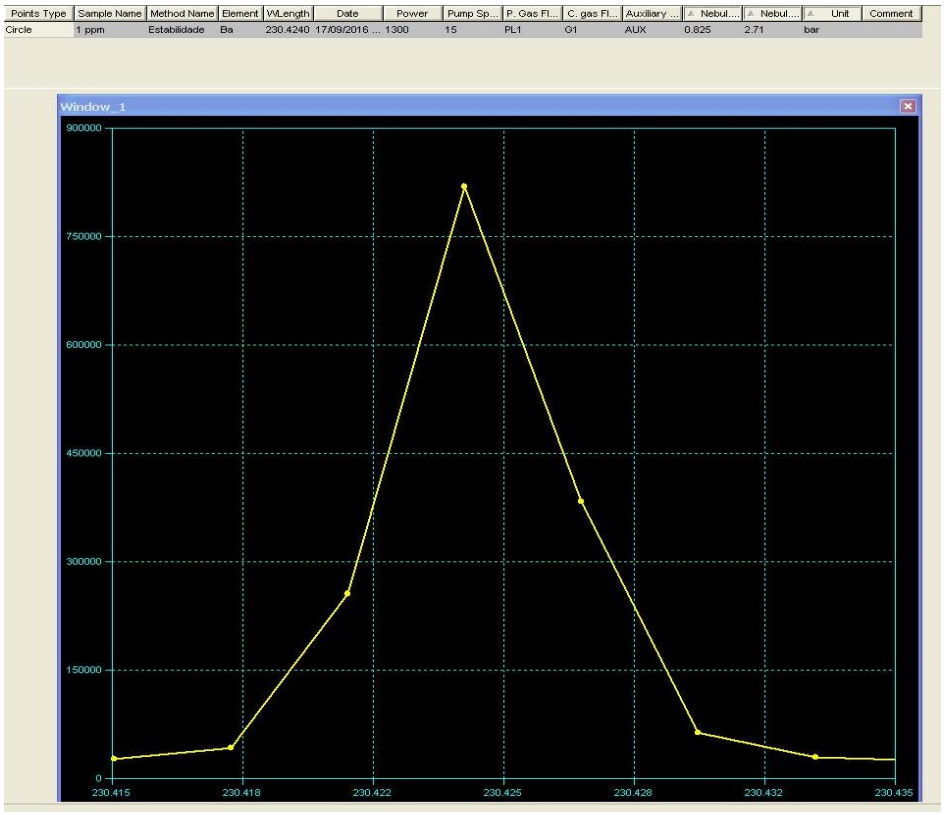

Figura 15: Avaliação de resolução do ICP OES a partir da emissão em Ba(II) 230,42 nm

Observa-se que a largura da meia altura deste sinal de emissão tem aproximadamente 5 pm.

A repetibilidade do sistema de introdução de amostra é determinada pelo coeficiente de variação (CV) do sinal de emissão em 12 medidas sucessivas, na linha de emissão atômica do Mg (I) 285,21 nm com uma solução contendo 1,0 mg Mg L^{-1}.

A Tabela 4 mostra os sinais de intensidade do Mg(I) obtida para cada medida, a média encontrada, o desvio padrão e o coeficiente de variação. Segundo Mermet e Proust 1995, coeficientes de variação da ordem de 2% são indicadores de que o sistema de introdução de amostra está operando em condições ótimas de operação.

Tabela 4: Estudo da repetibilidade do sistema de introdução de amostra

Medida Mg(I) 285,21 nm	Intensidade Relativa
1	3456039
2	3454045
3	3462710
4	3387121
5	3451712
6	3438378
7	3422532
8	3473337
9	3368562
10	3358077
11	3348645
12	3428107
Média	3420772
Desvio Padrão	43888
CV (%)	**1,28**

A estabilidade em curto e longo período pode ser verificada por meio do monitoramento de três linhas de emissão diferentes elementos: Ar(I) 404,44nm; Ba(II) 455,40 nm e Zn(II) 206,19 nm e o parâmetro de avaliação é o coeficiente de variação entre as medidas realizadas nos tempos determinados. Em cada tempo, é feito uma leitura em triplicata da solução contendo 1,0 mg Ba L^{-1} e 1,0 mg Zn L^{-1}. A Figura 16 mostra o comportamento do sinal desses comprimentos de onda e é destacado qual é o tempo definido para estabilidade em curto e longo período.

Avaliando-se os resultados dos coeficientes de variação obtidos e comparando-os com valores ótimos considerados na literatura (Mermet e Poussel, 1995), adotou-se o tempo de 30 minutos como sendo o tempo necessário para considerar as condições do plasma ótimas para iniciar as medidas e 300 minutos como o tempo em que as condições de estabilidade do

plasma se mantém, acima do qual seria necessário um recalibração do equipamento para garantir bons resultados.

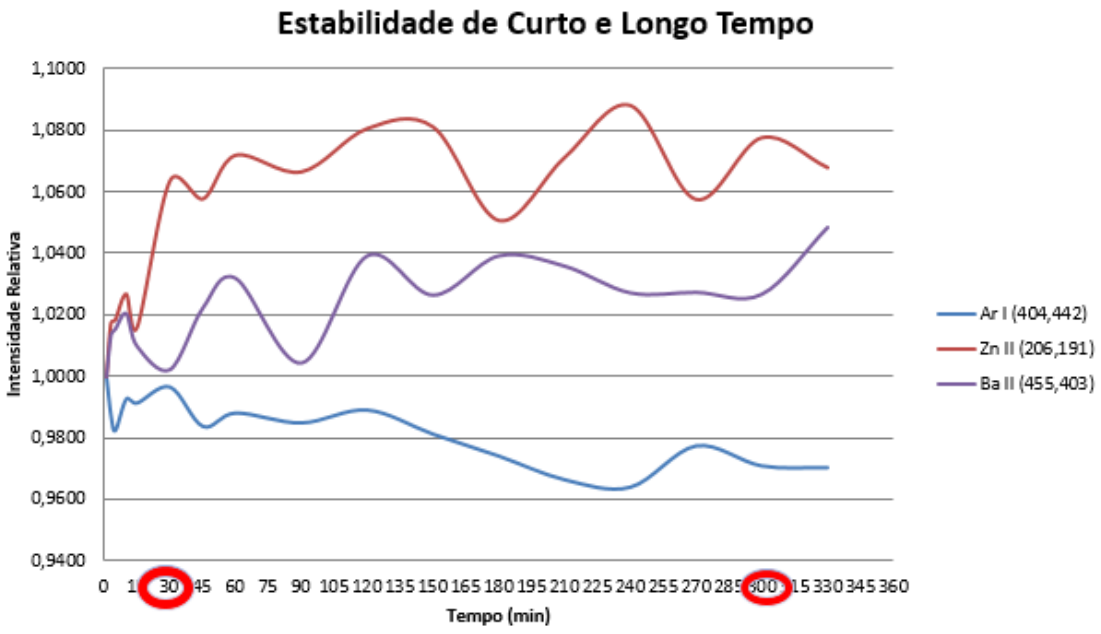

Figura 16: Resultado das intensidades relativas dos sinais de emissão para Ar(I), Ba(II) e Zn(II) em função do tempo com o intuito de avaliar estabilidade em curto e longo prazo.

De forma geral, este estudo permite considerar que as análises devem ser iniciadas 30 minutos após o plasma ser gerado e o equipamento responderá da mesma forma durante o período de até 300 minutos após. Após este tempo, possivelmente haverá variações maiores de sinais de emissão. Na prática, 300 minutos é um bom tempo imaginando que o ICP OES manterá sua condição de estabilidade pelo período de 5 horas.

A Tabela 5 apresenta os resultados das figuras de mérito avaliadas e os resultados obtidos.

Tabela 5: Parâmetros de mérito do ICP OES utilizado nesses experimentos

Figura de Mérito	**Linha Espectral**	**Parâmetro avaliado**	**Resultado**
Resolução	Ba (II) 230,42 nm	Perfil do pico (largura na meia altura em pm)	5 pm
Repetibilidade do sistema de introdução de amostras	Mg (I) 285,21 nm	RSD do sinal de emissão (n = 12)	1,28%
Estabilidade em longo período (300 min / 5 h)	Ar (I) 404,44 nm Ba (II) 455,40 nm Zn (II) 206,19 nm	RSD dos sinais de emissão (n=17)	2,31%
Estabilidade em curto período	Ar (I) 404,44 nm Ba (II) 455,40 nm Zn (II) 206,19 nm	Tempo decorrido para RSD < 2%	30 min

Todos os parâmetros avaliados estão próximos com o que se considera ótimo na literatura (resolução – largura do pico de Ba (II) 230,43 menor ou igual a 5 pm; repetibilidade – RSD do sinal de emissão da linha Mg (I) 285,21 nm menor ou igual a 2,0 %; estabilidade em longo período – RSD menor ou igual a

1%; estabilidade em curto período – 30 minutos para RSD menor ou igual a 2%) (Mermet e Poussel, 1995).

4.3. Análise Mineralógica do CRM GRE-03

Foi feito uma análise por Difratometria de Raios X (DRX) do material de referência GRE-03 com o objetivo de determinar sua composição mineralógica. A Figura **Figura 17** mostra o difratograma obtido através da análise mineralógica do CRM GRE-03 e evidencia-se a presença considerável de minerais portadores de ferro (cerca de 30% da composição mineral).

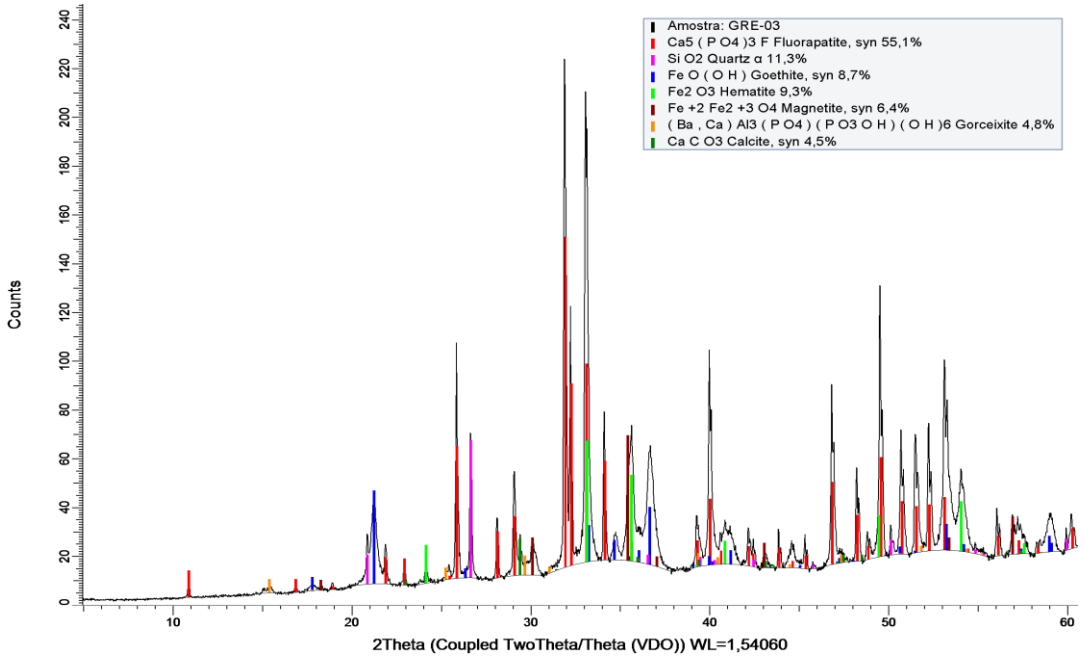

Figura 17: Difratograma da análise mineralógica do CRM GRE-03

A composição mineralógica determinada mostra que trata-se de uma formação composta por minerais tipicamente associados à monazita. Esta é a composição típica de complexos alcalino carbonatíticos que são os depósitos com maior potencial de exploração em território brasileiro.

4.4. Preparo da amostra

4.4.1. Solubilização em ácido sulfúrico

A lixiviação ácida de monazitas utilizando ácido sulfúrico converte os fostatos de ETR em sultatos que são solúveis em água, conforme equação química abaixo (Kim, et al. 2012):

$$2\ ETR(PO_4)(s) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ H_3PO_4(aq) + ETR_2(SO_4)_3(aq)$$

Durante o processo de digestão em ácido sulfúrico, onde variou-se as condições de utilização de banho de ultrassom ao invés da chapa de aquecimento, variação de massa de amostra utilizada, a concentração de ácido sulfúrico utilizado e tempo de sonicação, o resíduo sólido insolúvel neste ácido foi separado, lavado com água deionizada, seco em estufa à 105ºC por 1 hora e analisado em FRX através de uma varredura semi-quantitativa para avaliar a possível presença de ETR que não se solubilizou. Se fosse constatado que não havia mais ETR detectada pela FRX, este método de preparo de amostras seria levado adiante para este projeto.

Os resultados obtidos pela FRX indicaram sempre a presença de ETR em quantidades apreciáveis em todas as condições de otimização testadas, como mostra o espectrograma da Figura **Figura 18**.

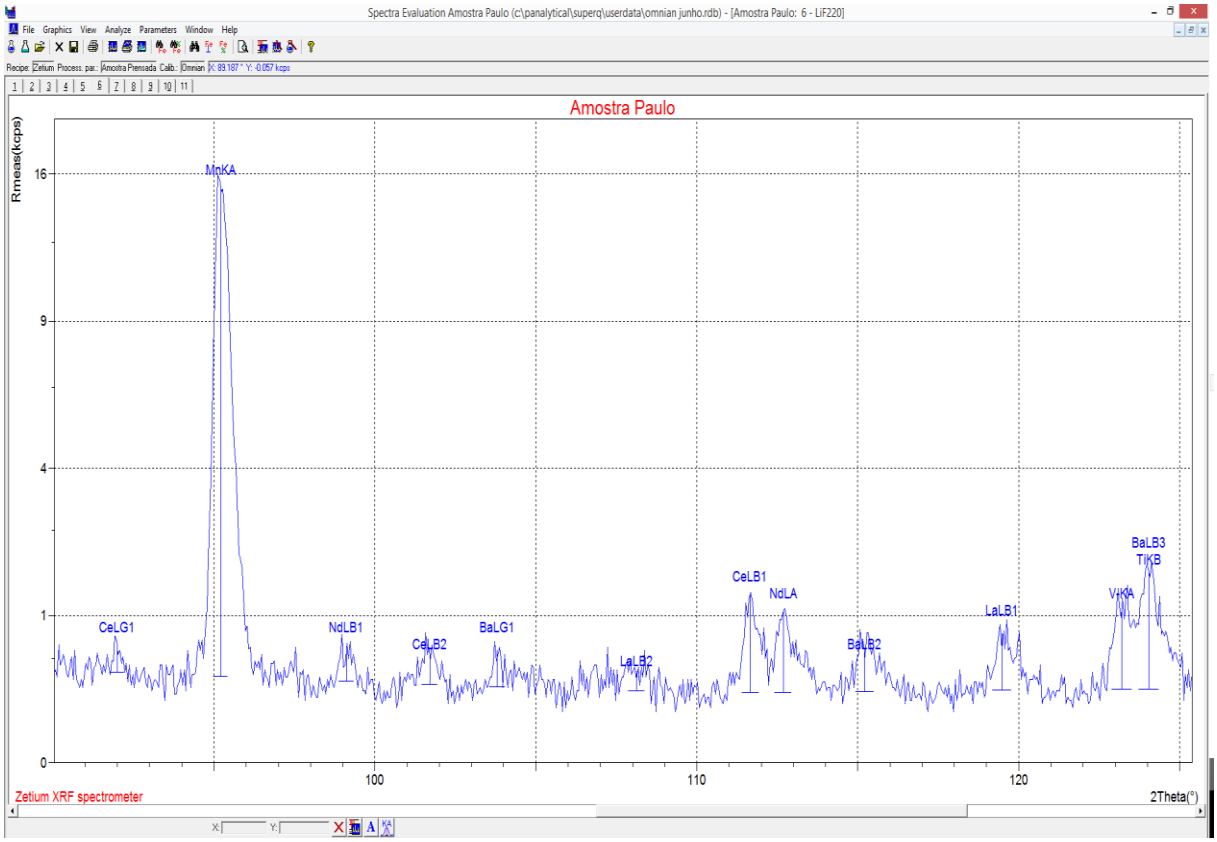

Figura 18: Espectrograma gerado por FRX da amostra insolúvel após lixiviação com H_2SO_4

A Figura 18 refere-se ao resíduo sólido do tratamento da menor massa possível (0,1 grama) em banho de ultrassom por 20 minutos e ácido sulfúrico 6M. Como em todas as condições avaliadas verificou-se a presença de ETR remanescente no sólido, este método de preparo não foi mais utilizado e procurou-se alternativas para a solubilização adequada das ETR desta amostra. É importante considerar que no laboratório em que o projeto foi desenvolvido, Laboratório de Caracterização Tecnológica (LTC), da Escola Politécnica-USP, não havia fornos de micro-ondas, por isso, buscou-se alternativas que não considerassem esse instrumento no preparo de amostras.

4.4.2. Solubilização em fusão alcalina com $LiBO_2$

A fusão com metaborato de lítio é uma alternativa à digestão ácida direta. Este material se funde à 849ºC e torna-se um líquido corrosivo capaz de romper as ligações químicas de muitos minerais, gerando boratos de ETR. Quando o bolo fundido se resfria, este gera uma pérola vítrea homogênea solúvel em ácidos diluídos (Matias T B, 2007)

Como descrito, no preparo de amostra por esse procedimento, 0,5 grama de amostra foi pesada juntamente com 3,0 grama de metaborato de lítio e fundido em forno mufla à 950ºC por 20 minutos. O produto deste processo foi uma pérola homogênea e a etapa seguinte envolveu a tentativa de dissolução do material em HNO_3 5% (v v^{-1}), para posterior determinação por ICP OES.

No entanto, nesta condição, após o resfriamento do material fundido, mesmo adicionando-se solução de HNO_3 10% (v v-1) e aquecimento em chapa, o tempo decorrido para que o material fosse completamente solubilizado chegou a 12 horas, inviabilizando o método. Na tentativa de reduzir o tempo para solubilização total do bolo fundente, foi feita a substituição do aquecimento por chapa pelo banho de ultrassom. Nessa condição, o tempo para completa solubilização do material ainda era foi grande (~6 horas), tornando o método ainda inviavel.

Desta forma, buscou-se uma alternativa para acelerar o processo de dissolução que foi a moagem em moinho de discos oscilantes por 5 segundos para diminuir a granulometria do material e, assim, aumentar a superfície de contato do vidro fundido com o HNO_3. O que se observou foi que quando da adição do HNO_3 5% (v v^{-1}) na amostra fundida e moída, quase que instantaneamente ocorreu a solubilização. Desta forma, adotou-se esta como a

rota de preparo de amostras sendo que o critério inicial de aceitação deste método de preparo era o fato de a solução ter ficado límpida após a adição do ácido nítrico.

Durante o processo de validação do método, no teste de exatidão, pode-se inferir se o método de preparo de fato funcionou adequadamente. Desta forma, as etapas do procedimento de preparo de amostra proposto estão representadas na Figura **Figura 19**.

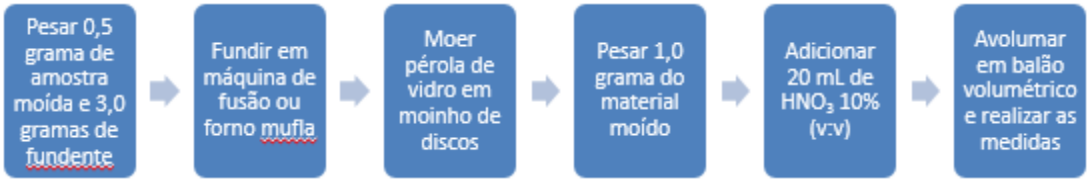

Figura 19: Etapas do procedimento de preparo de amostra por fusão com $LiBO_2$ e moagem

4.4.3. Verificação de perda por calcinação do $LiBO_2$ a 950ºC

Como se fez necessário realizar a pesagem de uma alíquota do material previamente fundido e moído, foi necessário verificar se o $LiBO_2$ tem algum grau de decomposição térmica com alteração de massa durante o processo de fusão pois, caso houvesse alguma perda, o fator de diluição entre amostra e fundente se alteraria de modo que se pesaria uma massa de amostra maior e geraria um erro sistemático, quando da realização das medidas. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos com esse estudo.

Tabela 6: Resultado do estudo para avaliar perda de massa do $LiBO_2$ durante a calcinação

Data	Replicata	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (%)	Média (%)
Dia 1	1	3,0012	3,0010	0,007	0,027
	2	2,9996	2,9998	-0,007	
	3	2,9999	2,9975	0,080	
Dia 2	1	3,0001	2,9994	0,023	0,019
	2	3,0013	3,0007	0,020	
	3	3,0016	3,0012	0,013	

Como a variação de massa observada foi mínima (<0,05%), esta diferença foi desconsiderada.

4.5. Estudo das calibrações

4.5.1. Calibração externa

Conforme descrito no item 3.4.4.1, os resultados obtidos por meio das calibrações utilizando os três conjuntos de soluções de calibração e os comprimentos de onda selecionados são mostrados na Figura **Figura 20**, onde são comparados os coeficientes angulares (sensibilidade) das curvas analíticas geradas pelos três conjuntos de soluções e da calibração com adição de padrão (Figura **21**).

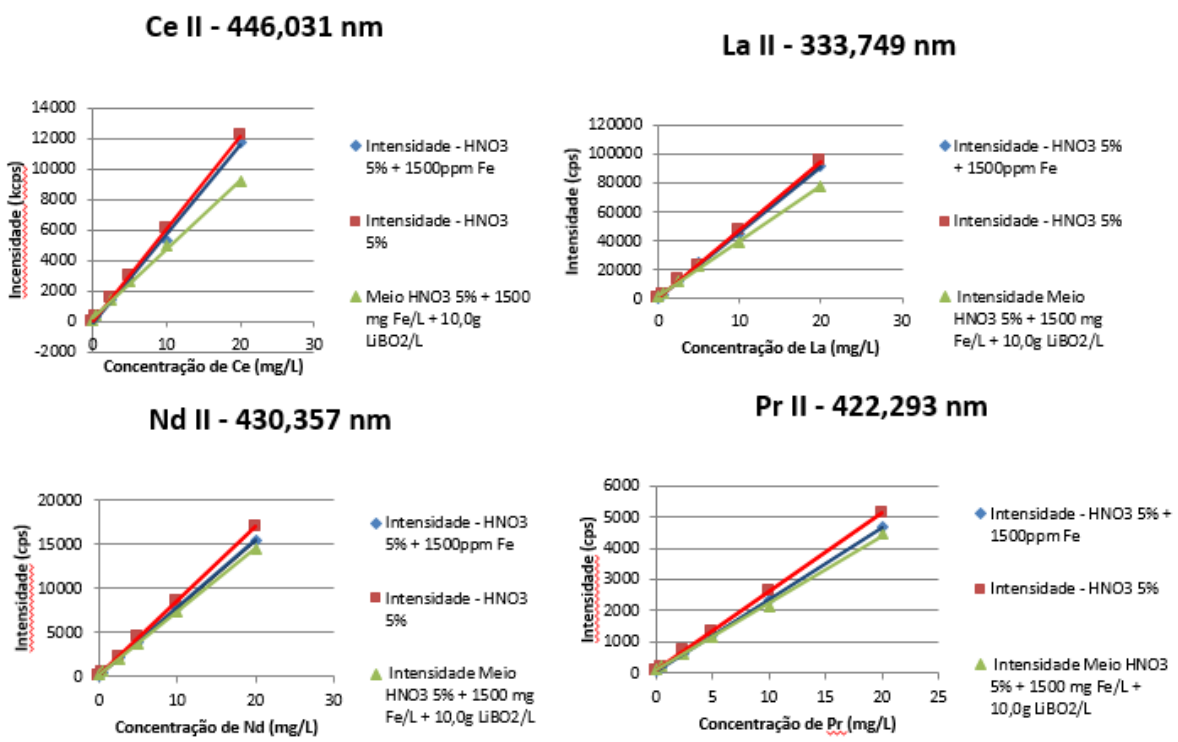

Figura 20: Comparação das curvas analíticas para Ce, La, Nd e Pr, obtidas por calibrações externas, preparados em diferentes meios: (◆) HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg L^{-1} Fe^{3+}; (■) HNO_3 5% (v v^{-1}); e (▲) HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg L^{-1} Fe^{3+} + 10 g L^{-1} $LiBO_2$.

O que se observa é que sistematicamente há menor coeficiente angular (sensibilidade) quanto maior o teor de sólidos dissolvidos nas soluções (Fe e $LiBO_2$), o que sugere ser uma interferência de transporte. Nesta condição, a medida que o teor de sólidos dissolvidos aumenta, a nebulização fica prejudicada e, desta forma, o sistema de introdução de amostra acaba sendo menos eficiente pois a quantidade de aerosol gerado no sistema nebulizador/câmara ciclônica é prejudicada.

Os resultados das equações obtidas por meio das calibrações foram comparados com os parâmetros das curvas geradas por adição de padrão, na qual usou-se soluções com concentrações fixas do CRM GRE-03 digerido e

incrementos conhecidos de Ce, La, Nd e Pr. A Figura 21 mostra a curva de calibração por adição de padrão de cada analito de interesse.

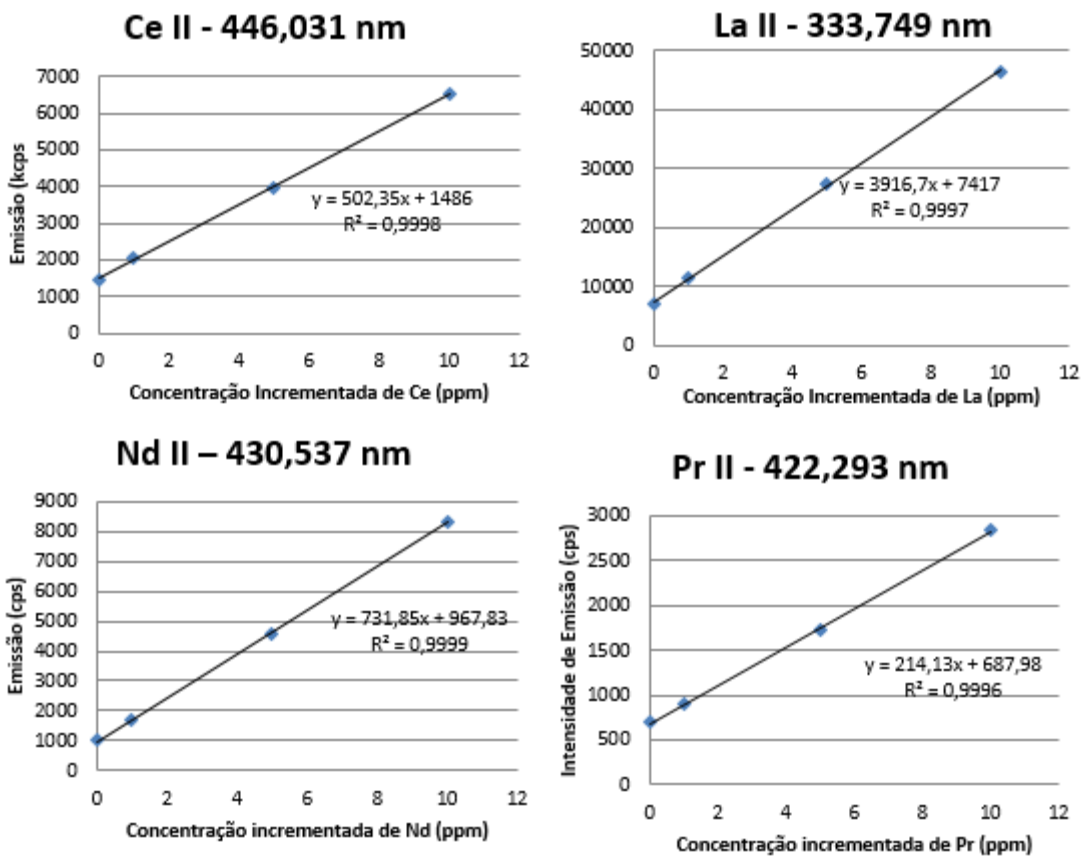

Figura 21: Curvas de calibração para Ce, La, Nd e Pr obtidas pelo método de adição de padrão

Os parâmetros comparativos entre as curvas de calibração utilizando HNO_3 5% (v v^{-1}), HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg Fe L^{-1} e HNO_3 5% (v v^{-1}) + 1500 mg Fe L^{-1} + 10,0 g $LiBO_2$ L^{-1} e as curvas com a adição de padrão estão apresentados na Tabela 7.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, verifica-se que as curvas com 10 g $LiBO_2$ L^{-1} e 1500 mg Fe L^{-1} apresentam sensibilidade (slope) muito próximo aos obtidos com as calibrações com adição de padrão, o que

também indica a interferência de transporte por conta da quantidade de sólidos dissolvidos.

Tabela 7: Parâmetros das curvas analíticas de calibração obtidas nas diferentes condições

Condições de calibração para Ce	**Slope (L mg^{-1})**	**R^2**	**Condições de calibração para La**	**Slope (L mg^{-1})**	**R^2**
HNO_3 5% v v^{-1}	607	0,9999	HNO_3 5% v v^{-1}	4741	0,9996
HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L	580	0,9987	HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L	4551	0,9996
HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L + 10 g $LiBO_2$/L	452	0,9993	HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L + 10 g $LiBO_2$/L	3807	0,9995
Adição de Padrão	**502**	**0,9998**	**Adição de Padrão**	**3917**	**0,9997**
Condições de calibração para Nd	**Slope (L mg^{-1})**	**R^2**	**Condições de calibração para Pr**	**Slope (L mg^{-1})**	**R^2**
HNO_3 5% v v^{-1}	884	0,9999	HNO_3 5% v v^{-1}	253	0,9999
HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L	769	0,9999	HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L	230	0,9999
HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L + 10 g $LiBO_2$/L	719	0,9999	HNO_3 5% v v^{-1} + 1500 mg Fe/L + 10 g $LiBO_2$/L	215	0,9992
Adição de Padrão	**731**	**0,9978**	**Adição de Padrão**	**214**	**0,9996**

4.6. Validação do método

4.6.1. Seletividade

A seletividade do método está relacionada à capacidade de detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz. Os perfis

de sinais de emissão apresentados nas Figuras de 4 a 10 mostram que os comprimentos de onda selecionados para o ICP OES foram os que apresentassem menor possibilidade de interferências espectrais. Além disso, os ajustes buscando a melhor robustez do plasma fez com que as determinações pudessem ser feitas em condições não interferências de transporte e químicas. Para demonstrar a seletividade do método proposto, comparou-se os resultados de amostras contendo monazitas, digeridas seguindo o procedimento proposto (fusão com $LiBO_2$ + moagem e dissolução dom HNO_3 5% v v^{-1}) e analisadas por ICP OES com os resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X, conforme mostrado na Figura **Figura 22**.

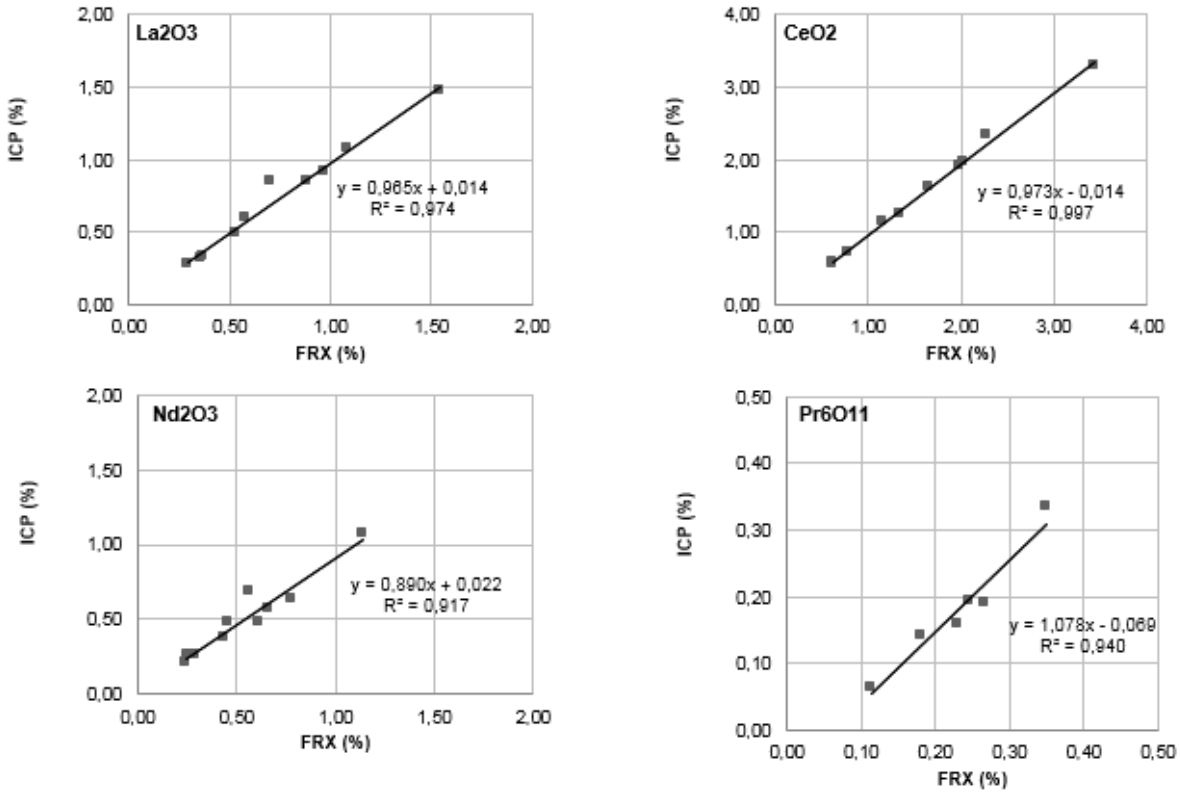

Figura 22: Correlações entre resultados de FRX e ICP OES em amostras com diferentes teores de ETR

Os coeficientes de correlação (0,917 para Nd a 0,997 para Ce) indicam que os resultados obtidos pelos dois métodos são muito equivalentes para diferentes teores de Ce, La, Nd e Pr, o que é uma evidência favorável e indicativo a ótima seletividade pelo método proposto.

A Tabela 8 apresenta os resultados utilizados na comparação entre técnicas realizadas

Tabela 8: Comparação de resultados obtidos entre FRX e ICP OES

Identificação das Amostras	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	C1	D1	D2
CeO_2 ICP OES (ppm)	11408	16086	5645	19513	12444	5816	7167	23223	19113	32810
CeO_2 FRX (%)	1.16	1.66	0.61	2.02	1.35	0.61	0.78	2.28	1.98	3.45
La_2O_3 ICP OES (ppm)	5960	8558	3187	10686	4938	2785	3372	9178	8530	14684
La_2O_3 FRX (%)	0.58	0.70	0.36	1.08	0.54	0.29	0.37	0.97	0.88	1.54
Nd_2O_3 ICP OES (ppm)	3786	5699	2660	6835	4858	2155	2641	4751	6348	10766
Nd_2O_3 FRX (%)	0.44	0.66	0.25	0.56	0.46	0.24	0.29	0.62	0.78	1.14
Pr_6O_{11} ICP OES (ppm)	1152	1667	646	1927	1422	667	721	1577	1912	3349
Pr_6O_{11} FRX (%)	<0.10	<0.10	0.11	0.25	0.18	<0.10	<0.10	0.23	0.27	0.35

Estes resultados e estas análises executadas fizeram parte de um desenvolvimento de uma tese de doutorado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT-USP) cuja autora foi Juliana Lívi Antoniassi, 2017.

4.6.2. Intervalo linear de trabalho

Dentro da faixa estudada, observou-se coeficientes de correlação linear muito próximos de 1,0, o que indica que dentro da faixa proposta as calibrações geram uma resposta linear de concentração de analito em funçao da intensidade de emissão. A Tabela 9 apresenta a composição das soluções que foi utilizado para obtenção das curvas analíticas de calibração no ICP OES.

Tabela 9: Detalhamento do preparo das soluções com matrização para a obtenção das curvas analíticas de calibração no ICP OES

Pontos da Curva*	Volume de HNO_3 (mL)	Volume da Sol. 10000 mg Fe L^{-1} (mL)	Volume da Sol. 100 mg ETR L^{-1} (mL)	Conc. final ETR (mg L^{-1})
Branco	2,5	7,5	0	0
Ponto 1	2,5	7,5	0,25	0,5
Ponto 2	2,5	7,5	1,25	2,5
Ponto 3	2,5	7,5	2,5	5,0
Ponto 4	2,5	7,5	5,0	10,0
Ponto 5	2,5	7,5	10,0	20,0

*Volume final = 50 mL

4.6.3. Precisão

4.6.3.1. Repetibilidade

Foi preparado uma solução com o CRM GRE-03 e esta mesma solução foi analisada 5 vezes seguidamente, de modo a avaliar a repetibilidade do método (desvio instrumental). Os resultados das intensidades de emissão para cada elemento de interesse estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Repetibilidade (no mesmo dia) com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03

Medida	Ce (mg kg^{-1})	La (mg kg^{-1})	Nd (mg kg^{-1})	Pr (mg kg^{-1})
1	4290	2161	1794	483
2	4343	2205	1843	481
3	4329	2240	1871	533
4	4312	2222	1838	515
5	4348	2187	1806	494
Média	4324	2203	1830	501
Desvio	23,7	30,5	30,9	19,9
CV (%)	0,55	1,38	1,69	3,97

O baixo coeficiente de variação observado nas medidas indica que o método apresenta boa repetibilidade para as condições estipuladas. Para concentrações na ordem de 0,1%, o coeficiente de variação aceitavel está na faixa de 6%, o que indica que o método é reprodutível.

4.6.3.2. Reprodutibilidade

Para o ensaio de reprodutibilidade, o preparo de amostras foi repetido 5 vezes em dias diferentes e foi realizada uma medida de cada solução no mesmo dia do preparo. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Reprodutibilidade (análises em diferentes dias) com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03

Dia	Ce (mg kg^{-1})	La (mg kg^{-1})	Nd (mg kg^{-1})	Pr (mg kg^{-1})
1	4416	2301	1880	481
2	4343	2200	1840	440
3	4132	2198	1801	436
4	4326	2256	1838	450
5	4300	2190	1821	468
Média	4303	2229	1836	455
Desvio	94,0	43,0	26,1	17,1
CV (%)	2,18	1,93	1,42	3,75

Assim como no teste de repetibilidade, todos os coeficientes de variação obtidos são menores do que 6%, indicando que o procedimento tem boa reprodutibilidade.

4.6.3.4. Exatidão

A exatidão compara o valor obtido entre a média de diferentes réplicas preparadas e o valor verdadeiro, fornecido pelo certificado do CRM GRE-03. Os resultados do teste de exatidão com o material de referência certificado GRE-03 estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Exatidão com base nos sinais de emissão obtidos com solução do material de referência certificado GRE-03

Prova	Ce (%)	La (%)	Nd (%)	Pr (%)
1	0,440	0,234	0,189	0,046
2	0,437	0,218	0,196	0,044
3	0,416	0,230	0,200	0,048
4	0,424	0,229	0,185	0,052
5	0,444	0,220	0,188	0,054
Média (%)	**0,432**	**0,226**	**0,192**	**0,049**
Desvio Padrão (n-1)	**0,011**	**0,006**	**0,006**	**0,004**
Valor Real (%)	**0,435**	**0,222**	**0,183**	**0,050**
Intervalo de Confiança (%)	**0,014**	**0,009**	**0,008**	**0,005**
Erro relativo (%)	**-0,64**	**1,89**	**4,70**	**-2,40**

Os resultados obtidos indicam que há uma diferença mínima entre os teores reais e os teores experimentais e que o intervalo de confiança indica tambéma boa reprodutibilidade do método desenvolvido.

Para a determinação do intervalo de confiança, foi aplicado o teste T de Student para 95% de confiança.

4.6.3.4. Limite de Detecção e Quantificação

Efetuou-se o preparo de 10 brancos analíticos, contendo HNO_3 5%(vv^{-1}) + 1500 mg L^{-1} Fe^{3+} + 10 g L^{-1} $LiBO_2$, nas melhores condições de medidas adotadas no ICP OES. Após as medidas de cada analito foram estimados os limites de detecção e quantificação conforme as equações 11 e 12, descritas no item 3.4.5.5. A Tabela 13 mostra os resultados encontrados.

Tabela 13: Limites de detecção e de quantificação estimados para o método

Prova	Ce (mg L^{-1})	La (mg L^{-1})	Nd (mg L^{-1})	Pr (mg L^{-1})
Branco 1	0,06	0,03	0,21	-0,21
Branco 2	0,05	0,05	0,20	0,02
Branco 3	0,03	0,04	0,14	-0,39
Branco 4	0,05	0,02	0,20	0,02
Branco 5	0,04	0,05	0,17	0,22
Branco 6	-0,01	0,04	0,14	-0,54
Branco 7	0,03	0,03	0,22	-0,69
Branco 8	0,04	0,04	0,12	-0,26
Branco 9	0,01	0,03	0,21	-0,21
Branco 10	0,02	0,03	0,27	0,07
Desvio Padrão (n-1)	0,02	0,01	0,05	0,29
LD	0,06	0,03	0,14	0,87
LQ	0,20	0,10	0,46	2,89

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a determinação de Ce, La, Nd e Pr em material geológico pelo método proposto gerou resultados exatos e confiáveis (95% de probabilidade). O método de preparo de amostras mais adequado foi o de fusão combinado com moagem do bolo fundente. Os resultados mostraram que há interferência de transporte durante a introdução da amostra devida a alta quantidade de sólidos dissolvidos, gerados durante a fusão com metaborato de lítio e devido à presença de grande quantidade de ferro na amostra. Deste modo, se faz necessário o uso de curvas de calibração com compatibilização de matriz de modo a minimizar esta interferência.

A otimização da potência do gerador de rádio frequência, do fluxo de gás (argônio) da amostra, gás auxiliar, gás de nebulização e frequência da bomba peristáltica durante o ajuste instrumental foi determinante importante para garantir a condição ótima do instrumento analítico durante a análise. O diagnóstico das figuras de mérito instrumentais como resolução, repetibilidade, estabilidade de curto e longo prazo também foram importantes para garantir o bom funcionamento do equipamento e minimização de interferências espectrais e químicas.

O método apresenta bons resultados de seletividade pois além da análise do material de referência certificado GRE-03, foram analisadas outras amostras contendo ETR por FRX e pelo método proposto por ICP OES com coeficientes de correlação entre os resultados (R2) maiores do que 0,9. A repetibilidade, reprodutibilidade e exatidão avaliadas indicam que o método funciona de maneira confiável e que, desta forma, o método pode ser considerado validado.

REFERÊNCIAS

ASIM M, et al. Development of methodologies for the analysis of uranium ores by k(0)-instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry , Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311, p.1963-1969, 2017.

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

ANTONIASSI, JN, Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil, POLI-USP, 2017.

BAHRAMIFAR N, et al., On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) pior to simultaneus determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), Analytica Chimica Acta, 540 (2005) 325-332.

BECKER JS. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications, John Wiley, 2007.

BENTLIN FRS et al., Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES, Journal of the Brazilian Chemical Society, 21(2010) 627-634.

BIGUM M et al., Environmental impacts and resource losses of incinerating misplaced household special wastes (WEEE, batteries, ink cartridges and cables, Resources, Conservation and Recycling 122 (2017) 251–260.

BORAI E.H., M.A. Eid, H.F. Aly, Determination of REEs distribution in monazite and xenotime minerals by ion chromatography and ICP-AES Anal Bioanal Chem, 371, p 537-541, 2001.

BRITO N.M et al, Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão, Pesticidas: R. Etoxicol. E Meio Ambiente, 2003.

BUTLER OT, et al, Atomic spectrometry update - a review of advances in environmental analysis, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33, p.8-56, 2018.

CAO V. D., SUCGANG R., TRAN T. Q., VAN HO D. SHIRAI N., EBIHARA M. , Measurements of Rare Earth Element and Other Element Mass Fractions in Environmental Reference Materials (NIST SRM 1646a, NIST SRM 1400, IAEA-395 and IAEA-450) by INAA, ICP-AES and ICP-MS, Geostandards and Geoanalytical Research, 41, 303-315, 2017, 41.

CHEN S et al., Titanium dioxide nanutubbes as solid-phase extraction adsorbent from on-line preconcnetration and determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, Microchemical Journal, 110 (2013) 89-93.

COOK N, et al, Trace Element Analysis of Minerals in Magmatic-Hydrothermal Ores by Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry: Approaches and Opportunities, Minerals, 6, 4, 2016.

CORNELL, D. H. et al Rare earths from supernova to superconductor Pure and Applied Chemistry, n. 65, p. 2453-2464, 1993.

DRUZIAN GT et al, Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31 (2016) 1185-1191.

DWIVEDI, Y.; et al. Advances in Rare Earth Spectroscopy and Applications Journal of Nanoscience and Nanotechnology, n. 14, p. 1578-1596, 2014.

EPA-600/R-12/572, Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati. 2012.

EXTAVOUR, M., Rare Earth Elements: High Demand, Uncertain Supply Optics and Photonics News, n. 22, p. 40-46, 2011.

FISHER A et al. Direct Determination of Rare Earth Elements at the Subpicogram per Gram Level in Antarctic Ice by ICP-SFMS Using a Desolvation System, Analytica Chimica Acta, 935 (2016) 1-29.

FISHER A, et al, Determination of rare earth elements in natural water samples - A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies, Analytica Chimica Acta, 935, p.1-29, 2016.

FORMOSO et al - Recursos Minerais no Brasil - problemas e desafios, 2016

GRAMMATIKOPOULOS T. Et al., Application of Quantitative Automated Mineralogy in REE in Exploration and Metallurgy, International Applied Geochemistry Symposium, 2015.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N., Extractive Metallurgy of Rare Earths, 2. Ed, 2015.

http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=84231. (Acesso 01/2019)

http://www.zjmineracao.com.br/noticia (Acesso 18/06/2017)

http://www.webmineral.com (Acesso 01/2019)

KRUG, F.J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. 2016.

LIMA, P. C. R. Terras raras: elementos estratégicos para o Brasil. Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos, Brasília, 2012.

LOUREIRO F.E.L., 2013 - Cetem - O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras

LUZ A. B., LINS F.F., Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações. Parte 2, CETEM, 2005.

MATIAS TB, Análise Química de Materiais Cerâmicos: Digestão por Fusão e Medidas por ICP OES com Configuração Radial, Tese de Doutorado, UFSCAR, 2007.

MERMET, J. M.; POUSSEL, E. ICP Emission Spectrometers 1995 Analytical Figures of Merit. Applied Spectroscopy, v. 49, n. 10, p. A12-A18, 1995.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M.A.; SILVA, E.G.P.; SANTOS, A.M. P.; ROMÃO, A.M.S, NETO, J.H.S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Microchemical Journal, 128 (2016) 331-346.

ORTIZ C. E. A.; Rare earth elements in the international economic scenario Revista Escola de Minas, n. 67, p. 361-366, 2014.

RIBEIRO ML, et al; Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão, Pesticidas: R.Etoxicol. e Meio AmbienteRto.Excicootol. 13, 129-146, 2003.

ROCIO, M.A.R.; DA SILVA, M.M.; DE CARVALHO, P.S.L.; CARDOSO, J.G.R.; Terras raras: situação atual e perspectivas, BNDES Setorial 35, 369-420, 2012

SILVA, A. & BRAGA, C.– Apresentação I Seminário Brasileiro de Terras raras, 2011.

SOUSA FILHO, P. C.; Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas Química Nova, n. 37, p. 753-760, 2014.

TAKEHARA et al; Avaliação do potencial de Terras Raras no Brasil – CPRM, 2015

TASSINARI, M.M.L.; KAHN, H.- Caracterização tecnológica e desenvolvimento de processos para o minério de terras raras de Catalão I, GO. Laboratório de Caracterização Tecnológica, Escola Politécnica da USP. São Paulo, 46p. Cliente: Ultrafertil S.A. (RT: LCT-FUSP-059/006/98), 1998.

TELGMANN L., et al - Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review, Analytica Chimica Acta 764, 1-16, 2013

WOOD, R. How to validate analytical methods. Trends Anal. Chem., v. 18, p. 624-632, 1999.

ZAWISZA, B.; et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review Journal of Analytical Atomic Spectrometry, n. 26, p. 2372-2390, 2011.

.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Paulo Augusto Feldbaum

Local e data de nascimento: São Paulo, SP, 30 de maio de 1986.

EDUCAÇÃO

- **Instituto de Química da Universidade de São Paulo,**

  Bacharel em Química Ambiental, 2010.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- **Coordenador de Laboratório na Suez Water Technologies Solutions, 2017-atual**
- **Químico Pesquisador no Laboratório de Caracterização Tecnológica (Poli-USP) 2014-2017**
- **Químico Sênior na Intertek do Brasil Inspeções Ltda, BRF S.A.,**

  2012-2014
- **Analista Químico na Saint Gobain Vidro Brasil**

  2008-2012

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- **Congresso IUPAC Sâo Paulo 2017**

  Apresentação de Folder: Análise de Terras Raras em Material Geológico por ICP OES