

# **Caracterização química do depósito da mina de Pitinga para apoio ao processamento e extração dos elementos terras-raras**

## **Chemical characterization of the Pitinga mine ore, to support the processing and extraction of rare-earth elements**

**Lucas Barros Maia**

Bolsista PCI, Químico.

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico, D. Sc.

### **Resumo**

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa de elementos em diferentes amostras, devido à sua capacidade multielementar sobre uma ampla faixa de concentrações e alta tolerância a sólidos dissolvidos na solução analisada. Entretanto, interferências espectrais e não espectrais podem ocorrer. As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de qualquer espécie molecular, atômica ou iônica com o analito e variam com as diferentes matrizes das amostras. Portanto, ao selecionar as linhas analíticas de emissão, deve-se levar em consideração suas sensibilidades, respectivos potenciais de ionização e possíveis interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral que possam existir nas proximidades das linhas analíticas. As interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral de inúmeros elementos já foram catalogadas e se encontram à disposição do operador. Entretanto, o número de interferências é muito extenso e a seleção das linhas de emissão é demorada. Um software para agilizar a seleção das linhas de emissão livres de interferências espectrais seria de grande ajuda ao operador. Nesse trabalho o banco de dados de linhas espectrais do NIST foi modificado para facilitar a escolha de linhas espectrais interferentes e sua utilização no software em desenvolvimento.

**Palavras chave:** ICP OES, Pitinga, visual basic for applications, interferência espectral, determinação de traços.

### **Abstract**

The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) is a used technique for the quantitative determination of elements in different samples, due to multielementar capacity on a wide range of concentrations and a high tolerance for dissolved solids in solution. However, spectral and non-spectral interferences can occur. Spectral interferences occur when there is a spectral overlap, in some extent, of any molecular, atomic or ionic species with the analyte lines and vary with the different sample matrices. Therefore, when selecting the analytical emission lines, one must take into account their sensitivities, their ionization potentials and possible spectral interferences from the spectral overlap that might exist in those analytical lines. Spectral interferences from the spectral overlap of numerous elements have been catalogued and are available to the operator. However, the number of interference is very extensive and the selection of the emission lines is time-consuming.

A software to expedite the selection of emission lines free of spectral interference would be of great help to the operator. In this work, the spectral lines database of NIST had been modified to facilitate the choice of spectral lines and use our software in development.

**Key words:** ICP OES, Pitinga, visual basic for applications, spectral interference, trace determination.

## 1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolve tecnologias para obtenção de elementos de interesse tecnológico a partir de minérios brasileiros. Dentre esses elementos encontram-se o ítrio, fósforo, nióbio, tântalo, estanho e tório. Uma reserva com potencial de exploração de Elementos de Terras Raras (ETR) é a mina do Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo, Amazonas. Essa mina, contém majoritariamente xenotímio (89,5%), zircão (9,3%), torita (0,7%) e outros minerais (0,5% - quartzo, cassiterita, columbita-tantalita, feldspato e magnetita) (LAPIDO-LOUREIRA, 2013) e sua viabilidade econômica ainda está sendo estudada. Essa região consiste de um complexo poliminerálico de Sn e elementos de ETR pesados, Nb-Ta e Zr-Th. Estima-se que a reserva do Pitinga possua aproximadamente 2 milhões de toneladas de xenotímio com teor de 1% de ítrio (DNPM, 2016). A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho minerado como subproduto em minas de estanho e, em menor extensão, como subproduto em depósitos de minerais pesados em areia e foi por muito tempo a principal fonte de ítrio (PIRES, 2010). O xenotímio consiste em um mineral de fosfato de ítrio que contém aproximadamente 67% m/m de óxidos de ETR, sendo que os teores de Ce, La, Pr e Nd não ultrapassam 8,4% m/m, e, portanto, é muito inferior ao encontrado na monazita e bastnaesita (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Sua principal aplicação industrial é como fonte de ETR pesados. O termo elementos das terras raras (ETR) é utilizado para um grupo de 17 elementos quimicamente semelhantes que incluem os lantanídeos, escândio e ítrio (ZHANG; ZHAO, 2016; DNPM, 2014). Os lantanídeos são o conjunto de elementos de números atômicos que variam entre 57 a 71 (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Dentre eles, apenas o promécio ( $^{147}\text{Pm}$ ) é instável e, portanto, não ocorre naturalmente em quantidades significativas. Apesar do pequeno número atômico, o ítrio apresenta propriedades semelhantes aos ETR de maior número atômico (ZHANG; ZHAO, 2016). O fósforo (P) é um metalóide, e seus minerais se apresentam abundantemente distribuídos no globo terrestre na forma de fosfatos ( $\text{PO}_4$ ). Sua principal função está na agricultura, sob forma de fertilizantes. Nióbio e Tântalo são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem, havendo mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas. O Brasil é responsável por 14% da produção mundial de Tântalo, além de possuir as maiores reservas de Nióbio e Tântalo em todo o planeta. O tântalo pode ser aplicado também em superligas na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas especiais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e às altas temperaturas, além da fabricação de carbetos para as ferramentas de alto corte, contudo este metal possui preços mais elevados, além de elevada densidade. No caso dos aços microligados, foram feitos testes com nióbio, tântalo e vanádio para a viabilidade deste na indústria de autopeças e de vagões ferroviários. O nióbio apresenta melhor vantagem em relação aos outros dois elementos,

não apenas em suas propriedades físico-químicas, mas também por ser um metal abundante no país. O estanho (Sn) é um metal maleável e o mineral mais importante desse elemento é a cassiterita (SnO<sub>2</sub>). Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e organoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, além de fabricação de latas para alimentos e bebidas, solda e outras ligas metálicas (ZAN, 2012). O tório (Th) é um metal radioativo e ocorre frequentemente em associação aos minerais portadores de terras-raras. A separação do tório, tem sido objeto de preocupação das indústrias que produzem terras-raras, em razão de questões relacionadas à gestão ambiental, mas também da pureza desses produtos, em função de sua aplicação final (RIBEIRO et al., 2016). O ICP OES é um dos equipamentos de medida mais utilizados para a determinação de ETR e outros elementos presentes em amostras geológicas. Apesar da evolução crescente no uso do ICP-MS, o ICP OES ainda é a técnica mais comumente encontrada nos laboratórios de geoquímica localizados no hemisfério sul (GUIMARÃES-SILVA, 2012). As principais vantagens do ICP OES são: capacidade de análise multielementar de mais de 70 elementos; faixa linear de quatro a seis ordens de grandeza; boa estabilidade, permitindo operações durante horas com variações inferiores a 1%, alta frequência analítica e maior tolerância a sólidos totais dissolvidos (TDS) que o ICP-MS (TOTLAND; JARVIS, 1992; TATRO; AMARASIRIWARDENA, 2008). Por outro lado, sua sensibilidade na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  muitas vezes é insuficiente para a determinação de ETR em amostras geológicas. Assim como todas as técnicas analíticas, o ICP OES também apresenta vários tipos de interferências, podendo ser classificadas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser classificadas como: sobreposição total, sobreposição parcial, interferência do sinal de fundo tipo *wing* e deslocamento do sinal de fundo ou interferência do contínuo (CARRÉ et al., 1991; JARVIS, 1992; BOSS; FREDEEN, 1997). A sobreposição total ocorre quando a grade de difração do ICP OES não possui resolução para separar duas linhas que possuem comprimentos de onda muito próximos, de modo que é impossível distinguir um pico do outro. A sobreposição parcial ocorre quando a grade de difração não possui resolução suficiente para separar duas linhas completamente ao nível da linha base, mas é possível distinguir a presença de dois picos distintos ou até mesmo de um pico com uma saliência (ombro). A interferência do sinal de fundo tipo *wing* ocorre quando uma linha de emissão próxima à do analito provoca a elevação do sinal de fundo em uma das extremidades do pico, resultando em um pico com diferentes alturas de linha base em cada lado (JARVIS, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1998). Já a interferência de deslocamento do sinal de fundo ocorre quando há um deslocamento do sinal de fundo para um patamar superior ou inferior àquele de uma amostra sem interferência. A separação do analito da matriz e sua pré-concentração têm sido muito utilizados a fim de eliminar as interferências espectrais e/ou melhorar os limites de detecção (LDs), porém esse pré tratamento requer utilização de técnicas físicas (por exemplo, métodos cromatográficos) que aumentam o custo e o tempo necessário para realização do trabalho. Por outro lado, a determinação do analito na presença de interferentes, via ICP OES, exige a seleção dos comprimentos de onda adequados, sendo geralmente realizada, para cada linha espectral de cada analito, uma varredura espectral na vizinhança do comprimento de onda estudado a fim de se identificar possíveis interferências que, quando observadas, levam ao descarte desta linha para esta matriz. Para algumas amostras, essa escolha pode ser um desafio, uma vez que há casos em que as linhas mais intensas e, por tanto, mais comumente utilizadas, possuem interferências. Nestes casos, ocorre um

significativo gasto de tempo e consumíveis do laboratório, aumentando significativamente o custo da análise. Diante do apresentado, fica evidente que desenvolvimento de um software, utilizando um banco de dados, auxiliaria na escolha dos comprimentos de onda mais adequados para essas amostras a partir das informações previamente fornecidas pelo usuário, possibilitando assim uma redução do custo por analito ao reduzir significativamente o gasto com os consumíveis do equipamento além de aumentar a produtividade.

## 2. Objetivo

### 2.1. Objetivos gerais

Determinar a concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y em amostras provenientes da Mina de Pitinga utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

### 2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver um banco de dados contendo todos elementos químicos naturais, com seus respectivos comprimentos de onda, intensidade relativa e grau de ionização. Realizar um estudo das interferências espectrais dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES em amostra de minério de xenotímio da Mina de Pitinga.
- Realizar a quantificação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra de minério de xenotímio da Mina de Pitinga.
- Desenvolver um software capaz de agilizar o estudo de interferências minimizando a utilização de consumíveis do laboratório, principalmente argônio.

## 3. Material e Métodos

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Argônio líquido (99,95%) da Linde, foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min<sup>-1</sup>; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 316,340 (Nb), 178,229 (P), 189,930 (Sn), 263,558 (Ta), 294,286 (Th) e 398,260 (Y), os quais foram selecionados previamente com base no banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) (Kramida et al., 1979) e por uma inspeção visual do perfil espectral para cada analito. A faixa de concentração da curva analítica foi: 0,25 - 2,5 mg L<sup>-1</sup> (P, Ta e Y), 1,0 a 10 mg L<sup>-1</sup> (Nb e Th) e 2,5 a 25 mg L<sup>-1</sup> (Sn) e os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram maiores que 0,999. Um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) com dispersão de comprimento de onda da Panalytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW foi utilizado como técnica independente para a determinação Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. O método de análise utilizado foi o método

*standardless* do equipamento, de acordo com o fabricante (programação OMNIAN). O método da fusão foi utilizado para o preparo da amostra analisada por ICP OES. Para tanto, aproximadamente 150 mg da amostra e 750 mg de tetraborato de lítio foram medidas em um cadinho de platina. A mistura contendo a amostra e o fundente foi aquecida em um forno mufla a 1050°C por 15 min. Após arrefecimento da amostra à temperatura ambiente, a massa fundida foi dissolvida com uma solução contendo 10 mL de ácido nítrico e 10 mL de água, utilizando uma placa elétrica de aquecimento. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro malha lenta, o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o resíduo foi lavado com água. A solução de lavagem foi recolhida no balão e o volume foi completado com água. A solução contida no balão foi analisada por ICP OES para a determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Um branco contendo somente 750 mg de tetraborato de lítio foi submetido ao mesmo procedimento de fusão, dissolução e diluição. Todas as análises foram realizadas em triplicata (n = 3). O preparo da amostra para análise por FRX foi realizada por prensagem de 2,0 g da amostra e 0,6 g de ácido bórico utilizando prensa automática da VANEON nas seguintes condições operacionais: diâmetro da pastilha = 20 mm, carga = 20 ton, tempo = 30 s. Os reagentes utilizados foram: tetraborato de lítio anidro da Claisse foi utilizado como fundente das amostras, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) P.A, pureza 65% da Alphatec, subdestilado em um destilador da Berghof, modelo Distillacid. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y de 1000 mg L<sup>-1</sup> da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermediárias multielementares de Nb, Sn, Ta, Th e Y e de P das curvas de calibração. As soluções-padrão foram diluídas adequadamente com HNO<sub>3</sub> 3% v/v. A amostra de minério proveniente da Mina de Pitinga, Amazonas, Brasil, foi analisada. Essa amostra foi cedida por um projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Projeto INCT - PATRIA”.

#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados das análises das amostras de xenotima obtidos por espectrometria de fluorescência de raios-x foram utilizados para obtenção da fração mássica dos elementos majoritários em cada amostra. Os elementos **considerados majoritários** (> 1% m/m, exceto Tório que foi considerado majoritário por ser o elemento químico com o maior número de linhas espectrais, da ordem de 16 mil linhas) foram estes: Na, K, Ca, Mg, Ti, Fe, Th, U, Al, Si, e Zr. Com esta informação, utilizou-se o programa desenvolvido para avaliar a presença de interferências espectrais destes elementos nos comprimentos de onda dos analitos de interesse. Foram analisados um total de 7 lotes, 116 amostras, 13 elementos e 42 linhas espectrais, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Comprimentos de onda utilizados para determinação da fração mássica dos analitos de interesse nas amostras de xenotima.

	Ce	Dy	Gd	La	Nb	Nd	P	Pr	Sc	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Y	Yb	Zr	
F025-F035					295.088		177.440				189.930	240.063		294.286	377.433		327.305	
					316.340		178.229					263.558		401.913	398.260			
F142-F151					295.088						189.930	240.063		294.286	377.433		327.305	
					316.340							263.558		401.913	398.260			
E093					295.088						189.930	240.063		237.783	294.286	377.433	257.139	327.926
					316.340							263.558		274.716	401.913	398.260	327.305	343.823
F268-F282					295.088		213.620				189.930	263.558			377.433		327.305	
					316.340		214.914							401.913	398.260		343.823	
F236-F267	413.765		310.050	333.749	269.706	406.109		511.038	255.237	359.260								
	446.021		342.247	379.477	295.088	410.946		525.974	335.373									
F740-F766					295.088						189.930	240.063		274.716	377.433		327.305	
					316.340							263.558		401.913	398.260		343.823	
G051-G070	413.765	353.171	335.048		295.088	406.109				359.260	189.930	240.063	321.998	237.783	377.433	369.420	327.305	
	446.021	364.541	342.247		316.340	410.946				442.434	326.233	263.558	350.917	294.286	398.260	289.138	343.823	

É importante ressaltar que os resultados são expressos considerando uma média das réplicas de leitura de uma única linha. A importância de um segundo comprimento de onda analisado é confirmar a ausência de interferências (espectrais ou não) durante a análise. Essa confirmação se dá mediante a realização do teste de Grubbs (Tabela 2 e 3) entre os resultados das réplicas instrumentais (n=3), entre as réplicas de abertura (n=9) e considerando as diferentes linhas de emissão da mesma população (n=6). As amostras que possuem resultados com apenas um comprimento de onda reportado se deve ao fato de não ter sido encontrado outro comprimento de onda livre de interferências para a realização da análise. Já as amostras que possuem mais de dois comprimentos de onda apresentados, se deve ao fato de que certos comprimentos de onda apresentaram interferência espectral em algumas das amostras avaliadas, sendo necessário a utilização de outros comprimentos para tal finalidade.

Tabela 2. Resultados antes da avaliação estatística obtida nas amostras de Xenotima.

Amostra	P (mg L <sup>-1</sup> )												n = 3		n = 5		n = 6		
	λ = 177.440 nm			λ = 178.229 nm			Teste F (Homôgeneas: 100%)			Teste T (Semelhantes: 50%)			Teste de Grubbs para uma linha		Teste de Grubbs para duas linhas				
	Resultados	Média	S	n	Resultados	Média	S	n	f calculo	f tabelado	S agrupado	T calculado	T tabelado	T tabelado	Resultado	177.440	178.229	177.440	178.229
F027	308				311				1.00	19	17.45	0.2	4.00	2.78	Semelhantes	0.89	0.59	0.92	0.73
	342	323	17	3	311	321	17	3								1.08	0.57	1.28	0.71
	320				341											0.19	1.15	0.14	1.21
F027*	295				297				3.37	19	7.86	1.2	4.00	2.78	Semelhantes	1.15	0.39	0.27	0.02
	304	301	5	3	282	293	10	3								0.55	1.14	0.83	1.82
	304				301											0.61	0.75	0.87	0.41
F027**	310				302				1.27	19	8.31	0.8	4.00	2.78	Semelhantes	0.35	0.02	0.67	0.30
	298	307	8	3	311	302	9	3								1.13	0.99	0.77	0.76
	313				293											0.78	1.01	1.09	1.45
F033	133				117				12.9	19	5.09	3.3	4.00	2.78	Discrepantes	0.27	0.27	1.00	0.84
	123	131	7	3	115	117	2	3								1.11	0.84	0.09	0.97
	137				119											0.84	1.11	1.44	0.54
F033*	131				101				3.74	19	7.40	3.6	4.00	2.78	Discrepantes	0.24	1.15	0.96	1.21
	118	128	9	3	109	107	5	3								1.10	0.53	0.04	0.61
	136				110											0.86	0.63	1.38	0.57
F033**	118				106				5.72	19	2.08	5.5	4.00	2.78	Discrepantes	1.15	0.74	1.10	1.23
	116	117	1	3	111	108	3	3								0.61	1.14	0.73	0.29
	117				107											0.54	0.40	0.74	1.06

Tabela 3. Resultados tratados estatisticamente.

P (mg L <sup>-1</sup> )											n = 3	1.153	n = 5	1.671					
Amostra	$\lambda = 177.440 \text{ nm}$			$\lambda = 178.229 \text{ nm}$			Teste F (Homogêneas: 100%)			Teste T (Semelhantes: 100%)				Teste de Grubbs para uma linha		Teste de Grubbs para duas linhas			
	Resultados	Média	S	n	Resultados	Média	S	n	f calculo	f tabelado	S <sub>agrupado</sub>	T <sub>Calculado</sub>	V <sub>tabelado</sub>	T <sub>tabelado</sub>	Resultado	177.440	178.229	177.440	178.229
F027	308				311				1040.91	161.44764	variâncias heterogêneas	0.5	1.01	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	0.88	0.32
	320	314	9	2	311	311	0	2								0.71	0.71	1.44	0.25
F027*	304	304	0	2	297				118.95	161.44764	1.75	3.1	2.00	4.30	Semelhantes	0.71	0.71	0.74	1.30
	304				301	299	2	2								0.71	0.71	0.83	0.28
F027**	310				302				1.27	19	8.31	0.8	4.00	2.78	Semelhantes	0.35	0.02	0.67	0.30
	298	307	8	3	311	302	9	3								1.13	0.99	0.77	0.76
F033	133				117				12.9	161.44764	4.97	2.0	2.00	4.30	Semelhantes	0.71	0.71	1.39	0.90
	123	128	7	2	119	118	2	2								0.71	0.71	0.03	0.52
F033*	131				109				674.92	161.44764	variâncias heterogêneas	2.4	1.01	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	1.37	0.77
	118	124	9	2	110	109	0	2								0.71	0.71	0.12	0.72
F033**	116	117	0	2	111	109	3	2	2717.02	161.44764	variâncias heterogêneas	3.7	1.00	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	0.80	0.37
	117				107											0.71	0.71	0.82	1.25

## 5. Conclusão

O programa desenvolvido foi capaz de otimizar a seleção dos comprimentos de onda e conseqüentemente reduzir o tempo e custo das análises. No entanto, ele ainda não considera as variações do comportamento dos picos de amostras e interferentes em função de suas concentrações. Para uma melhor resposta, a matemática envolvendo essa variável está sendo estudada e espera-se dar continuidade neste trabalho incorporando este aprimoramento. A COAMI também está avaliando a compra de um ICP-OES com a capacidade de realizar a leitura do espectro de 167 nm a 785 nm com uma unidade CCD, que permite a obtenção praticamente imediata do perfil da amostra, facilitando muito a escolha de linhas sem interferentes, utilizando os dados obtidos como fonte de dados, dispensando as bases de dados externas do NIST e do FRX.

## 6. Agradecimento

Agradeço ao apoio incondicional dos meus pais, Carlos e Fátima bem como a minha mulher, Evelyn. Ao meu Orientador Manuel Carneiro por todo apoio oferecido. Aos pesquisadores Maria Inês, Lilian Irene, Lilian Silva por toda ajuda na elaboração do relatório. A todos os colegas da COAMI. Ao pesquisador Ysrael Marrero pelo fornecimento do material e colaboração. Ao Cetem pela infraestrutura. Ao CNPQ pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3ª edição, **The Perkin-Elmer Corporation**, USA, 1997.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas/Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Marques Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: **DNPM**, 2016. 31 p.: il.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral/Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: **DNPM**, 2014. 141 p.

CARRÉ, M.; RODRIGUEZ, O.D.D.; MERMET, J.-M.; BRIDENNE, M.; MAROT, Y. Line selection and determination of trace amounts of elements in tungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6, n.1, p.49-55, 1991.

GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). **CENA**, 3:125-128, 1998. (Série Didática).

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

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 1ª edição, **CRC Press**, Flórida, 2005.

HF/HNO<sub>3</sub> Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of Felsic Rocks for Multi-Element Determination by ICP-MS, **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 36, n. 3, p. 271-289, 2012.

JARVIS, I.; JARVIS, K.E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, **Chemical Geology**, v.95, n.1-2, p.1-33, 1992.

LOUREIRO, F.E.L.; SANTOS, R.L.C. (Ed.) O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rev. Prof. Iran Ferreira Machado. Rio de Janeiro: **CETEM/MCTI**, 2013. 216p.

TATRO, M.E.; AMARASIRIWARDENA, D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: MEYERS, R.A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chincester: John Wiley & Sons, 2008.

TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, **Chemical Geology**, v. 95, p. 35-62, 1992.

ZHANG, J.; ZHAO, B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, 1ª ed, **Springer**, Suíça, 2.

ZHANG, W.; HU, Z.; LIU, Y.; CHEN, L.; CHEN, H.; LI, M.; ZHAO, L.; HU, S.; GAO, S. Reassessment of