

BR7801502



**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUMAS TERRAS RARAS  
EM TÓRIO E SEUS COMPOSTOS. PRÉ-CONCENTRAÇÃO  
POR CROMATOGRAFIA NO SISTEMA CELULOSE -  $\text{HNO}_3$  - ÉTER**

João de Brito

DISSERTAÇÃO E TESE - 029

JANEIRO/1977

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUMAS TERRAS RARAS  
EM TÓRIO E SEUS COMPOSTOS. PRÉ-CONCENTRAÇÃO  
POR CROMATOGRAFIA NO SISTEMA CELULOSE – HNO<sub>3</sub> – ÉTER**

João de Brito

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Química Analítica" – Orientador Dr. Alcídio Abrão.  
Apresentada e defendida em 3 de novembro de 1975,  
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

**APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1975**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Klaus Reinach - Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

### **PARTICIPANTES**

Regina Elizabeth Azevedo Beretta  
Flávia Gori

## **SUPLENTE**

Fórmula Ribeiro Pleron

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO - BRASIL

---

**NOTA:** Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

# ÍNDICE

Página

## CAPÍTULO I

I.1 – Introdução .....	1
I.2 – Objetivo .....	2
I.3 – Métodos e Técnicas Espectrográficas para a Determinação dos Lantanídeos .....	2
I.4 – Separação Química .....	6
I.4.1 – Separação de TR-Th por Extração com Solventes Orgânicos .....	6
I.4.2 – Separação de TR-Th por Troca Iônica .....	6
I.4.3 – Separação de TR-Th em Celulose .....	6
I.5 – Escolha do Método de Separação de TR-Th e Técnica para a Determinação Espectrográfica das TR .....	7

## CAPÍTULO II

ANÁLISE ESPETROQUÍMICA QUANTITATIVA .....	7
II.1 – Introdução .....	7
II.2 – Análise Quantitativa .....	7
II.3 – Padrão Interno .....	8
II.4 – Mecanismo de Excitação .....	8
II.5 – Volatilização Seletiva .....	9
II.6 – Curvas Analíticas .....	10
II.7 – Processo Fotográfico .....	10
II.8 – Reprodutibilidade dos Métodos Espectroquímicos .....	11

## CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL .....	12
III.1 – Equipamentos .....	12
III.1.1 – Espectrógrafo de Emissão .....	12
III.1.2 – Fonte de Excitação .....	12
III.1.3 – Microfotômetro .....	12
III.1.4 – Fotoprocessador .....	12
III.1.5 – Setor Logarítmico .....	12
III.2 – Reagentes .....	12
III.2.1 – Éter Etílico .....	12
III.2.2 – Mistura de Ácido Nítrico e Éter Etílico .....	13
III.2.3 – Preparação da Celulose .....	13
III.2.4 – Preparação dos Padrões Sintéticos .....	13

III.3 – Separação das TR em Nitrato de Tório. Pré-Concentração por Cromatografia em Celulose-HNO <sub>3</sub> -Éter .....	14
III.4 – Preparação da Amostra para Análise Espectrográfica .....	14
III.5 – Retenção do Tório na Celulose Ativada .....	16
III.6 – Retenção de <sup>152,154</sup> Eu em Celulose Ativada .....	16
III.7 – Descontaminação dos Elementos Lantanídicos em Nitrato de Tório por Retenção em Celulose .....	17
III.8 – Processo Espectrográfico .....	18
III.8.1 – Linhas Utilizadas .....	18
III.8.2 – Eletrodos e Dispositivos para Controlar a Atmosfera do Arco .....	19
III.8.3 – Calibração da Emulsão Fotográfica .....	21
III.8.4 – Volatilização Seletiva das Terras Raras .....	21
III.9 – Determinação Espectroquímica dos Elementos Lantanídicos em Óxido de Tório .....	28
III.9.1 – Condições Experimentais .....	28
III.9.2 – Preparação dos Eletrodos .....	29
III.9.3 – Curvas Analíticas .....	29
 <b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
IV.1 – Separação TR-Th Celulose-HNO <sub>3</sub> -Éter .....	34
IV.2 – Determinação Espectrográfica das TR .....	34
IV.3 – Precisão do Método e Limite de Detecção .....	35
IV.4 – Aplicação do Método .....	37
IV.5 – Considerações Finais .....	37
 <b>ABSTRACT .....</b>	<b>37</b>
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>38</b>

# DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ALGUMAS TERRAS RARAS EM TÓRIO E SEUS COMPOSTOS. PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA NO SISTEMA CELULOSE – HNO<sub>3</sub> – ÉTER

João de Brito

## RESUMO

Apresenta-se um método espectroquímico para a determinação de Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm e Lu em compostos de tório, alcançando-se sensibilidades de até 0,01 µg de terras raras/g de ThO<sub>2</sub>.

Separaram-se os lantanídeos por cromatografia no sistema celulose-HNO<sub>3</sub>-éter. Utilizou-se como mistura solvente 11% de ácido nítrico em éter. Fixaram-se as terras raras em celulose ativada e fez-se a eluição com HNO<sub>3</sub> 0,01 M. A retenção de <sup>152,154</sup>Eu usado como traçador foi de 99,4%. Para os demais elementos lantanídicos o grau de recuperação variou de 95 a 99%.

Realizou-se a determinação espectrográfrica aplicando-se a técnica de destilação fracionada com carreadores. Estudou-se o comportamento de volatilização dos lantanídeos em diversas concentrações de cloreto de prata utilizado como carreador. Obtiveram-se melhores resultados empregando-se 2% de AgCl sobre a matriz. Calculou-se a precisão do método em termos de coeficiente de variação, que foi aproximadamente ± 7% para a maioria dos elementos analisados.

Aplicou-se o método para a análise de terras raras em compostos de tório, preparados pela Usina Piloto de Purificação de Tório do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

## CAPÍTULO I

### 1.1 – INTRODUÇÃO

A determinação analítica das terras raras como microconstituintes é de suma importância para a tecnologia dos materiais de interesse nuclear. Neste trabalho referimo-nos às terras raras ou aos elementos lantanídicos como sendo a mistura de todos os lantanídeos mais o tório, representados por TR e seus óxidos por Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Algumas terras raras, tais como o samário, o gadolínio e o disprósio, apresentam alta secção de choque para captura de nêutrons térmicos. O elemento Gd é o que apresenta maior secção de choque, seguido do Sm, do Eu e do Dy. Considerando uma mistura natural dos elementos lantanídicos, o Gd contribui com 75% para a secção de choque, enquanto que os elementos Sm, Dy e Eu contribuem com 19, 3 e 2%, respectivamente<sup>(13)</sup>. De um modo geral, o conteúdo permissível, para as terras raras totais, em compostos de tório é de uma parte por milhão (1 µg TR/g Th).

A aplicação dos métodos analíticos clássicos para a determinação de TR em tório é difícil, principalmente, devido às semelhanças existentes nas propriedades químicas dos lantanídeos. Deve-se, então, recorrer aos métodos físico-químicos, como a espectrometria de absorção atômica, a espectrometria de massa, a análise por ativação, a espectrofluorimetria, a espectrografia de emissão e a espectrometria de raios-X fluorescentes. Em cada técnica deve-se considerar a sensibilidade para a determinação dos lantanídeos.

O método de determinação das terras raras mais comumente empregado é a espectrografia de emissão. Uma das vantagens é a boa sensibilidade da técnica. A complexidade dos espectros dos elementos lantanídicos limitou de início, a aplicação desta técnica. Somente a partir de 1952, com o aperfeiçoamento dos retículos de difração e que se iniciou a publicação de uma série de trabalhos, nos quais as terras raras eram determinadas ao nível de partes por milhão.

## 1.2 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítico capaz de determinar algumas terras raras em compostos de tório, com sensibilidade de até  $0,01 \mu\text{g TR/g ThO}_2$ .

O método proposto poderá ser usado rotineiramente para o controle de Gd, Sm, Dy, Y, Yb, Lu, Tm e Eu, em compostos de tório, tendo sido utilizado na determinação destas impurezas em compostos de tório preparados pela Usina Piloto de Purificação de Tório do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

Inicialmente, estudou-se o método de enriquecimento prévio dos lantanídios no sistema celulose- $\text{HNO}_3$ -Éter; a seguir estabeleceu-se o processo espectrográfico, utilizando-se a técnica de destilação fracionada com carreadores, dando-se preferência ao cloreto de prata.

## 1.3 – MÉTODOS E TÉCNICAS ESPECTROGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDEOS

A análise espectroquímica dos elementos lantanídicos apresenta algumas dificuldades que devem ser contornadas com o uso das diferentes técnicas disponíveis. Entre estas dificuldades podem-se destacar:

### 1º) Volatilização dos Elementos

Os óxidos dos lantanídios são refratários, apresentando pontos de ebulição elevados. Torna-se, pois, difícil a volatilização desses elementos, da cratera do eletrodo até a coluna do arco, para que sejam excitados.

### 2º) Interferência da Matriz

Elementos como tório e urânio caracterizam-se por um espectro muito complexo, onde um número muito grande de linhas contribuem, inclusive, para o aumento do fundo espectral.

### 3º) Profusão de Linhas

A maior dificuldade na determinação dos elementos lantanídicos por espectrografia de emissão é a profusão de linhas por eles emitidas. Os lantanídios apresentam esta complexidade de linhas devido, principalmente, à alta porcentagem de íons produzidos no processo de excitação. Como consequência, várias regiões de interesse analítico, são inutilizadas devido às interferências de umas linhas sobre as outras.

Considerando-se as dificuldades apresentadas acima, é possível dispor de dois esquemas para a determinação das terras raras em matriz de óxido de tório.

a) Métodos para a determinação direta das terras raras em matriz de óxido de tório.

Desde 1952, diversos trabalhos publicados<sup>(10,16,17)</sup> apresentam métodos diretos de determinação dos lantanídeos em diferentes matrizes. Estes trabalhos são baseados na técnica espectroquímica de queima total, onde tanto a matriz quanto as impurezas são volatilizadas e excitadas. Obtém-se, desta forma, um espectro complexo, de fundo relativamente intenso e com a determinação daqueles elementos, quando em baixas concentrações, quase que impossibilitada.

Mykytiuk e Col.<sup>(32)</sup> propuseram um método analítico por espectrografia de emissão para a determinação direta de pequenas quantidades de terras raras em tório. Este trabalho foi o primeiro a utilizar o processo de destilação fracionada, estabelecido por Scribner e Mullin<sup>(40)</sup>. Mesmo sendo uma técnica limitada para a destilação de impurezas voláteis em matrizes refratárias, Mykytiuk verificou a sua aplicabilidade com extraordinário sucesso para a volatilização seletiva dos elementos lantanídicos em matriz de óxido de tório, com o auxílio de um carreador apropriado. Estudaram-se vários carreadores espectroquímicos, tendo o cloreto de prata apresentado melhores resultados sobre o efeito da destilação fracionada das terras raras. O método não apresenta boa sensibilidade. Érbio é utilizado como padrão interno. A exatidão do método é satisfatória e a precisão da ordem de 3%.

Nelms e Vogel<sup>(35)</sup> estabeleceram um método para a determinação direta de disprósio, európio, gadolínio e samário, em frações de partes por milhão, em matriz de óxido de tório. O método é baseado na técnica de destilação fracionada, usando-se também o cloreto de prata como carreador. Neodímio é usado como padrão interno. Estes autores utilizaram as linhas mais sensíveis das terras raras, que sofrem normalmente a interferência dos espectros de bandas de cianogênio, devido a reação do carbono do eletrodo com o nitrogênio do ar.

Em fins de 1969, Avni e Boukobza<sup>(4)</sup> desenvolveram um processo direto para a determinação de terras raras em matrizes de urânio, zircônio e tório. Os pesquisadores estabeleceram que a região catódica seria a mais adequada para a solução deste problema. A sensibilidade e precisão do método estão longe de se comparar aos dos métodos de destilação fracionada na região anódica.

Em 1970, Deppe<sup>(14)</sup> apresentou um método para a determinação espectroquímica direta de todos os elementos lantanídicos em matriz de tório. Para estudar o efeito dos carreadores sobre a volatilização das terras raras, o autor apresentou as curvas de volatilização das TR com vários carreadores, tais como cloreto de prata, fluoreto de prata, fluoreto de cobre, cloreto de potássio e fluoreto de sódio. O autor concluiu que o cloreto de prata apresentava maiores possibilidades de uso, quando comparado com os outros carreadores experimentados. O método apresenta precisão de 10% e exatidão satisfatória.

#### **b) Métodos indiretos para a determinação de terras raras em matriz de tório, após separação prévia das TR.**

Um dos primeiros métodos de análise espectrográfica, que utiliza separação prévia, foi publicado por Lerner e Petretic<sup>(29)</sup> em 1956. Os autores apresentaram um processo de separação combinando duas extrações com solventes diferentes. A maior parte do tório é extraída com dibutoxitetraetilenoglicol (pentaéter) e o tório residual e outras impurezas são removidas, por extração, com 8-quinolinol-clorofórmio. As terras raras são coletadas por precipitação com oxalato, usando-se La como arrastador. Obtém-se uma recuperação de 90% para samário, gadolínio, disprósio e európio. A separação é realizada em quatro horas e o processo apresenta boa sensibilidade e precisão satisfatória.

Wray<sup>(46)</sup> descreve um método no qual as terras raras são separadas completamente da matriz (tório), tendo conseguido uma sensibilidade média de  $0,2 \mu\text{g TR/g Th}$ , com erro de 10%. A separação é fácil e rápida. Os lantanídeos são separados do tório por meio de extração do tório com fosfato de tri-n-butila (TBP) diluído em tetracloreto de carbono ( $\text{TBP-CCl}_4$ ) e a purificação final é feita por extração com tenoiltrifluoroacetona (TTA) diluído em benzeno. O método pode ser aplicado a uma solução de nitrato de tório livre de interferência de ânions. Apresenta resultado com boa precisão e com recuperação média de 80% para as TR.



Outra técnica muito usada para a determinação de Ce, Gd, Dy e Eu, em concentrações inferiores a  $1 \mu\text{g TR/g Th}$ , foi apresentada por Grampurohit<sup>(21)</sup>. Os óxidos das terras raras foram obtidos após separação química por extração com solventes. Lantânio foi adicionado à solução das terras raras como arrastador. Titânio foi empregado como padrão interno. O óxido foi misturado com cinco partes de grafita.

Feldman e Ellenburg<sup>(18)</sup> estabeleceram um método para analisar algumas terras raras em matriz de tório, onde os lantanídeos são separados da matriz usando-se celulose em meio de ácido nítrico e éter. As terras raras retidas são removidas com ácido nítrico diluído (0.01 molar) e purificadas por extração com TTA. A amostra em solução é evaporada na extremidade de um eletrodo de cobre. O elemento paládio é empregado como padrão interno e o zinco como tampão espectrográfico. As amostras foram excitadas em atmosfera contendo 80% de argônio e 20% de oxigênio. O método tem sido aplicado para a análise de Ce, Dy, Eu, Gd e La. A recuperação das TR é de 98%. O método apresenta excelente sensibilidade, pois partindo-se de 20 gramas de tório é possível analisar até  $0,2 \mu\text{g Ce/g Th}$ ;  $0,03 \mu\text{g Eu/g Th}$ ; e  $0,3 \mu\text{g Gd/g Th}$ .

No método apresentado por Radwan<sup>(39)</sup> a separação química das TR foi realizada em coluna de resina catiônica. O método pode ser empregado para analisar Eu, La, Y e Sm em concentrações inferiores a  $1 \mu\text{g TR/g}$  de tório. A amostra, em solução, foi evaporada sobre pó de grafita e excitada na cratera de um eletrodo de grafita por meio de um arco de corrente contínua. Para os elementos La e Y, o intervalo útil de concentração alcançado foi de  $0,25 \mu\text{g}$  a  $10 \mu\text{g TR/ml}$  da amostra dissolvida em HCl 5 M.

Uma técnica muito interessante foi apresentada por Joshi e Patel<sup>(25,26)</sup>, para a determinação de microquantidades de terras raras em matriz de óxido de tório, após separação em coluna de celulose, em meio ácido nítrico e éter. Foi utilizado como carreador espectrográfico a mistura de 25% de AgCl e 50% de pó de grafita. A excitação foi feita em atmosfera livre de nitrogênio. O elemento túlio foi usado como padrão interno. O limite de detecção foi de  $1 \mu\text{g Eu/g Th}$  para o elemento Eu usando 50 gramas de amostra ( $\text{ThO}_2$ ). Foi também estudada a influência do tório residual presente no eletrodo, durante a excitação, observando-se que até  $20 \mu\text{g}$  de tório os limites de detecção e precisão do método não são afetados.

Analisando-se os trabalhos apresentados na literatura, sobre a determinação de elementos lantanídicos em compostos de tório, vê-se que a análise espectroquímica direta pode ser perfeitamente utilizada, quando se desejam sensibilidades de até  $10 \mu\text{g TR/g Th}$ . Portanto, os limites de detecção apresentados nos métodos diretos são insuficientes, quando se trata de materiais de interesse nuclear.

Portanto, quando se deseja um método espectroquímico visando à determinação dos elementos lantanídicos em compostos de tório, em concentrações inferiores a  $1 \mu\text{g TR/g Th}$ , como é o caso deste trabalho, é preciso combinar o método espectrográfico com um processo de separação prévia.

Muitos pesquisadores que utilizam métodos com separação prévia dos lantanídeos preferem realizar a análise espectrográfica da amostra em solução. Isto porque a técnica de análise em soluções apresenta vantagens em relação à análise de amostras sólidas, como a perfeita homogeneidade da amostra e a facilidade de introdução do padrão interno ou de um tampão espectrográfico.

A literatura registra quatro métodos freqüentemente usados para a determinação de terras raras em solução:

- a) Separação das TR sob a forma de óxidos e a excitação em eletrodos de grafita ou de cobre<sup>(45)</sup>
- b) Uso de eletrodo poroso de Feldman<sup>(19)</sup>.
- c) Evaporação das terras raras em eletrodos de grafita<sup>(38,44)</sup>

d) Excitação das TR por meio de centelha ou arco de corrente contínua em eletrodos de cobre<sup>(36)</sup>.

O primeiro método envolve precipitação dos lantanídeos sob a forma de oxalatos ou hidróxidos, com o uso de arrastadores apropriados e sua subsequente conversão a óxido. O óxido é misturado com o pó de grafita e excitado em eletrodo de grafita ou de cobre. Os trabalhos que utilizam estes processos atingem um limite de detecção que varia de 10 a 1000  $\mu\text{g TR/g}$  de tório.

No segundo método introduz-se a solução diretamente na zona de descarga. Esta técnica foi introduzida por Feldman<sup>(19)</sup>. O eletrodo de grafita tem o formato de um copo e a porosidade e a espessura do fundo são constantes. A excitação da amostra só é realizada com centelha. O limite de detecção pode variar de 10 a 100  $\mu\text{g TR/g Th}$ .

Na terceira técnica mencionada a solução de terras raras é evaporada no topo do eletrodo de grafita. Em alguns trabalhos<sup>(44)</sup> a amostra é misturada com carreadores e pó de grafita. Antes de se colocar a amostra, o eletrodo é impregnado com poliestireno dissolvido em benzeno. Esta técnica tem sido usada para soluções de cloratos e nitratos. Os limites de detecção alcançados variam de 1 a 10  $\mu\text{g TR/g de Th}$ .

O quarto método caracteriza-se pela maior reprodutibilidade em relação aos demais, mas em geral só se aplica às soluções de baixa força iônica. A centelha em eletrodo de cobre foi desenvolvida por Fred<sup>(33)</sup> e consiste na impermeabilização do topo do eletrodo e deposição de alquotas da amostra. Os eletrodos de cobre produzem fundo espectral pouco intenso e permitem determinações de até 0,5  $\mu\text{g TR/g Th}$ .

Quando as amostras de terras raras estão sob a forma de um resíduo sólido pode-se dispor de duas técnicas de excitação:

1º) Técnica de combustão total<sup>(24)</sup>.

2º) Técnica de destilação fracionada.

O primeiro caso ocorre quando o processo de pré-concentração usado separa completamente as terras raras do tório. Investigou-se<sup>(26)</sup>, em trabalho recente, a influência da presença do tório no processo de combustão total. A descarga mais freqüentemente usada na combustão total é o arco de corrente contínua, pois em outros tipos de descarga a amostra poderá se projetar para fora do eletrodo. A amostra é normalmente colocada no ânodo, onde é maior a temperatura. O arco de corrente contínua produz, em geral, uma maior sensibilidade que a centelha embora esta seja mais reprodutível.

A técnica de destilação fracionada desenvolvida por Scribner e Mullin<sup>(40)</sup>, para a análise de impurezas voláteis do urânio, tem sido utilizada nos processos espectrográficos para a determinação de terras raras em tório. Esta técnica faz uso de carreadores apropriados e permite uma volatilização seletiva dos elementos lantanídicos livres da destilação da matriz (tório).

Alguns pesquisadores<sup>(39,44)</sup> utilizam a técnica de destilação fracionada, evaporando a amostra em solução sobre pó de grafita e finalmente adicionando o carreador.

Outros pesquisadores<sup>(27)</sup> utilizam dispositivos, como câmaras de quartzo, a fim de controlar a atmosfera que envolve o eletrodo. Quando se usa eletrodos de carvão ou grafita em arco de corrente contínua, o carbono do eletrodo reage com o nitrogênio do ar formando moléculas de cianogênio. A excitação das moléculas  $(\text{CN})_2$  produz espectros de bandas que mascaram diversas regiões de importância analítica, não permitindo o seu aproveitamento para a determinação das terras raras. A eliminação das bandas de cianogênio é possível, controlando-se a atmosfera na zona do arco e a temperatura no eletrodo de grafita. Uma mistura de gases, contendo 80% de argônio e 20% de oxigênio, quando devidamente utilizada, elimina efetivamente as diversas bandas do cianogênio.

## 1.4 – SEPARAÇÃO QUÍMICA

Fazendo-se um levantamento dos diversos métodos existentes, pode-se dividir os processos de separação de terras raras em tório, em três categorias principais:

### 1.4.1 – Separação de TR-Th por extração com solventes orgânicos

A extração com solventes orgânicos apresenta algumas vantagens em relação aos demais métodos, principalmente no que se refere à rapidez e à facilidade de manipulação.

Os coeficientes de distribuição de tório e de algumas TR no sistema TBP-HNO<sub>3</sub> foram determinados por vários autores<sup>(5,8,46)</sup>. Alguns usam TBP diluído em tetracloreto de carbono. Entretanto, o coeficiente de extração para o nitrato de tório em TBP-CCl<sub>4</sub> é muito baixo, e um número maior de extrações seria necessário para reduzir o conteúdo do tório a um nível adequado.

Num dos métodos faz-se a extração inicial do tório com TBP diluído com CCl<sub>4</sub>, e o tório remanescente é extraído com TTA diluído em benzeno. A recuperação das TR na fase aquosa (refinado), por este método, chega a 85%.

Alguns pesquisadores<sup>(21)</sup> empregam um processo de separação eficiente, devido a sua seletividade para o tório, fazendo uso do solvente orgânico dibutoxitetraetiltenoglicol (pentaéter) em presença de soluções saturadas de nitrato de alumínio.

Outros autores<sup>(29)</sup> consideram eficaz um sistema de dupla extração. A maior parte do tório é extraída com pentaéter e ácido nítrico e em seguida o tório residual é removido com uma extração usando 8-quinolinol em clorofórmio. A recuperação por este processo chega a 90% para a maioria das TR.

### 1.4.2 – Separação de TR-Th por troca iônica

A separação por troca iônica tem sido largamente empregada<sup>(1,9,20,22)</sup>, tanto no que se refere à separação individual dos lantanídeos quanto na separação em grupos. Esta técnica torna-se difícil quando se separam os elementos lantanídicos de grandes quantidades de tório (20 gramas ou mais), além de um consumo excessivo de reagentes e tempo prolongado.

Um método muito estudado é a separação das TR do tório, usando-se resina aniônica<sup>(11,15,23,42)</sup>

Danon<sup>(12)</sup> estudou o coeficiente de distribuição do tório e do praseodímio em resina aniônica Dowex-1 em meio HNO<sub>3</sub>

Outro processo de separação, utilizando resina aniônica, em meio ácido clorídrico e acetona, foi apresentado por Cummings<sup>(11)</sup>. Vários outros trabalhos descrevem a remoção seletiva do tório em solução HCl 4 M, pela absorção de Th<sup>4+</sup> em resina catiônica<sup>(20,43)</sup>.

### 1.4.3 – Separação TR-Th em celulose

A separação das terras raras, pelo emprego de coluna de celulose, tem sido largamente aplicada. Kember<sup>(28)</sup> desenvolveu um método no qual uma amostra contendo tório e elementos lantanídicos são absorvidas em coluna de celulose. O tório é eluído com uma mistura de ácido nítrico e éter. Os autores verificaram que este método não é facilmente usado para grandes quantidades de tório, 20 gramas por exemplo, além de apresentar consumo excessivo de reagentes.

Modificações no processo de Kember foram propostas por Feldman e Ellenburg<sup>(18)</sup>. Estes pesquisadores separaram microquantidades de terras raras no nitrato de tório, dissolvendo a amostra em mistura de ácido nítrico e éter, agitando a amostra com polpa de celulose ativada e filtrando esta suspensão. As terras permanecem quantitativamente retidas na celulose; somente alguns décimos de miligramas de óxido de tório acompanham as terras raras. Estas são eluídas da celulose com ácido nítrico. O pouco de tório que permanece com as terras raras é eliminado com TTA.

### 1.5 – ESCOLHA DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO TR-Th E TÉCNICA PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DAS TR.

O processo de enriquecimento prévio das TR por fixação em celulose em meio ácido nítrico e éter, desenvolvido por Kember<sup>(28)</sup> parece ser perfeitamente adaptável a um sistema analítico.

Resolveu-se, neste trabalho, estudar este processo de separação, principalmente pela sua simplicidade, rapidez e elevada capacidade de recuperação dos elementos lantanídicos.

Para a determinação espectroquímica, o levantamento dos trabalhos publicados mostrou que a técnica de destilação fracionada com carreadores, apresenta resultados satisfatórios.

## CAPÍTULO II

### II.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo relata-se resumidamente os princípios básicos da análise espectroquímica quantitativa. Para uma consulta geral e mais completa sobre a teoria da análise espectroquímica, recomenda-se as seguintes referências bibliográficas: Ahrens e Taylor<sup>(2)</sup>, Lourenço<sup>(31)</sup>, Nachtrieb<sup>(33)</sup>, Boumans<sup>(6)</sup> e ASTM<sup>(3)</sup>.

### II.2 – ANÁLISE QUANTITATIVA

A análise espectroquímica quantitativa fundamenta-se na observação de que o enegrecimento produzido pelas raias de um determinado elemento, na emulsão fotográfica, está relacionado com a quantidade deste elemento na amostra excitada

A relação empírica entre a concentração "C" de um elemento na amostra e a intensidade "I" de uma linha espectral na fonte de excitação é formulada pela equação de Scheibe-Lomakim<sup>(6)</sup>.

$$I = K C^m$$

O uso desta equação implica em admitir que em princípio, a intensidade é proporcional à concentração. Os desvios desta proporcionalidade, principalmente os causados por auto-absorção, são levados em consideração através do expoente "m". A equação é utilizada freqüentemente em sua forma logarítmica.

$$\text{Log } I = m \text{ Log } C + \text{Log } K$$

Com esta equação pode-se traçar curvas que relacionam  $\text{Log } I$  com  $\text{Log } C$ , desde que os fatores "m" e  $\text{Log } K$  permaneçam constantes. O gráfico resultante desta equação, denominado de "Curva Analítica", deve ser uma reta com inclinação unitária.

Na análise quantitativa existe uma série de fatores que podem alterar o valor da intensidade das linhas do espectro de um elemento. Um procedimento correto seria considerar detalhadamente as diversas variáveis procurando, deste modo, eliminar suas influências nos resultados obtidos. Os parâmetros elétricos (tensão, corrente e indutância), podem ser bem determinados e controlados. Os parâmetros relacionados com a coluna do arco (plasma) escapam a um controle mais rigoroso.

Os movimentos erráticos da coluna de descarga tem influência na análise, pois diferentes pontos da amostra são atingidos e apenas uma determinada fração de radiação atinge a fenda de entrada do espectrografo. Diversos artifícios têm sido empregados para estabilizar a descarga do arco, como por exemplo, aplicação de um campo magnético entre os eletrodos, utilização de eletrodos migrantes ou uso de dispositivos capazes de formar uma corrente de gás à volta da coluna do arco.

O sistema óptico pode conter defeitos capazes de modificar a intensidade das linhas analíticas. Uma dispersão insuficiente pode provocar uma superposição de raios.

A composição da amostra é muito importante para se estabelecer um método quantitativo. A presença de outros elementos, mesmo em pequenas quantidades, pode alterar as intensidades das raias espectrais. Na construção da curva de trabalho, utilizam-se padrões sintéticos de composição semelhante à da amostra, assim as alterações ocorrem paralelamente, diminuindo sua influência nos resultados.

### 11.3 – PADRÃO INTERNO

O princípio do padrão interno, introduzido por Gerlach<sup>(2)</sup>, em 1925, contribuiu efetivamente para se obter maior precisão e exatidão nas análises.

O padrão interno nada mais é que um elemento adicionado à amostra, em concentração conhecida, cujas linhas espectrais servem como referência. Na construção das curvas de trabalho, a intensidade da linha do elemento analisado é dividida pela intensidade da linha do padrão interno. As variações que ocorrem nas condições estipuladas modificam proporcionalmente ambas as linhas, mas a relação entre as suas intensidades permanece constante, dependendo apenas da concentração do elemento a ser analisado.

A escolha do padrão interno constitui um fator muito importante para o sucesso de uma análise quantitativa. Existem várias condições para que um padrão interno se comporte satisfatoriamente. O padrão interno deve estar presente em todas as amostras e padrões, na mesma concentração. É muito importante que o padrão interno tenha características físicas e químicas semelhantes, às dos elementos analisados, de modo que sua volatilização ocorra paralelamente a tais elementos. Assim, o padrão interno deve possuir um potencial de ionização semelhante aos das impurezas consideradas. Desta maneira, qualquer modificação da concentração eletrônica e da temperatura do arco introduzirá, igualmente, alterações no padrão interno e no elemento desejado.

O padrão interno deve ter um espectro simples, para que não haja interferência de suas raias sobre os espectros dos outros elementos. Quando se utiliza a técnica de destilação fracionada, em arco de corrente contínua, deve ser dada uma atenção especial às características de volatilização do padrão interno.

### 11.4 – MECANISMO DE EXCITAÇÃO

A excitação de uma amostra pode ser obtida por meio de uma chama, um arco elétrico ou uma

corrente de alta-tensão. Quando se trata de análises de impurezas ao nível de traços, emprega-se, geralmente, o arco elétrico de corrente contínua. Os eletrodos, normalmente de grafita, ficam separados de 2 a 10 mm e a intensidade da corrente pode variar de 1 a 30 ampères.

Quando uma substância é introduzida no arco elétrico (plasma) suas moléculas se dissociam formando átomos e fragmentos de partículas ionizadas que apresentam diferentes estados de excitação. Em altas temperaturas estas partículas sofrem numerosas colisões, que produzem a excitação dos átomos, íons e moléculas. A velocidade de difusão da substância em direção ao plasma depende principalmente da fonte de excitação, do campo elétrico formado na coluna do arco e da massa dos átomos.

Não existe um perfeito equilíbrio térmico no arco de corrente contínua, mas considerando-se um pequeno volume, no interior da coluna do plasma, as condições se aproximam do equilíbrio. A temperatura é geralmente mais elevada no centro da coluna luminosa, diminuindo gradativamente à medida que se afasta em direção às bordas. Quando a amostra contém elementos de fácil ionização como metais alcalinos, a concentração de íons aumenta na coluna do plasma, diminuindo gradativamente a resistência e conseqüentemente a temperatura. Para dar início ao arco é preciso que as pontas dos eletrodos se toquem para, em seguida serem separadas. Um aquecimento inicial das pontas provoca uma ionização inicial das partículas e, em seguida, o arco mantém-se pela ionização térmica do plasma. Nas regiões menos quentes do arco é possível o aparecimento de moléculas que são identificadas pelos espectros de bandas.

## 11.5 – VOLATILIZAÇÃO SELETIVA

Durante o processo de excitação a amostra é convertida ao estado de vapor, o qual se difunde do eletrodo para dentro e ao redor da coluna do arco<sup>(2)</sup>. Os processos que se verificam no arco são extremamente complexos. A entrada e saída de vapores do arco não é independente uma da outra. A composição instantânea no plasma da descarga controla principalmente as condições de excitação, como temperatura, pressão eletrônica e os parâmetros de transporte do plasma. A velocidade de entrada da amostra no arco afeta fortemente a intensidade das linhas espectrais.

Quando uma amostra, composta de vários elementos, é excitada, cada elemento tende a volatilizar-se seletivamente da cavidade do eletrodo até a coluna do arco. A vaporização seletiva pode ser observada em diferentes tipos de excitação, sendo mais característica no arco de corrente contínua. Ela pode ser examinada, por meio de registros que mostram as mudanças das intensidades da linha espectral em intervalos de tempos consecutivos, durante o processo de excitação. Sua importância é demonstrada pela aplicação de técnicas especiais de análises, baseadas no fenômeno de volatilização seletiva. Estas técnicas são de grande importância nos métodos em que é necessário suprimir a emissão de um elemento que produz um espectro muito complexo e um fundo espectral muito intenso.

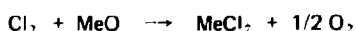
Uma técnica amplamente utilizada é a destilação fracionada com carreadores, a qual apresenta efeito positivo sobre a intensidade das linhas espectrais dos elementos volatilizados. Nesta técnica mistura-se a amostra com uma substância denominada "carreadora" (na realidade esta substância deve conter elementos distintos daqueles a serem determinados).

O papel da substância carreadora, ou simplesmente carreador, durante a volatilização tem sido muito pesquisado. Sabe-se que a velocidade e a ordem de volatilização dos elementos presentes na amostra, dependem da natureza dos compostos químicos formados.

Outra propriedade da substância carreadora está relacionada com a sua volatilização, a qual deve ser média, de tal modo que o fluxo de seus vapores não seja muito intenso, mas estável durante a excitação. O potencial de ionização do carreador deve ser tal que, a temperatura de descarga do plasma seja favorável à excitação de um grupo considerável de elementos. O carreador deve possuir um espectro simples a fim de evitar a superposição de suas linhas com as linhas das impurezas, mesmo quando introduzido na cratera em grandes quantidades.

A entrada do carreador no plasma e sua distribuição espacial variam com a natureza do composto químico empregado

O emprego de AgCl como "carreador" altera sensivelmente a velocidade de evaporação de um grande número de elementos. Isto porque, durante o processo de excitação a temperatura do arco aumenta, tendo como consequência a formação de cloretos voláteis, tais como:



A técnica de destilação fracionada com carreadores foi colocada em prática por Scribner e Mullin<sup>(40)</sup>, os quais estudaram a volatilização seletiva de impurezas em matriz de óxido de urânio. A expressão "carrier distillation" (destilação com carreadores) foi proposta por estes autores, para se referir ao efeito do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em mistura com óxido de urânio. O carreador diminui a presença de urânio no plasma, promovendo a volatilização seletiva dos elementos impurezas da base. Os resultados permitiram aumentar o limite de detecção para um grande número de impurezas

O método de destilação fracionada com carreadores tem sido também empregado, com notável sucesso, nas análises de impurezas em óxido de torio e em outras matrizes refratárias.

## 11.6 – CURVAS ANALÍTICAS

O estabelecimento de métodos analíticos quantitativos requer a construção de curvas denominadas "curvas de trabalho" ou curvas analíticas. Estas curvas são obtidas quando se relaciona a intensidade de uma linha analítica ou a intensidade relativa de um par de linhas analíticas, com a concentração do elemento analisado. A curva analítica apresenta apenas uma porção linear, sendo que para concentrações extremas é comum ocorrer desvios desta linearidade. Os desvios encontrados em baixas concentrações são devidos, principalmente, ao fundo espectral nas proximidades da linha.

Quando se determinam baixas concentrações, cujas intensidades caem no pé da curva, as determinações tornam-se muito imprecisas. Neste caso utiliza-se comumente a função Seidel que tem por finalidade o aumento da linearidade da curva analítica. A densidade Seidel,  $\Delta$ , é calculada a partir das transmitâncias pela expressão  $\Delta = \text{Log} (1/T - 1)$

## 11.7 – PROCESSO FOTOGRÁFICO

Em análise espectrográfica, as linhas do espectro são registradas em chapas ou filmes fotográficos, obtendo-se o espectrograma. O processo está baseado na sensibilidade dos haletos de prata à ação das radiações. Uma mistura desses haletos é precipitada, em recinto escuro, em presença de um colóide, formando-se uma suspensão conhecida como "emulsão". Esta é espalhada em camada fina e uniforme sobre um suporte, adquirindo sensibilidade depois de seca. Quando a emulsão é atingida por uma radiação, forma-se uma imagem latente, a qual se torna visível quando é revelada convenientemente. Chama-se resposta fotográfica ao efeito obtido pela exposição da emulsão à energia radiante, seguido do processo fotográfico. A quantidade de energia radiante "E" é medida pelo produto da intensidade "I" que incidiu sobre a emulsão, com o tempo "t", durante o qual a radiação atuou e é denominada de exposição. A densitometria tem por finalidade mostrar a relação entre a resposta fotográfica e a intensidade da radiação incidente sobre a emulsão.

O instrumento usado para medidas precisas da resposta fotográfica é conhecido como microfotômetro. Neste aparelho, projeta-se um feixe luminoso delgado, de intensidade constante  $i_0$ , sobre a região exposta da placa que se quer medir. A luz transmitida, de intensidade  $i$ , ativa uma fotocélula cuja corrente de resposta é registrada pela deflexão de um galvanômetro, através de uma escala de 100 divisões. A relação linear entre a intensidade de luz incidente na fotocélula do microfotômetro e a deflexão do galvanômetro, é mostrada pela seguinte equação:

$$D = \text{Log } i_0/i = d_0 - d_{\bullet}/d - d_{\bullet}$$

“D” é a densidade de enegrecimento, comumente empregada como medida da resposta fotográfica,  $d_0$  é a deflexão do galvanômetro para  $i_0$  (luz transmitida por uma área perfeitamente clara na placa fotográfica);  $d_{\bullet}$  é a deflexão quando nenhuma luz avança a célula fotoelétrica. Por conveniência é ajustada para  $d_{\bullet} = 0$ , assim

$$D = \text{Log } d_0/d$$

O procedimento utilizado para a calibração da emulsão fotográfica consiste em submeter a emulsão a uma série de exposições, cujas relações de intensidades sejam conhecidas e determinadas. Em seguida, medem-se as transmitâncias das linhas espectrais no microfotômetro e traça-se a curva de calibração, lançando-se em ordenzadas um tipo de resposta fotográfica (transmitância, densidade ou função Seidel), e em abscissas os logaritmos das intensidades, obedecendo à relação conhecida do setor rotatório de sete degraus ( $I_0/I = 2$ ). A curva de calibração é utilizada para converter os valores da resposta fotográfica em intensidades relativas.

## 11.8 – REPRODUTIBILIDADE DOS MÉTODOS ESPECTROQUÍMICOS

A primeira exigência para a aplicação de um método analítico é a sua reprodutibilidade<sup>(30)</sup>. Esta pode ser observada pelos resultados obtidos da repetição de várias análises de uma mesma substância, e nas mesmas condições estabelecidas pelo método. Os resultados devem estar dentro de um certo limite de erro, compatível com a natureza do trabalho.

O processo espectrográfico apresenta uma série de fenômenos físicos e químicos, que podem variar durante a análise, alterando a reprodutibilidade do método. Estes fenômenos estão ligados a algumas características próprias do aparelho como as flutuações que podem ocorrer durante a excitação, a qualidade e processamento do material fotográfico. A excitação em arco de corrente contínua, utilizando-se eletrodo de grafita, apresenta vários inconvenientes nas análises quantitativas. Pode-se destacar como prejudicial a formação dos espectros de bandas, que mascaram diversas regiões do espectro, bem como o fundo espectral. A falta de estabilidade do arco de corrente contínua, causada pelas flutuações da descarga, é uma das principais responsáveis pela má precisão de uma análise.

Outro fenômeno que deve ser considerado, é a auto-absorção que ocorre no arco elétrico quando se produz uma vaporização muito intensa ao redor da coluna do arco. Uma certa fração da radiação emitida é absorvida por estes vapores. A temperatura, o tempo e a qualidade de revelação das chapas fotográficas também afetam os resultados das análises. Outro fator muito importante, que deve ser considerado, é a composição da amostra. As intensidades das raias dos elementos podem sofrer alterações profundas em amostras de diferentes composições.



## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 – EQUIPAMENTOS

##### III.1.1 – Espectrógrafo de emissão

O trabalho foi realizado utilizando-se um espectrógrafo de montagem "Ebert da Jarrell-Ash Co.", sendo o aparelho equipado com retículo plano de 15000 linhas por polegada, com dispersão linear em torno de 2,47 Å/mm no espectro de segunda ordem.

##### III.1.2 – Fonte de excitação

Modelo da "Jarrell-Ash Standard Varisource".

##### III.1.3 – Microfotômetro

A identificação das linhas espectrais e as medidas de transmitância foram realizadas em um microfotômetro comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

##### III.1.4 – Fotoprocessador

As placas fotográficas foram reveladas no fotoprocessador da Jarrell-Ash, que possui controle termostático de temperatura.

##### III.1.5 – Setor logarítmico

Para a calibração da emulsão fotográfica utilizou-se setor logarítmico da Jarrell-Ash, construído para uma relação de intensidades  $I_0/I$  igual a dois, com sete degraus e velocidade máxima de 260 revoluções por minuto.

#### III.2 – REAGENTES

##### III.2.1 – Éter etílico

Utilizou-se éter etílico p.a., de procedência "Baker Analyzed". O éter utilizado na separação TR-Th deve estar livre de peróxidos e principalmente ser anidro.

Inicialmente foi feito um tratamento do éter com sulfato ferroso para se eliminar os peróxidos.

**Procedimento:** agitam-se, num funil de separação, 400 ml de éter com 100 ml de uma solução 0,4 M em sulfato de ferro II e 0,1 M em ácido sulfúrico. Decanta-se a solução aquosa e lava-se o éter etílico com 200 ml de água destilada, em várias porções. Após este tratamento, inicia-se a etapa de desidratação do éter. Destila-se o éter, cuidadosamente, em água aquecida, a uma temperatura de 45°C. Finalmente, guarda-se em frasco bem fechado, contendo cloreto de cálcio anidro (desidratado a 350°C). O teste de umidade no éter, com  $\text{CuSO}_4$ , mostrou que este processo é eficiente.

Para a desidratação do éter etílico foi também experimentado sódio metálico. Todavia, uma certa quantidade de sódio, na forma de  $\text{Na}^+$  presente no éter, fica retido na celulose e irá diminuir a capacidade de retenção das TR.

### III.2.2 – Mistura de ácido nítrico e éter etílico

Utilizou-se ácido nítrico p.a. de procedência "Merck". O ácido é adicionado, gota a gota, em constante agitação em banho de gelo, sobre o éter, já purificado. Esta mistura não pode ser guardada por longo tempo sem refrigeração, pois com a evaporação, o éter diminui sua proporção na mistura provocando violenta reação de óxido-redução, com liberação de vapores de  $\text{NO}_2$ . Foram experimentadas misturas contendo 8, 10, 11, 12 e 14% de  $\text{HNO}_3$  concentrado em éter (volume/volume).

### III.2.3 – Preparação da celulose

Neste trabalho, empregou-se pó de celulose de procedência "W & Balston Ltd". A polpa de celulose é preparada misturando-se dois granas de celulose com aproximadamente 20 ml da solução preparada anteriormente (ácido nítrico-éter). Esta polpa deve estar imersa na mistura etérea pelo menos três horas, antes de ser usada.

### III.2.4 – Preparação dos padrões sintéticos

Na preparação dos padrões sintéticos devem ser considerados certos fatores como: composição química, estrutura e estado físico da amostra que será analisada. Estes fatores, que afetam decisivamente as intensidades das linhas espectrais, são conhecidos como "efeito de matriz". Para diminuir este efeito é importante que os padrões sintéticos tenham composição semelhante à da amostra.

Neste trabalho, o procedimento utilizado na preparação dos padrões permitiu uma distribuição uniforme e finamente dispersa das impurezas na matriz

As soluções estoque dos elementos lantanídicos foram preparadas pela dissolução de seus óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , de procedência Johnson Matthey Chemical Ltd. (Inglaterra), em ácido clorídrico concentrado. Para cada elemento preparou-se uma solução estoque contendo 5.000  $\mu\text{g}$  do elemento/ml da solução. Utilizando-se estas soluções, prepararam-se 5 gramas do padrão concentrado contendo no total 1% dos lantanídios (14 TR + Y) em matriz de óxido de tório. Utilizou-se o seguinte procedimento: preparou-se uma mistura com alíquotas de 10 ml da solução estoque de cada elemento lantanídico; sendo 15 o número de elementos considerados, a massa total da mistura foi de 0,7500 gramas dos elementos, correspondendo a 0,8772 gramas da mistura dos óxidos totais. A solução foi evaporada até secura e o resíduo final dissolvido com  $\text{HNO}_3$  concentrado. À solução obtida adicionou-se uma solução de nitrato de tório equivalente a 4,1228 g de óxido de tório espectrograficamente puro. O volume final foi completado a 100 ml. A solução padrão obtida contém 1000  $\mu\text{g}$  de cada TR/g da matriz assim preparada. A representação  $\mu\text{g TR/g ThO}_2$ , usada daqui por diante, se refere sempre ao óxido de tório como matriz que já contém os lantanídios, ou seja  $\text{ThO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ . Por diluições sucessivas da solução padrão citada anteriormente foram preparadas soluções contendo 1000, 500, 250, 100, 50, 10, 5 e 2,5  $\mu\text{g TR/g}$  matriz de  $\text{ThO}_2$ . As soluções contendo nitrato de tório impurificado com as TR foram tratadas com ácido oxálico, os oxalatos foram filtrados e calcinados a 800°C durante uma hora, obtendo-se deste modo, os padrões sintéticos sólidos (matriz  $\text{ThO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$ ).

### III.3 – SEPARAÇÃO DAS TR EM NITRATO DE TÓRIO. PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM CELULOSE-HNO<sub>3</sub>-ÉTER.

O método analítico desenvolvido pode ser empregado para qualquer composto de tório, desde que este composto possa ser transformado em nitrato de tório dodecahidratado. Quando a amostra está na forma de hidróxido ou oxalato, ela é transformada em óxido de tório, por meio de uma calcinação a 800°C, durante uma hora. A seguir o óxido é dissolvido com ácido nítrico concentrado. A solução é evaporada até secura. O resíduo é dissolvido com água destilada, e a solução obtida é novamente evaporada em banho-maria, até secura. Tem-se então o nitrato de tório dodecahidratado. A presença de doze moléculas em água de hidratação do nitrato de tório foi confirmada. Para isso, colocou-se uma certa quantidade de nitrato de tório em uma mufla, permanecendo a 800°C durante uma hora. Prosseguindo, relacionaram-se as massas do nitrato de tório e seu óxido (ThO<sub>2</sub>), antes e após a calcinação, verificando-se deste modo a presença das doze moléculas de água de hidratação.

A separação das TR é efetuada partindo-se de 79 g de nitrato de tório dodecahidratado (30 gramas de ThO<sub>2</sub>), o qual é dissolvido com o mínimo possível de ácido nítrico concentrado (aproximadamente 55 ml)

A solução nítrica (nitrato de tório + TR) é introduzida lentamente, sob agitação constante, sobre 445 ml de éter anidro, formando-se assim uma mistura de 11% de ácido nítrico em éter (vol./vol.). Esta proporção de 11% de ácido nítrico em éter foi estabelecida no item III.6. Observou-se, por meio de vários experimentos, que o grau de recuperação das TR depende muito da preparação correta da mistura nitrato de tório-éter. A mistura da solução nítrica e éter deve ser uma solução perfeitamente homogênea e limpa. O aparecimento de uma segunda fase, aquosa ou sólida, indica que a preparação do nitrato de tório dodecahidratado não foi correta.

A separação das TR ocorre pela adição de dois gramas de celulose ativada sobre a solução nítrica e éter. Nestas condições as TR são retidas quantitativamente na celulose, separando-se assim do tório. Uma pequena quantidade de tório (100 a 150 mg de óxido de tório) fica retida na celulose, acompanhando as TR.

A separação das TR é realizada em um copo, especialmente construído, o qual está esquematizado na figura 1, provido de uma placa porosa de vidro. Deste modo, após trinta minutos de suspensão da celulose na solução amostra, filtra-se a solução, permanecendo na placa porosa a celulose com as TR. Para a recuperação completa das TR pode-se repetir o processo de separação por mais trinta minutos, utilizando-se a mesma solução amostra e mais dois gramas de celulose nova.

Finalmente, a celulose é lavada com 200 ml da mistura 11% de HNO<sub>3</sub>-éter, em porções sucessivas de 50 ml. Estas lavagens permitem a eliminação de outros metais (Ca, Pb, Fe e Ni), que possam estar retidos na celulose. Durante as lavagens suspende-se a celulose na mistura de ácido nítrico e éter, por meio de agitador mecânico.

### III.4 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

Em uma primeira fase, optou-se pela calcinação direta da celulose contendo as TR e utilização direta do resíduo para o enchimento do eletrodo. Este procedimento foi repetido diversas vezes, mas observou-se que vários outros elementos (Ca, Na, Fe e Pb) são retidos nas mesmas condições que os lantanídeos e podem interferir no processo espectrográfico.

A presença destes outros elementos torna a composição da amostra diferente dos padrões sintéticos empregados para a construção das curvas analíticas. Este fato é de extrema importância e pode afetar a precisão da análise.

Como alternativa optou-se pela eluição das TR retidas na celulose, com HNO<sub>3</sub> 0,01 M. Após a

eluição as TR são precipitadas com excesso de ácido oxálico 100 g/l. O tório residual presente atua como carregador não isotópico. A precipitação com ácido oxálico é interessante por sua especificidade. Ela é seletiva na precipitação de pequenas quantidades de tório e TR, em soluções ácidas (pH = 1,5) e a contaminação do precipitado por outras impurezas é pequena. Elimina-se, deste modo, a presença de outros íons interferentes. O precipitado é filtrado e lavado com ácido oxálico diluído (20 g/l). Finalmente, o precipitado é calcinado a 800°C durante uma hora. O resíduo, obtido na forma de óxido, é utilizado posteriormente na execução da análise espectrográfica.

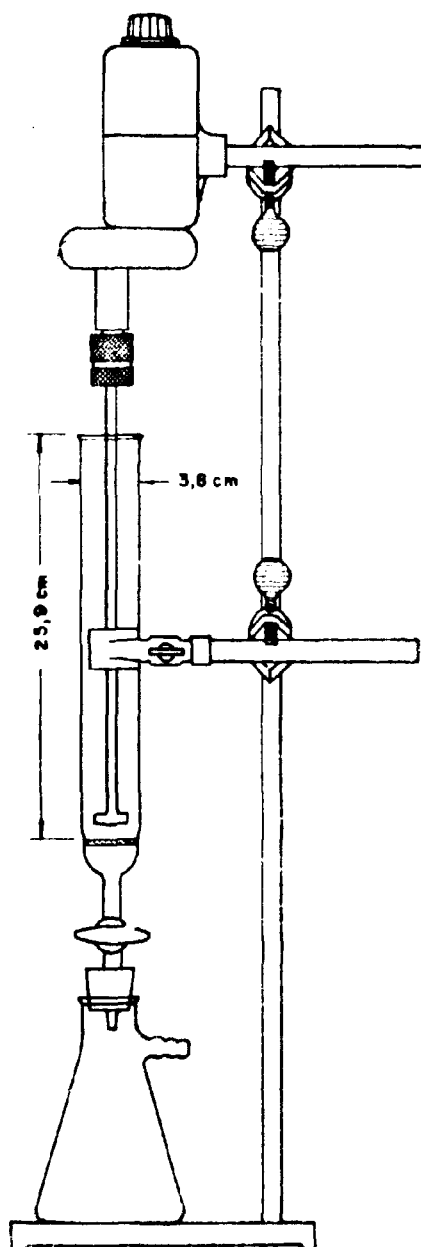


Figura 1 - Aparelhagem utilizada na separação química TR por Celulose em Meio  $\text{HNO}_3$ -Éter.

### III.5 – RETENÇÃO DO TÓRIO NA CELULOSE ATIVADA.

Como foi relatado no item III.4. sempre uma pequena quantidade de tório permanece retida na celulose ativada durante a separação, acompanhando as TR. De acordo com os dados bibliográficos a retenção do nitrato de tório no sistema celulose-ácido-nítrico-éter, não é competitiva com a retenção dos lantanídeos. A quantidade de tório retido depende da quantidade inicial de tório usado na separação. Partindo-se de 30 gramas de óxido de tório observou-se que a quantidade retida varia entre 70 a 150 mg de óxido de tório. A proporção da mistura ácido nítrico e éter afeta consideravelmente a retenção do tório. Na tabela I estão relacionados os valores de tório, obtidos em cinco experimentos para cada mistura de HNO<sub>3</sub>-ÉTER

Tabela I

Retenção do Tório em Celulose Ativada Efeito da  
% HNO<sub>3</sub> – Éter. ThO<sub>2</sub> = 30 gramas Operação: 30 min

% HNO <sub>3</sub> – ÉTER	ThO <sub>2</sub> RETIDO (mg)
3	70,4
10	105,6
11	120,4
12	133,5
14	150

A massa de tório que acompanha as terras raras após a separação não constitui um fator de interferência na análise espectrográfica, uma vez que se optou pela técnica da destilação fracionada com carreadores.

### III.6 – RETENÇÃO DE <sup>152,154</sup>Eu EM CELULOSE ATIVADA.

De início, procurou-se estabelecer definitivamente a proporção ideal da mistura solvente (HNO<sub>3</sub>-ÉTER.) Isto foi necessário devido aos dados discordantes encontrados na literatura<sup>(7,18)</sup>.

Este estudo foi realizado com o auxílio de um traçador radiativo, especialmente o isótopo <sup>152,154</sup>Eu. Estudou-se o grau de retenção de Eu, na ausência de tório, nas misturas 8, 9, 10, 11, 12 e 13% de HNO<sub>3</sub> em éter, respectivamente. Para cada mistura de solventes realizaram-se cinco separações, usando-se 4 µg de Eu em cada experimento. O radioeuropio, retido na celulose, foi eluído com 100 ml de HNO<sub>3</sub> 0,01 M. Usaram-se 3 ml do eluído total, após homogeneização, para a medida da atividade do traçador, feita em um espectrômetro de raios gama multicanal. Na tabela II encontra-se os resultados obtidos.

Os dados apresentados indicam que a melhor retenção do Eu na celulose ocorre quando se emprega 11% HNO<sub>3</sub> em éter como mistura de solventes.

Estudou-se, em seguida, a retenção do Eu a partir de uma solução de nitrato de tório dodecahidratado. Prepararam-se seis amostras, cada uma contendo 10 gramas de óxido de tório impurificado com quatro microgramas de Eu. As amostras foram dissolvidas com ácido nítrico concentrado e misturadas com éter, de tal modo, que no final obteve-se uma mistura contendo 11% de ácido nítrico em éter. Os resultados obtidos estão relacionados na tabela III.

**Tabela II**

Retenção de Európio Marcado (4  $\mu\text{g}$  Eu) na Celulose,  
em Função da Mistura  $\text{HNO}_3$  – Éter. Operação em Copo.  
Celulose Dois Gramas. Agitação: 30 minutos

% $\text{HNO}_3$ – ÉTER	% RETENÇÃO DE Eu
8	91,0
9	95,3
10	96,8
11	99,7
12	98,0
13	96,0

**Tabela III**

Separação de 4  $\mu\text{g}$  de Eu em Nitrato de Tório Dodecahidratado (Dez Gramas de  $\text{ThO}_2$ ),  
por Celulose (Dois Gramas) em 1% Ácido Nítrico em Éter.  
Operação em Copo. Agitação: 30 minutos

Experimento nº	Retenção (%)
1	99,2
2	98,2
3	99,7
4	99,4
5	99,5
6	99,6

### III.7 – DESCONTAMINAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM NITRATO DE TÓRIO POR RETENÇÃO EM CELULOSE.

Em uma segunda fase do trabalho determinou-se a porcentagem de recuperação para todos os elementos lantanídicos analisados, utilizando-se o método de análise espectrográfica. Para isso, fez-se necessário o emprego das curvas analíticas, construídas como foram descritas no capítulo III, item 9.3 com o auxílio de padrões sintéticos.

Para facilitar este trabalho os lantanídeos foram reunidos em dois grupos. No primeiro, formado pelos elementos Dy, Sm, Er e Lu, as separações foram realizadas utilizando-se nitrato de tório dodecahidratado (dez gramas de óxido de tório) contendo cinco microgramas de cada terra rara. Para o segundo grupo, formado pelos elementos Eu, Yb, Tm e Y, as separações foram realizadas utilizando-se nitrato de tório (dez gramas de óxido de tório) contendo um micrograma de cada terra rara.

Realizaram-se oito experimentos para cada grupo. As amostras padrões sofreram o processo de pré-concentração com misturas de 11% de ácido nítrico em éter. Após sua retenção na celulose os lantanídeos foram eluídos com ácido nítrico 0,01 M e precipitados com excesso de ácido oxálico (100 g/l), sempre aproveitando o tório residual retido na celulose como coletor. O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado a 800°C durante uma hora. Ao resíduo foram adicionados 2% de cloreto de prata escolhido como carreador espectrográfico. A técnica espectrográfica será descrita com maiores detalhes no item III.8. Por meio das curvas analíticas foi possível calcular a recuperação de cada lantanídeo após a separação. Como foram realizados oito experimentos para cada grupo, os dados da tabela IV representam a média dos valores encontrados.

Tabela IV

Recuperação das Terras Raras, Via Determinação Espectrográfica. Tório (10 Gramas do  $\text{ThO}_2$ ); Solvente 11%  $\text{HNO}_3$  – Éter. Operação: Copo. Agitação: 30 minutos

Elementos	Adicionado no $\text{ThO}_2$ ( $\mu\text{g}$ )	Valor encontrado espectrograficamente ( $\mu\text{g}$ )	Erro Relativo (%)
Gd	5,00	4,80	4
Dy	5,00	4,95	1
Sm	5,00	4,55	9
Er	5,00	4,85	3
Lu	5,00	4,90	2
Eu	1,00	0,99	1
Yb	1,00	0,97	3
Y	1,00	0,92	8
Tm	1,00	0,95	5

Os resultados obtidos e apresentados nas tabelas II, III e IV são satisfatórios, justificando plenamente a utilização do processo de enriquecimento prévio em celulose-ácido nítrico e éter no presente trabalho. Para as pequenas massas de TR envolvidas, uma recuperação acima de 90% pode ser considerada excelente.

### III.8 – PROCESSO ESPECTROGRÁFICO

#### III.8.1 – Linhas utilizadas

A identificação das linhas do espectrograma é obtida, em princípio, pela medida de seu comprimento de onda e confronto dos resultados com valores relacionados em tabelas de comprimento de onda, como a do "National Bureau of Standards", citada em <sup>(33)</sup>.

Neste trabalho as linhas foram identificadas através de um processo muito prático. Confeccionou-se uma placa padrão na qual foram registrados os espectros dos elementos lantanídicos. No

mesmo espectrograma registrou-se o espectro do elemento ferro, que é facilmente identificado por meio de tabelas especiais. Os comprimentos de onda das linhas dos elementos lantanídicos são obtidos por interpolação, utilizando-se duas linhas conhecidas do espectro de ferro, entre as quais situa-se a linha desconhecida. Por meio de uma interpolação simples pode-se obter o comprimento de onda da linha desejada, pois o espectro obtido em aparelho de retículo possui dispersão linear

Foram identificadas e escolhidas as melhores linhas, em função da maior sensibilidade, relacionadas na tabela V.

**Tabela V**  
Determinação Espectroquímica dos Lantanídios Linhas Analíticas Utilizadas

Elementos	Linhas Selecionadas (Å)
La	3886,37
Eu	3907,10
Gd	3422,47
Sm	3592,62
Dy	3944,70
Yb	3694,19
Y	3601,92
Tm	3462,20
Er	3499,11
Lu	3312,11

### III.8.2 – Eletrodos e dispositivos para controlar a atmosfera do arco

- a) **Eletrodos:** Empregaram-se eletrodos de grafita de grau AGKSP, que possuem elevada cristalinidade. Os eletrodos utilizados, de procedência da Union Carbide Corporation, foram:

Anodo –AGKSP – 9066

Catodo – SPK L – 4236

Suporte – AGKSP – 9068

O ânodo utilizado, destinado à destilação fracionada, possui geometria de elevada precisão, garantindo deste modo a reprodutibilidade e a sensibilidade dos resultados. A figura 2 esquematiza a geometria do ânodo e do pedestal.

- b) **Dispositivo para controle de atmosfera isenta de nitrogênio,** o acessório utilizado para este fim foi confeccionado na oficina mecânica do I.E.A., segundo o modelo empregado no laboratório de New Brunswick, USA, e tem a finalidade de prover uma atmosfera isenta de nitrogênio na região do plasma do arco. A forma deste dispositivo pode ser vista na figura 3. Usou-se a mistura 20% de oxigênio e 80% de argônio.



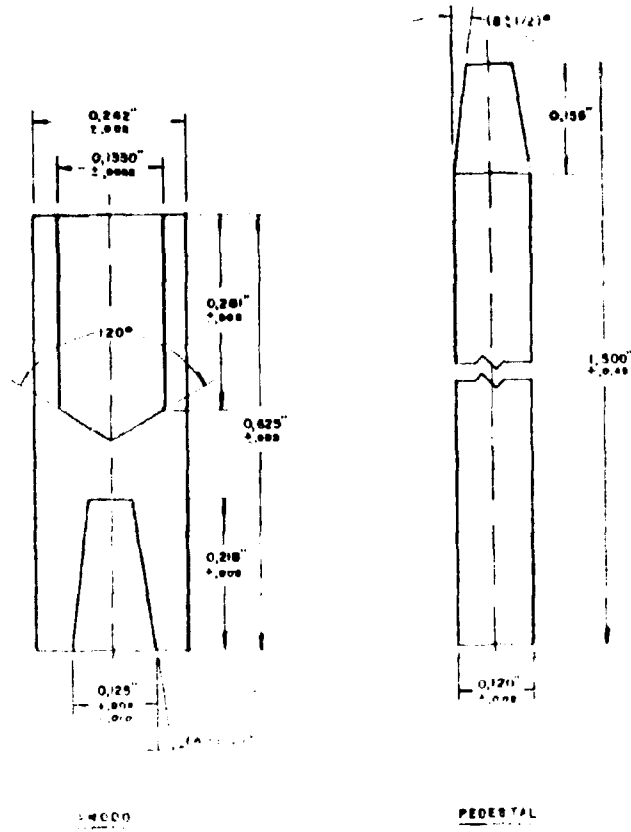


Figura 2 — Geometria dos eletrodos espectrográficos de grafita.

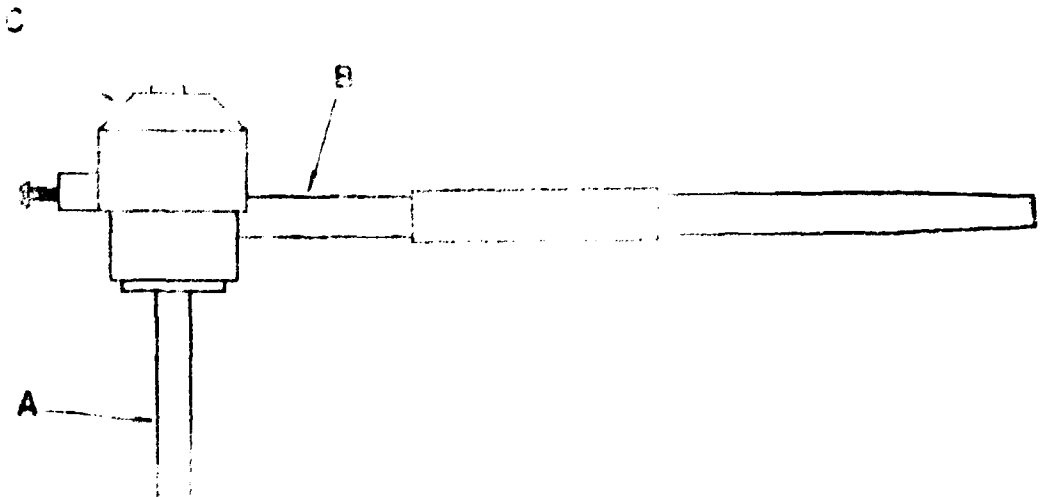


Figura 3 — Câmara para controle de atmosfera do arco.

- A — Suporte da câmara
- B — Tubo de entrada de gases
- C — Saída dos gases (envolve o eletrodo)

### III.8.3 – Calibração da emulsão fotográfica

A curva de calibração tem por finalidade relacionar a quantidade de energia radiante, que atinge a emulsão fotográfica, com o enegrecimento produzido na emulsão. O enegrecimento é medido diretamente no microfotômetro na forma de transmitância ou densidade (logaritmo do inverso da transmitância). A quantidade de energia que atinge a emulsão fotográfica é medida indiretamente através da exposição. Esta é definida pelo produto da intensidade da luz pelo tempo em que esta atuou. Na prática, todavia, é mais viável a obtenção de exposições relativas para tal, utiliza-se, por exemplo, um disco recortado em setores de aberturas desiguais mas que mantêm entre si uma relação constante as intensidades obtidas e correspondentes a cada setor do disco serão diferentes, mas a relação entre as mesmas será igual à relação de abertura dos setores.

Neste trabalho, foi utilizado um setor rotatório tal que a relação  $I_0/I$  seja igual a dois. A calibração foi realizada em duas regiões do espectro. As linhas de ferro utilizadas na calibração foram as seguintes:

Tabela VI

Elementos	Linhas de Ferro (Å)
Eu, Dy, Yb, La Gd, Sm, Y, Tm	3380,11
Er, Lu	3792,51

### III.8.4 – Volatilização seletiva das terras raras

O estudo da volatilização dos lantanídeos em matriz de óxido de tório foi realizado preliminarmente com o intuito de estabelecer alguns parâmetros do processo de excitação. Este estudo foi realizado utilizando-se placas fotográficas móveis e curvas de volatilização dos elementos lantanídicos. Nas placas fotográficas móveis registraram-se os espectros das TR, volatilizadas da matriz de  $\text{ThO}_2$ , durante sessenta segundos de exposição, em intervalos iguais e consecutivos de cinco segundos cada. A excitação foi realizada em arco de corrente contínua de 17 ampères. O comportamento de volatilização dos lantanídeos foi estudado em função do carreador cloreto de prata. O cloreto de prata foi utilizado por vários pesquisadores e é considerado como o melhor "efeito" na volatilização seletiva das TR em matriz de  $\text{ThO}_2$ . Utilizando-se um padrão sintético 500  $\mu\text{g}$  TR/g de  $\text{ThO}_2$  preparam-se misturas contendo vários teores de  $\text{AgCl}$ . O cloreto de prata usado possui elevada granulação e seu uso só foi possível após uma pulverização em almofariz de ágata, em presença de ar líquido.

Em um experimento preliminar, empregando-se apenas o óxido de tório, na ausência de cloreto de prata, a volatilidade das TR foi muito pequena, não havendo condições para um bom aproveitamento analítico.

Realizaram-se, então, experimentos utilizando-se óxido de tório contendo 1, 2, 4 e 6% de cloreto de prata.

As curvas de volatilização seletiva dos vários elementos lantanídicos foram construídas, colocando-se em ordenadas os valores das intensidades relativas e em abcissas os intervalos de tempo consecutivos, correspondentes ao registro dos espectros.

O efeito dos vários teores de cloreto de prata na volatilização das TR é visto nas figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

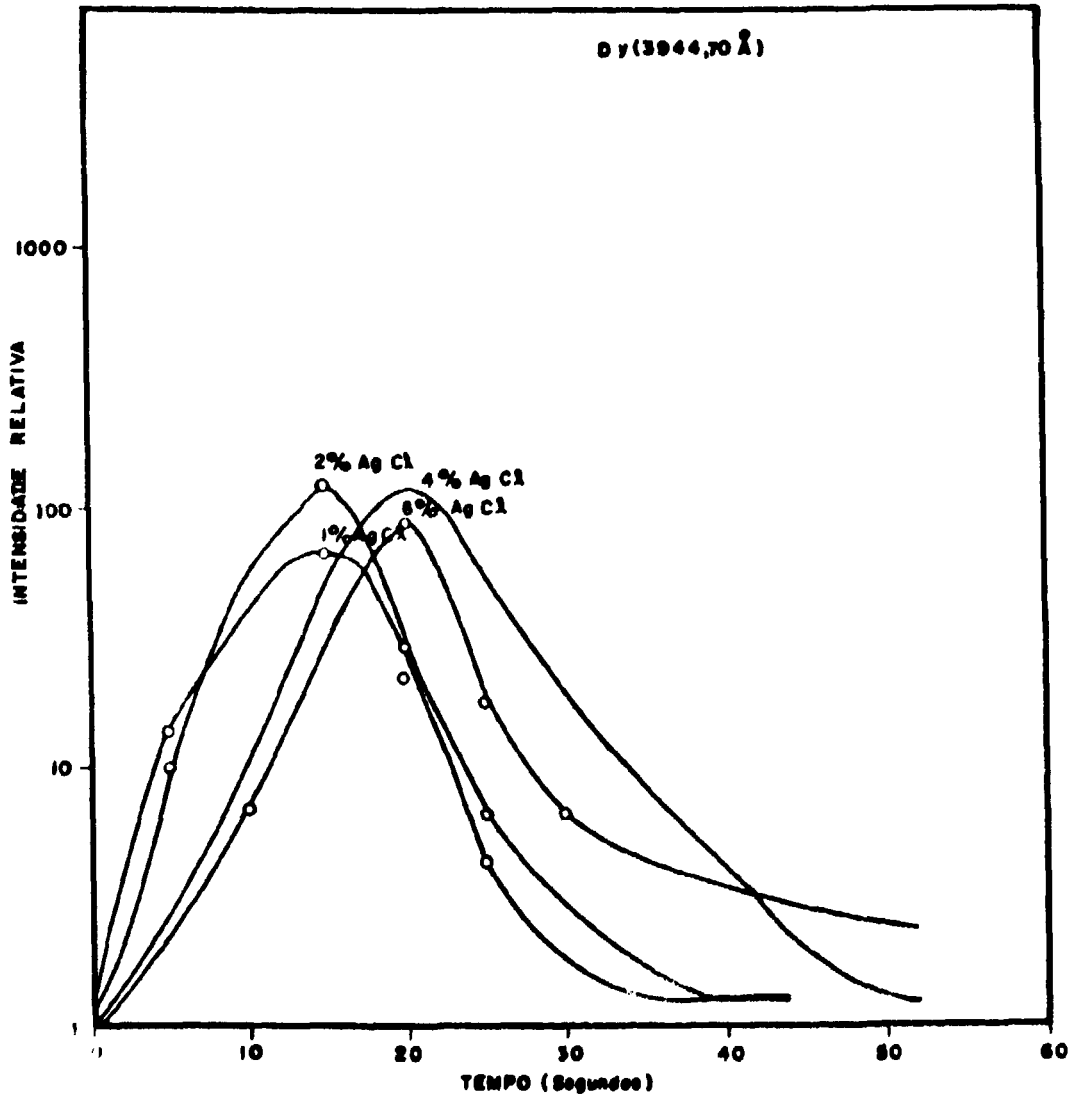


Figura 4 - Curva de volatilização do elemento disprósio obtida do padrão  $500 \mu\text{g TR/g ThO}_2$ , com quantidades variáveis de cloreto de prata.

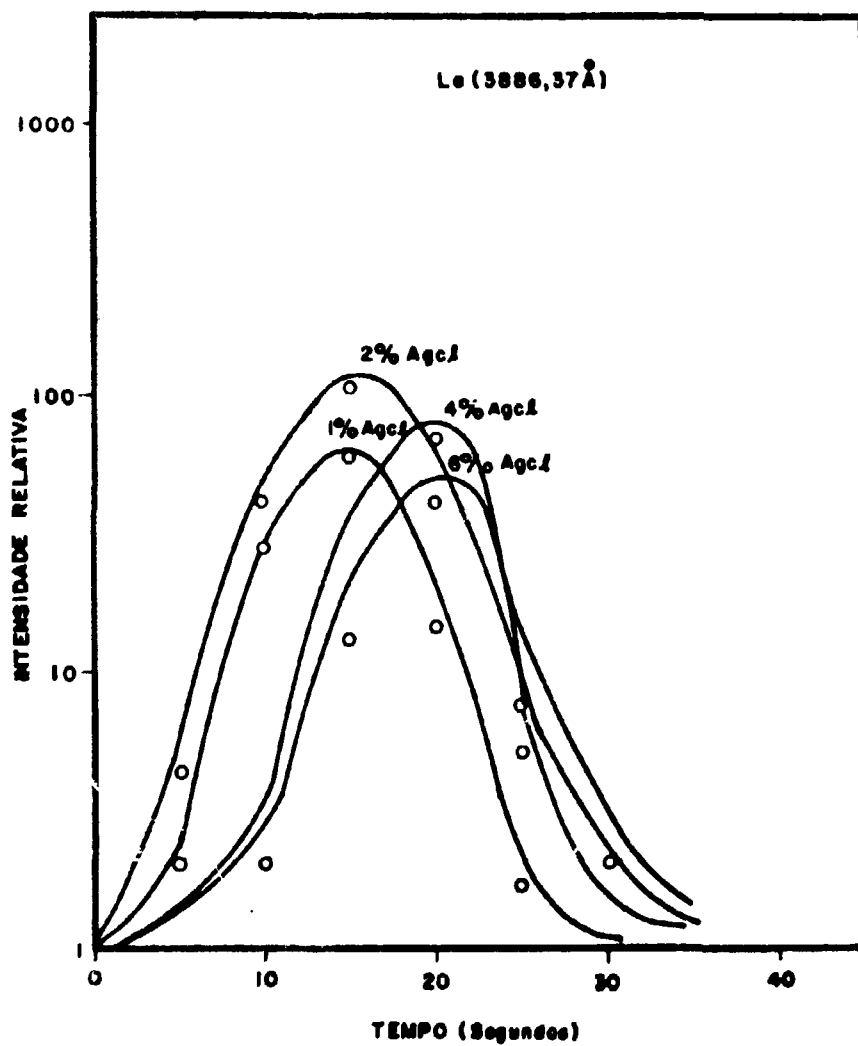


Figura 5 – Curvas de volatilização do elemento lantânio obtidas do padrão  $500 \mu\text{g TR/g ThO}_2$ , com quantidades variáveis de cloreto de prata.

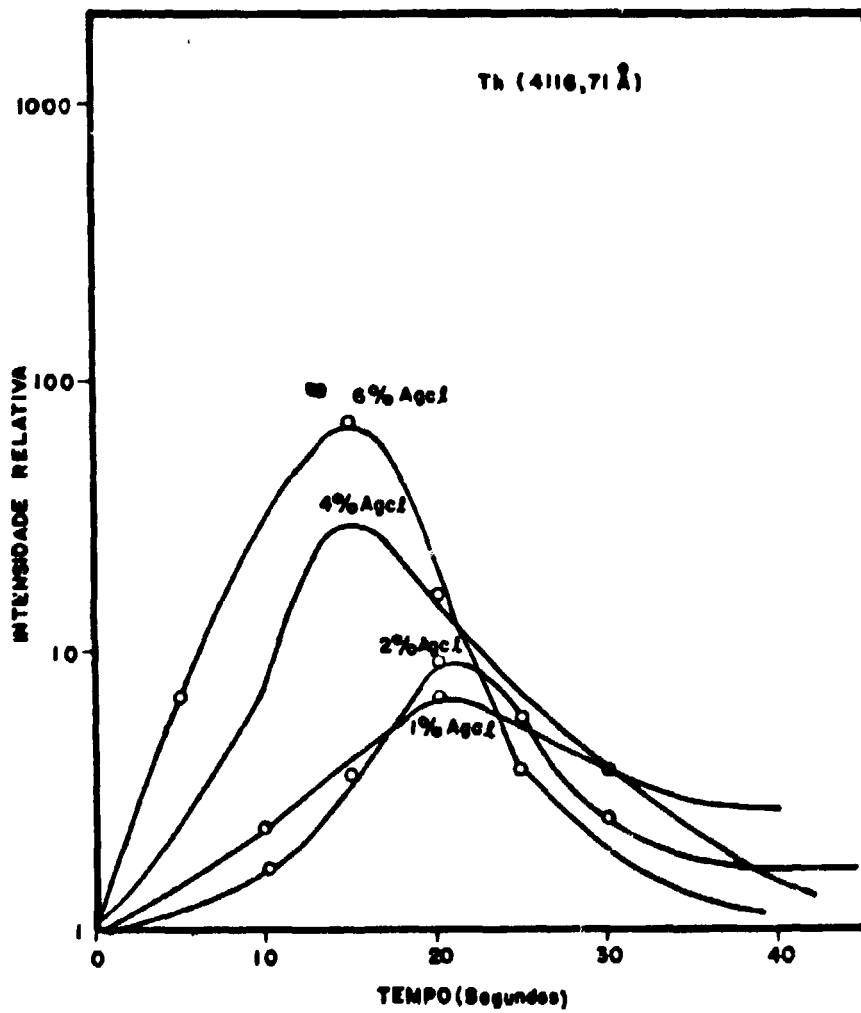


Figura 6 - Curvas de volatilização da matriz (tório), obtidas do padrão 500 µg TR/g ThO<sub>2</sub>, com quantidades variáveis de cloreto de prata.

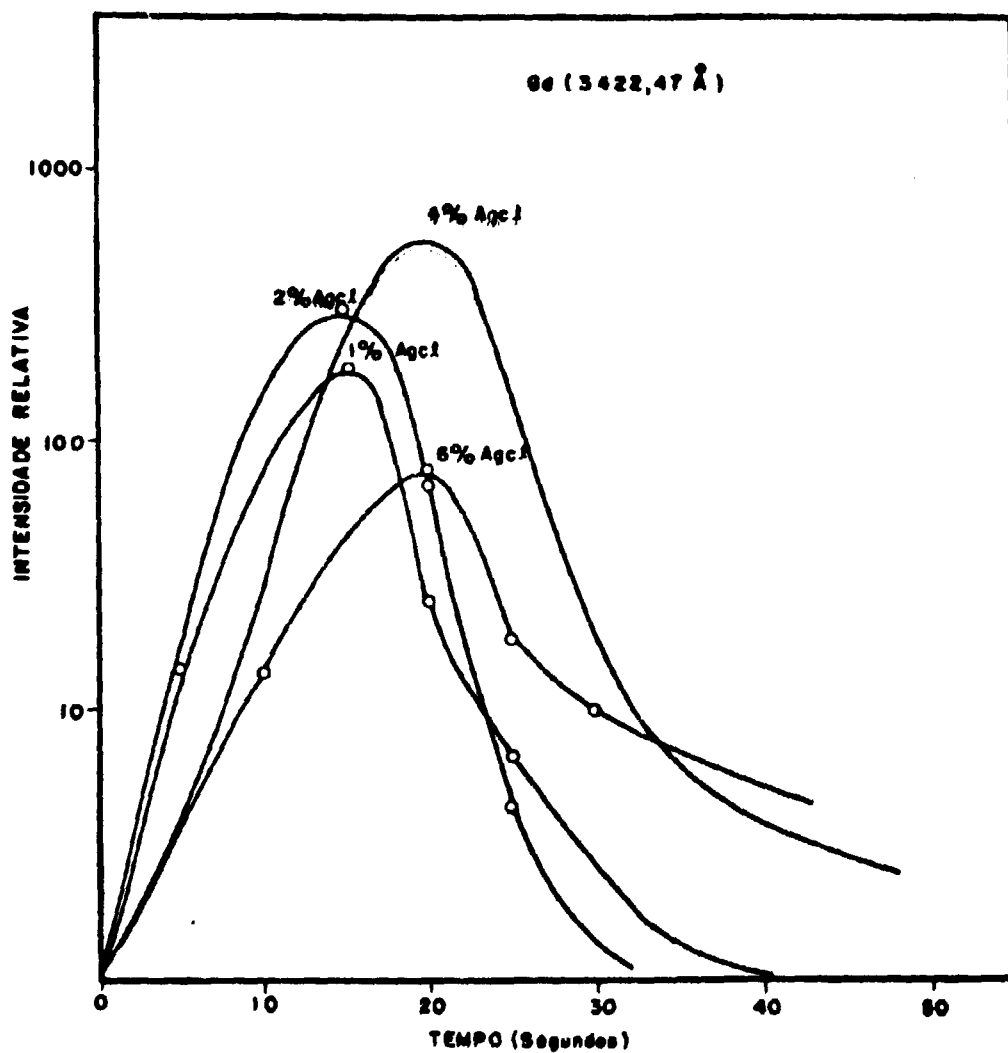


Figura 7 - Curvas de volatilização do elemento gadolínio obtida do padrão 500  $\mu\text{g}$  TR/g  $\text{ThO}_2$ , com quantidades variáveis de cloreto de prata.

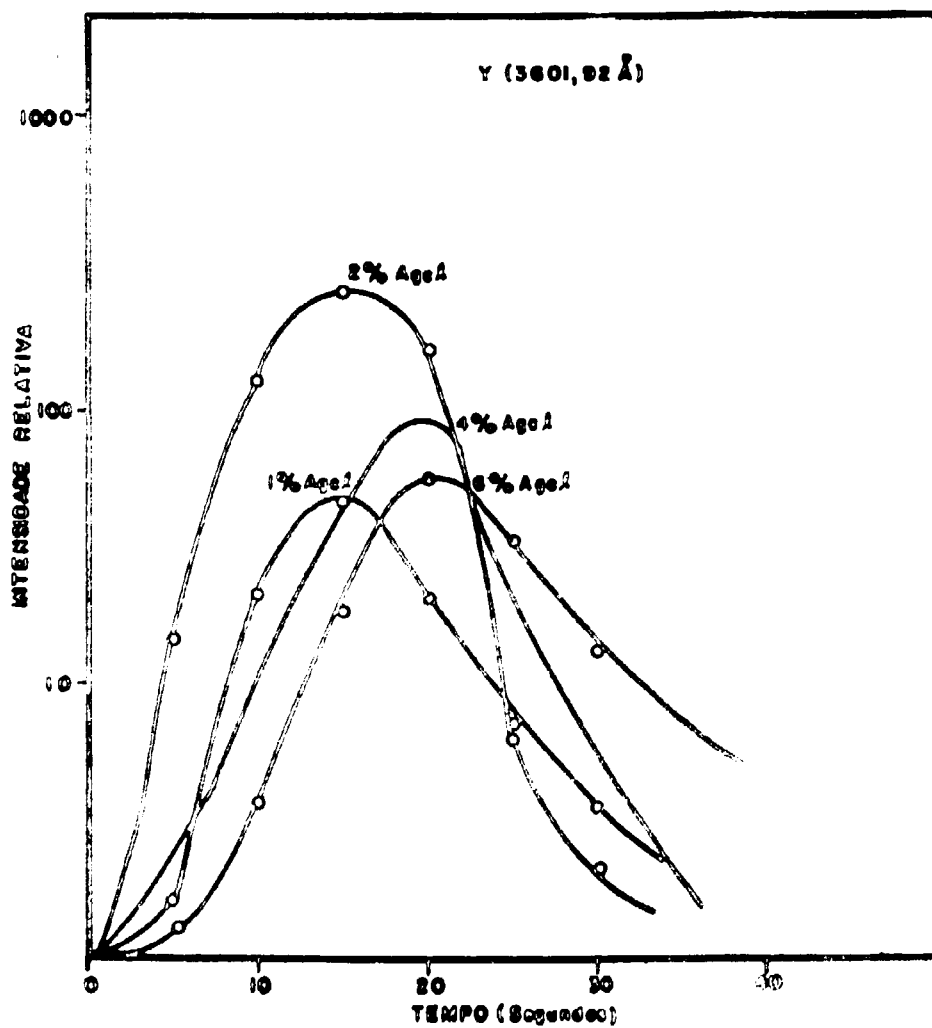


Figura 8 - Curvas de volatilização do elemento ítrio obtida do padrão 500 µg TR/g ThO<sub>2</sub>, com quantidades variáveis de cloreto de prata.

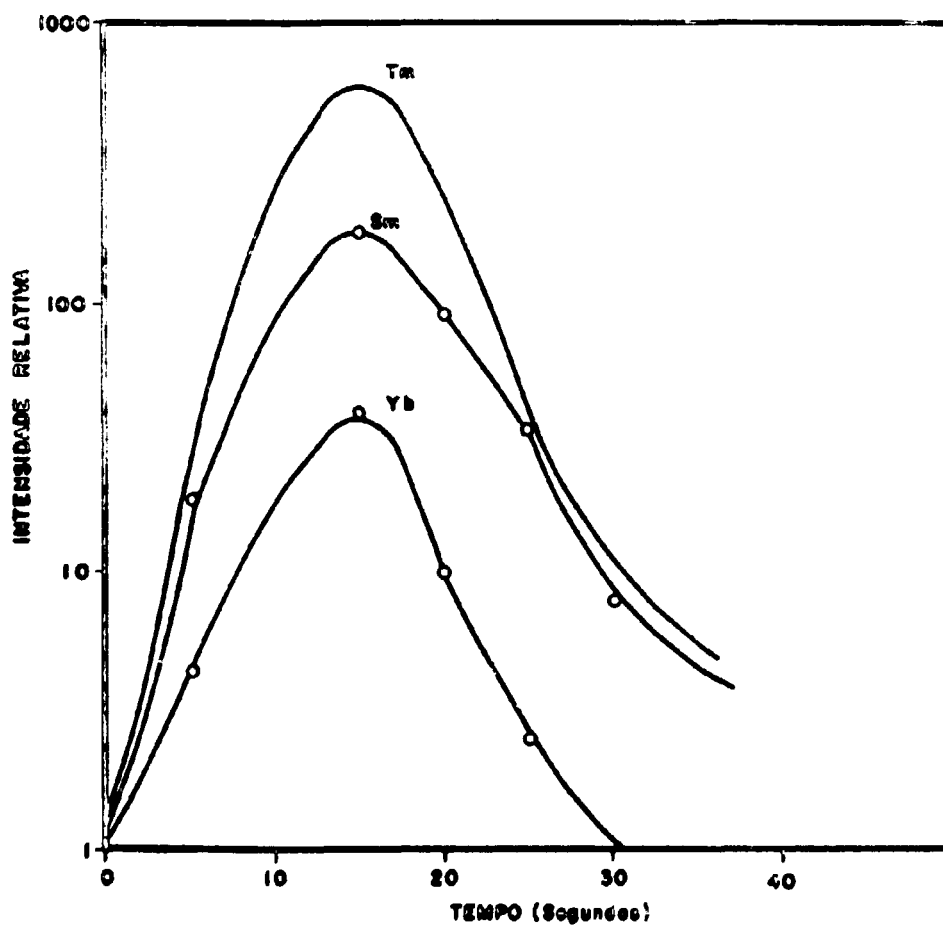


Figura 9 — Curvas de volatilização dos elementos: Túlio (3462, 20Å), Samário (3592, 62Å) e Ítrbio (36194, 19Å) obtida do padrão 500 µg TR/g ThO<sub>2</sub>, com 20% de AgCl.



Assim, na figura 4, para 2% de AgCl o elemento Dy apresenta um pico de intensidade correspondente ao máximo de volatilização, aos quinze segundos de queima. Por outro lado, para as concentrações de 4 e 6% o pico de intensidade está deslocado para um tempo maior

Outros elementos, como Gd, Tm, Yb, La e Y, seguem aproximadamente o mesmo comportamento do Dy.

Um fato interessante é a destilação do tório para as diversas porcentagens de cloreto de prata (figura 6) O máximo de volatilização é alcançado aos quinze segundos de exposição, quando se utilizam as concentrações de 4 a 6% de cloreto de prata. Quando se empregam dois por cento de cloreto de prata o máximo de intensidade relativa se desloca para um valor bem inferior.

Todos estes fatos sugerem que o uso do cloreto de prata, na concentração de 2% sobre ThO<sub>2</sub>, pode ser perfeitamente adaptado ao processo da destilação fracionada dos lantanídios, pois a volatilização do tório é pequena. Deste modo, diminuiu-se a interferência da matriz e aumenta-se a volatilidade dos elementos a serem analisados.

Pelas curvas de volatilização tornou-se possível fixar o tempo de pré-arco em cinco segundos. Observa-se que neste período, onde a queima é irregular, a volatilização dos lantanídios pode ser considerada desprezível. Também foi possível estabelecer o tempo total de queima da amostra no eletrodo. Nota-se pelas curvas obtidas que em trinta e cinco segundos de queima, a destilação dos lantanídios é praticamente completa.

A seleção de um elemento lantanídico, para ser utilizado como padrão interno, é facilitada por meio das curvas de volatilização seletiva. O comportamento de volatilização do elemento La foi observado, sendo escolhido como padrão interno. Este elemento é caracterizado por um espectro simples, não interferindo nas raia dos outros elementos, possui características físicas e químicas semelhantes às dos outros lantanídios e sua velocidade de volatilização é comparável às dos outros elementos, durante o processo de excitação.

A concentração do lantânio, escolhido para padrão interno, deve ser a mesma em todos os padrões utilizados.

### **III.9 – DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM ÓXIDOS DE TÓRIO.**

#### **III.9.1 – Condições experimentais**

- a) Rede de Difração: com 15000 linhas por polegada, máscara de 3 cm de abertura, colocada na frente da rede de difração.
- b) Tempo de pré-exposição: cinco segundos.
- c) Tempo de exposição: trinta segundos.
- d) Corrente: 17 ampères, arco de corrente contínua.
- e) Carga no ânodo: 120 mg de amostra.
- f) Fenda do espectrógrafo: de 10  $\mu$  de largura e 3 mm de altura
- g) Distância entre os eletrodos: 4 mm.
- h) Atmosfera do arco: Mistura contendo 80% de argônio e 20% de oxigênio, em fluxo de gás de quatro litros por minuto.

- i) Placas fotográficas: 2 SA – 1.
- j) Tempo de revelação: 3 minutos revelador D – 19 da Eastman Kodak Company.
- k) Banho Paralizador: Duração de alguns segundos "Stop Bath" da Kodak.
- l) Fixação: tempo cinco minutos; 18°C; "Fixer" da Kodak.
- m) Secagem: Sessenta minutos em temperatura ambiente e mais cinco minutos a quente
- n) Largura da fenda do microfotômetro: 5  $\mu$ .
- o) Altura da fenda do microfotômetro: 0,7 mm

### III.9.2 – Preparação dos eletrodos

Os padrões sintéticos, cuja preparação já foi mencionada no item III.2.4, foram utilizados para a construção das curvas analíticas. Adicionaram-se sobre os padrões sintéticos quantidades adequadas de lantânio, escolhido como padrão interno, a fim de se obter uma concentração de 100  $\mu$ g La/g ThO<sub>2</sub>. Após a adição do padrão interno, os padrões sintéticos foram homogeneizados com dois por cento de cloreto de prata. Utilizou-se um vibrador mecânico, durante três minutos, com bolas de "plexiglas". Após este período, as paredes do frasco foram raspadas, seguindo-se mais três minutos de agitação. Desta mistura (padrão sintético mais cloreto de prata) utilizou-se uma massa de 120 mg para o enchimento do eletrodo. Para cada padrão sintético foram preparados seis eletrodos. A massa do óxido de tório (padrão) é introduzida no eletrodo por meio de um pequeno funil de aço inoxidável e prensada com uma vareta de perfuração. Este procedimento permitiu comprimir a amostra e abrir uma cratera no interior da massa do óxido.

### III.9.3 – Curvas analíticas

Os resultados dos estudos das curvas de volatilização seletiva dos elementos lantanídicos analisados em matriz de óxido de tório evidenciou a possibilidade da utilização do cloreto de prata para a volatilização das impurezas, empregando-se a técnica da destilação fracionada.

As curvas analíticas, para os elementos Eu, Sm, Gd, Dy, Yb, Y, Tm, Er e Lu (figuras 10, 11, 12 e 13), foram obtidas a partir da excitação de seis séries completas de padrões sintéticos, contendo 2% de cloreto de prata, segundo as condições experimentais descritas no item III 9.1.

As concentrações indicadas nas curvas analíticas já estão correlacionadas com o fator de enriquecimento, devido a separação química das TR, quando se utiliza no processo de separação uma massa de 79 gramas de nitrato de tório dodecahidratado (trinta gramas de óxido de tório). Pode-se notar que existe um fator de enriquecimento de duzentas e cinqüenta vezes.

As medidas das porcentagens de transmitâncias das linhas espectrais foram obtidas por meio de um microfotômetro comparador e transformada em função Seidel. A transformada Seidel (100/T-1) é muito importante, principalmente quando se trabalha com baixas concentrações; o emprego desta função permite maior linearidade da curva de trabalho, principalmente na região correspondente ao início da curva. Os valores da função Seidel são transformados em intensidades relativas por meio da curva de calibração da emulsão fotográfica. Cada ponto indicado nas curvas analíticas corresponde à média aritmética das intensidades das raia obtidas pela queima de seis padrões de mesmo valor. A correção do espectro de fundo, quando necessária, foi realizada por meio da diferença entre o logaritmo da intensidade relativa da raia do elemento e o logaritmo da intensidade do fundo medida nas proximidades da linha.

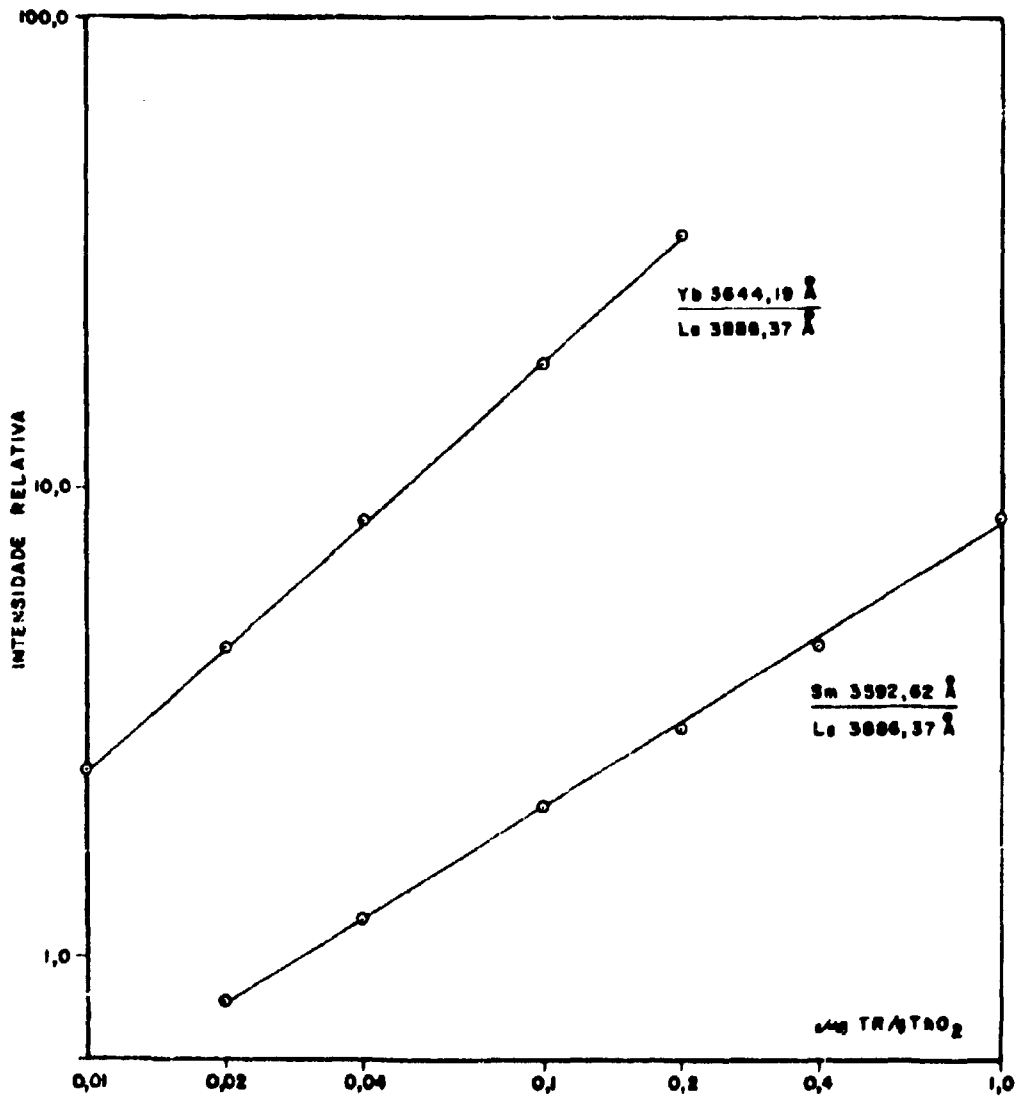


Figura 10 - Curvas de trabalho para os elementos: .térbio e Samário.

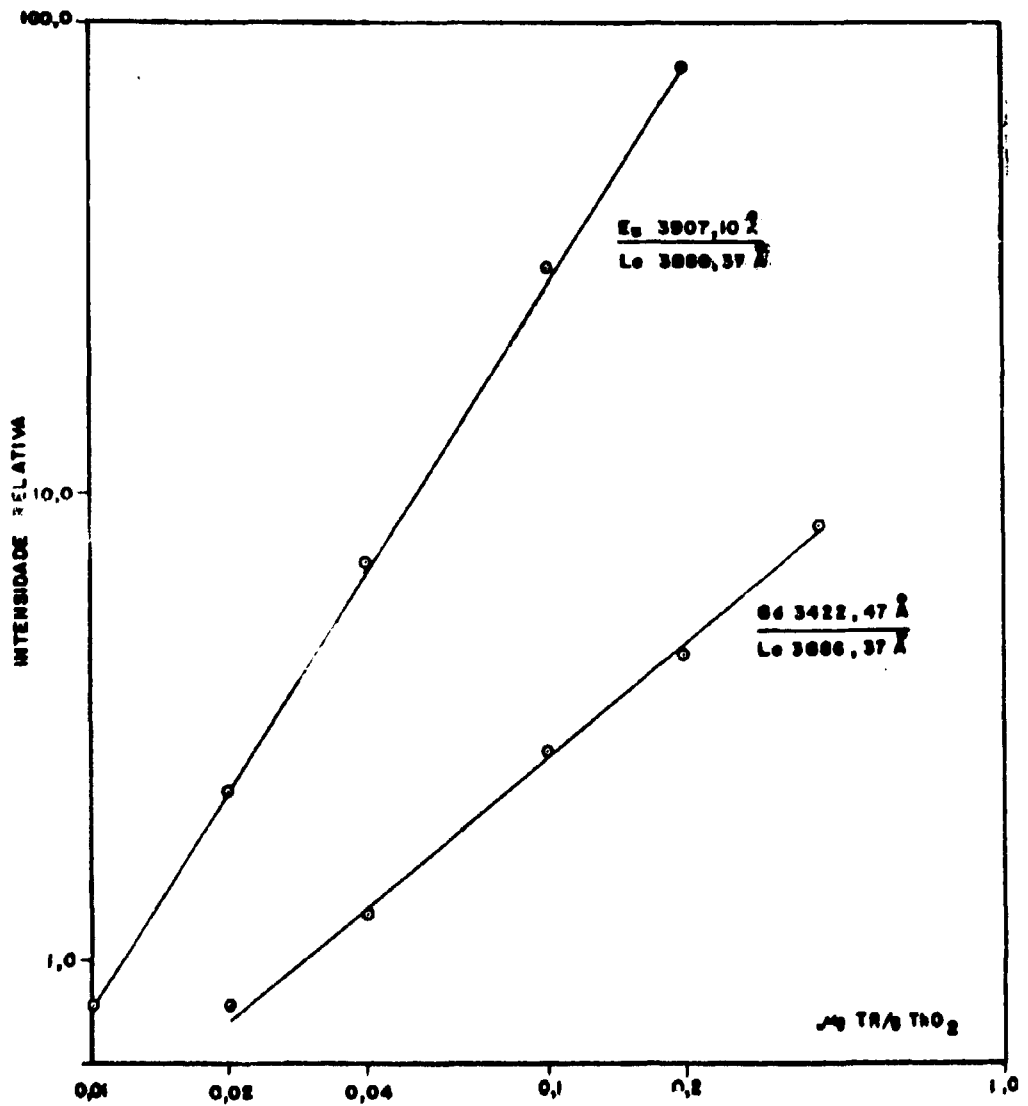


Figura 11 – Curvas de trabalho para os elementos: Európio e Gadolínio.

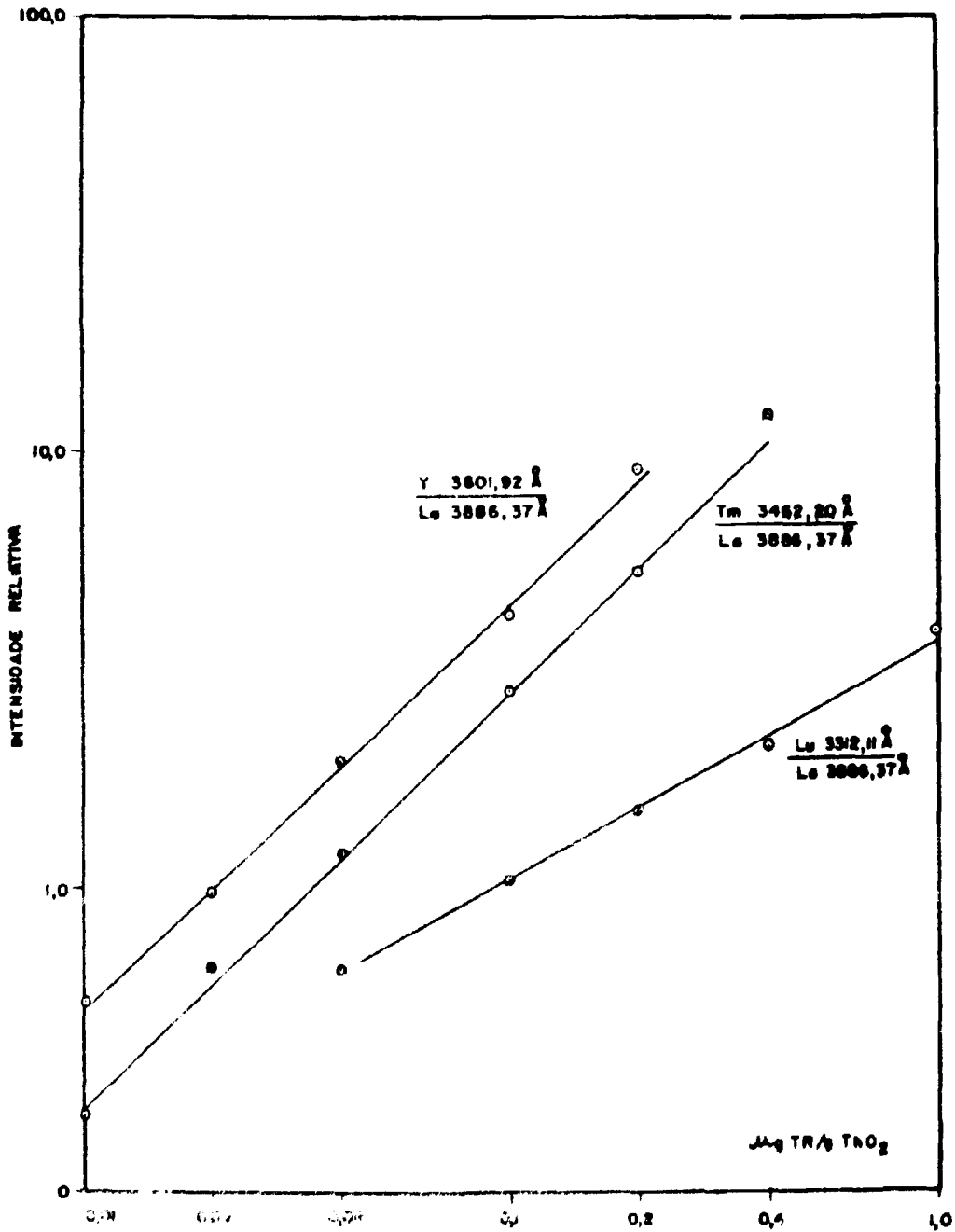


Figura 12 — Curvas de trabalho para os elementos: Ítrio, Túlio e Lutécio.

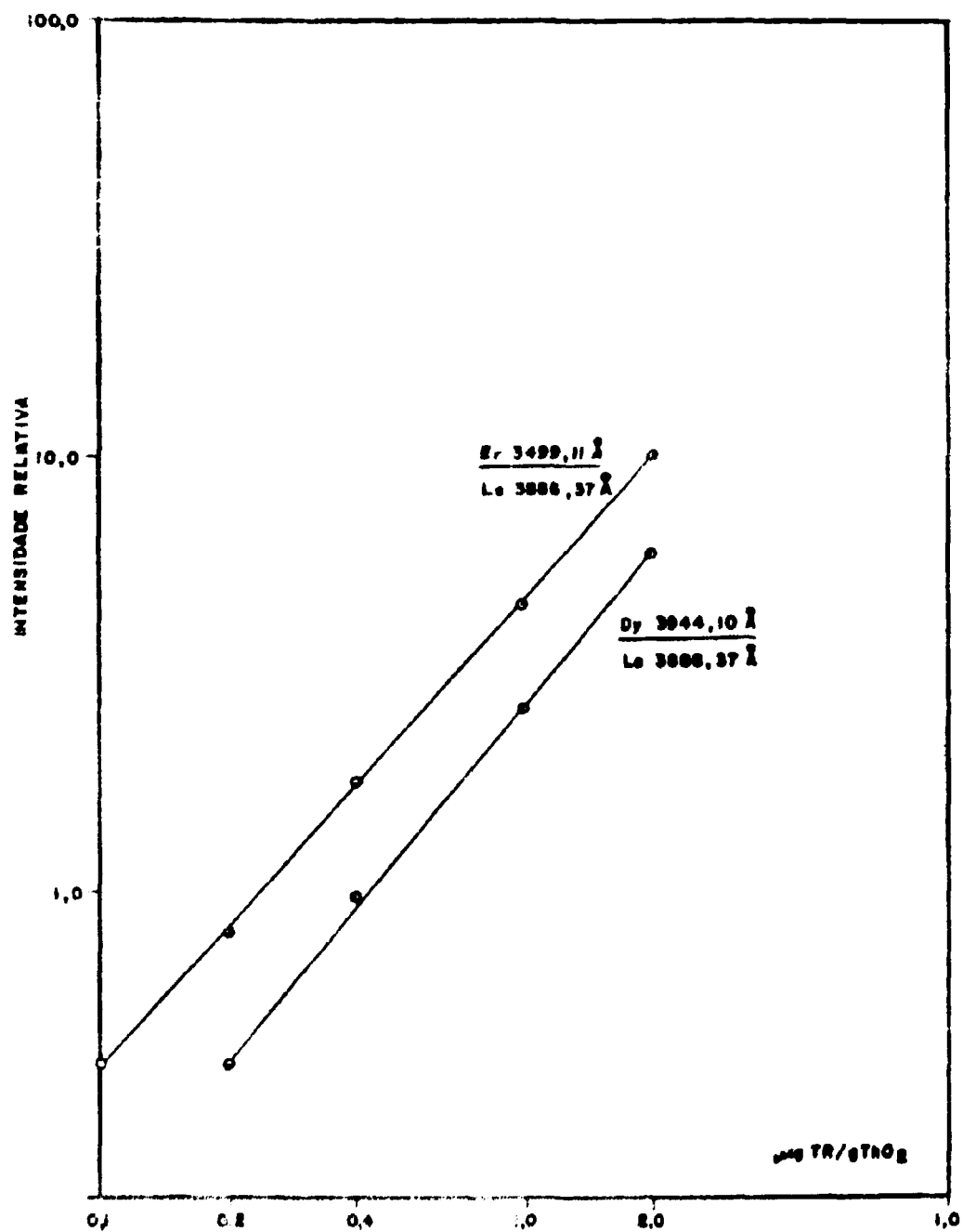


Figura 13 – Curvas de trabalho para os elementos: Érbio e Disprósio.

## CAPÍTULO IV

### IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1 – SEPARAÇÃO TR-Th/CELULOSE-HNO<sub>3</sub>-ÉTER

O método de enriquecimento prévio, no qual as TR são retidas em celulose ativada, em meio ácido nítrico e éter, mostrou ser eficiente e apresentou vantagem, quando comparado com outros métodos de separação de TR em tório.

Os processos de extração com solventes exigem vários estádios até que praticamente todo o tório seja removido, além disso estes métodos separam o maior constituinte (tório) e não as impurezas. A troca iônica torna-se difícil quando a separação ocorre em grandes quantidades de tório, além de um consumo excessivo de reagentes e tempo prolongado.

O método aqui descrito é essencialmente de caráter analítico, no qual o tempo de análise é extremamente importante. Por isso, optou-se pelo processo de enriquecimento prévio realizado em copo. A operação em copo é simples, rápida e apresentou resultados compatíveis com o processo em coluna, contribuindo ainda para um menor consumo de éter.

A pequena quantidade de tório que acompanha as TR não interfere no processo de análise espectrográfica e, conseqüentemente, não há necessidade de sua separação total. Pelo contrário, este tório residual foi aproveitado como coletor das TR na precipitação com ácido oxálico. Deste modo foi possível estabelecer um método espectroquímico indireto com apenas um processo de pré-concentração.

Os experimentos mostraram que a dissolução do nitrato de tório em éter e ácido nítrico deve ser perfeitamente homogênea e límpida. O aparecimento de uma segunda fase, seja aquosa ou sólida, indica que a amostra de tório não foi transformada quantitativamente em nitrato de tório dodecahidratado. Este é um ponto importante na técnica, para o qual chamamos a atenção dos analistas.

A sorção pela celulose, nas condições deste trabalho, não é específica para as TR. Vários outros metais podem ser retidos nela. Verificou-se a fixação de ferro, chumbo, cádmio, níquel, zinco e cobre, durante a separação química, na celulose ativada. Para eliminar a interferência destes elementos na análise espectrográfica, introduziu-se no método uma purificação final, por meio de uma precipitação seletiva das TR com ácido oxálico, após eluição da celulose.

#### IV.2 – DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DAS TR

O método analítico aqui proposto para a determinação de TR em compostos de tório mostrou ser eficiente. Conseguiu-se neste trabalho combinar uma técnica espectrográfica (destilação fracionada), largamente utilizada, com apenas um processo de separação (cromatografia em celulose-ácido nítrico-éter), resultando um método relativamente rápido, simples e, principalmente, sensível.

O método pode ser aplicado diretamente aos compostos de tório, sem separação química prévia, quando a concentração das TR excede o valor de 5 µg TR/g ThO<sub>2</sub>. Mesmo quando aplicado diretamente, este método espectroquímico apresenta melhor sensibilidade que os demais métodos diretos apresentados na literatura<sup>(14)</sup>. Na tabela VII relacionam-se os intervalos úteis de concentração utilizados para a construção das curvas analíticas para os elementos estudados.

Como, neste trabalho, optou-se pela técnica da destilação fracionada com carreadores, tornou-se necessário o estudo da volatilização seletiva dos elementos lantanídicos em função de diversas concentrações de cloreto de prata em óxido de tório.

Tabela VII

Determinação Espectrográfica de TR em Tório.  
Intervalo Útil do Teor das TR em ThO<sub>2</sub>, com e sem  
o Emprego de Pre-Concentração

Elemento	Método indireto μg TR/g ThO <sub>2</sub>	Método direto μg TR/g ThO <sub>2</sub>
Eu	0,01 – 0,20	2,5 – 50,0
Gd	0,02 – 0,40	5,0 – 100,0
Sm	0,02 – 1,00	5,0 – 250,0
Dy	0,20 – 2,00	50,0 – 500,0
Yb	0,01 – 0,40	2,5 – 50,0
Y	0,01 – 0,20	2,5 – 50,0
Tm	0,01 – 0,40	2,5 – 100,0
Er	0,10 – 2,00	25,0 – 500,0
Lu	0,04 – 1,00	10,0 – 250,0

Com base nas curvas de volatilização seletiva verificou-se que o melhor efeito sobre a destilação fracionada das TR é conseguido usando-se 2% de cloreto de prata sobre a amostra a ser analisada (ThO<sub>2</sub>).

As curvas analíticas foram construídas com o emprego de padrões sintéticos. Os pontos da curva correspondem à média aritmética de seis valores de intensidades, obtidas através da excitação de seis eletrodos de um mesmo padrão. Foram selecionadas as melhores linhas espectrais dos elementos lantanídicos dentre aquelas que apresentaram o mínimo de interferência e a melhor relação de intensidades linha-fundo. A emulsão fotográfica (SA-1) foi calibrada em duas regiões do espectro de ferro. Para alguns elementos lantanídicos, como Ce, Pr, Nd, Tb, e Ho não foi possível atingir o nível de sensibilidade desejada; portanto estes elementos não foram analisados quantitativamente por este método.

#### IV.3 – PRECISÃO DO MÉTODO E LIMITE DE DETECÇÃO

A precisão do método espectrográfico foi calculada em termos de coeficiente de variação, correspondente a um ponto médio das curvas analíticas consideradas.

O coeficiente de variação, o desvio padrão, e o coeficiente de variação percentual foram calculados e relacionados na tabela VIII. Utilizaram-se resultados obtidos por meio da queima de dezoito eletrodos de um mesmo padrão sintético, nas condições experimentais descritas no capítulo III (item III.9.1.).

Os cálculos estatísticos que expressam a precisão baseiam-se na suposição de que as observações feitas seguem uma distribuição normal. Para fins práticos é considerada boa quando apresenta coeficientes de variação percentual entre 15 a 20%. Como pode ser observado, o método proposto apresenta precisão razoável, dentro dos limites requeridos, quando se trata de análise de traços.

Os limites de detecção para todos os lantanídios foram calculados, eles expressam o valor da massa (micrograma) de cada elemento lantanídico no eletrodo, referente ao menor ponto da curva analítica. Na tabela IX compara-se o limite de detecção para cada elemento, calculado neste trabalho, com os limites apresentados por outros trabalhos.



Tabela VIII

Precisão do Método Espectrográfico  
Resultados de Dezoito Determinações para cada Elemento (3, pg.94)

Elementos	Desvio Padrão ( S )	( S / $\bar{X}$ )	Coefficiente de Variação $\frac{100 \cdot S}{\bar{X}}$
Eu	1,06	0,045	4,5
Gd	2,50	0,048	4,8
Sm	4,60	0,091	9,1
Dy	6,35	0,073	7,3
Yb	2,48	0,103	10,3
Y	3,57	0,067	6,7
Tm	3,65	0,074	7,4
Er	1,34	0,055	5,5
Lu	4,78	0,092	9,2

Tabela IX

Comparação do Limite de Detecção  
das Terras Raras em Tório. (Microgramas)

Elemento	Presente trabalho	Ref. 10	Ref. 14	Ref. 26	Ref. 35	Ref. 44
Eu	0,05	0,50	0,02	0,01	0,10	0,40
Gd	0,10	0,50	0,20	0,10	0,10	0,40
Sm	0,10	0,50	1,00	0,10	0,10	1,00
Dy	0,10	0,50	0,02	0,10	0,20	1,00
Yb	0,05	0,10	0,02	0,10	0,10	....
Y	0,10	....	0,20	....	....	....
Tm	0,05	....	....	....	0,20	....
Er	0,10	0,05	0,50	0,50	0,30	1,00
Lu	0,20	....	....	0,10	0,10	....

#### IV.4 – APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método aqui apresentado foi idealizado para ser aplicado na determinação de traços de lantanídeos como contaminantes do nitrato de tório de elevada pureza, preparado nos laboratórios e na Usina Piloto da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

A primeira aplicação deste método foi a análise de uma amostra de nitrato de tório purificada pelo Grupo do Tório CEQ-IEA, a partir do concentrado de hidroxicarbonato de tório proveniente da industrialização da monazita brasileira (USAM, São Paulo.). Os resultados da análise estão na tabela X.

**Tabela X**

Determinação Espectroquímica de Lantanídeos em uma Amostra de Nitrato de Tório Produzida na Usina Piloto de Purificação de Tório, CEQ-IEA

Elementos	$\mu\text{g Ln/g ThO}_2$
Eu	0,015
Gd	0,030
Sm	0,150
Dy	0,200
Yb	0,015
Y	0,015
Lu	0,060
Tm	0,015
Er	0,015

#### IV.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método, aqui apresentado, permite o controle de pureza em relação aos elementos lantanídicos no tório produzido para uso como combustível nuclear, consistindo em uma ferramenta analítica valiosa para acompanhar com relativa rapidez as diversas fases de produção de tório.

O método apresenta sensibilidade satisfatória, sendo possível atingir, para alguns elementos lantanídicos, limite de detecção de até 0,05  $\mu\text{g}$  (tabela IX). Os limites calculados para os lantanídeos são comparáveis aos demais trabalhos encontrados na literatura (tabela IX). Os limites satisfazem plenamente as exigências requeridas para um controle de impurezas ao nível de traços.

A precisão do método é boa, variando entre 4 a 10% para a maioria dos elementos (tabela VIII). A exatidão do método pode ser vista na tabela IV e pode ser considerada satisfatória.

É possível melhorar a sensibilidade do método empregando maior massa de amostra (nitrato de tório) para a separação química, aumentando deste modo, o fator de enriquecimento.

#### ABSTRACT

A method for spectrographic determination of Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm and Lu in thorium compounds has been developed. Sensibilities of 0.01  $\mu\text{g}$  rare earths/g  $\text{ThO}_2$  were achieved.

The rare earth elements were chromatographically separated in a nitric acid – ether – cellulose system. The solvent mixture was prepared by dissolving 11% of concentrated nitric acid in ether. The method is based upon the sorption of the rare earths on activated cellulose, the elements being eluted together with 0.01 M  $\text{HNO}_3$ . The retention of the  $^{152,154}\text{Eu}$  used as tracer was 99.4%. The other elements showed recoveries varying from 95 to 99%.

A direct carrier distillation procedure for the spectrochemical determination of the mentioned elements was used. Several concentrations of silver chloride were used to study the volatility behavior of the rare earths. 2%  $\text{AgCl}$  was added to the matrix as definite carrier, being lanthanum selected as internal standard. The average coefficient of variation for this method was  $\pm 7\%$ .

The method has been applied to the analysis of rare earths in thorium compounds prepared by Thorium Purification Pilot Plant at Atomic Energy Institute, São Paulo

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL-754, do Curso de Pós-Graduação, do Instituto de Química – USP).
2. AHRENS, L. H. *Spectrochemical Analysis*. Cambridge, Mass., Addison Wesley, 1954.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. *Methods for emission spectrochemical analysis*. 3.ed. Philadelphia, 1960.
4. AVNI, R. & BOUKOBZA, A. Direct method (cathode region) for The espectrochemical determination of rare earths in uranium, thorium and zirconium matrices. *Spectrochim. Acta B*, Berlin, 24:515-31, 1969.
5. BLACKMORE, R. H. et alii. *Distribution of rare-earths tracers between aqueous and tributyl phosphate diluent phases: final report*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jun. 1952. (BMI-261).
6. BOUMANS, P. W. J. M. *Theory of spectrochemical excitation*. London, Hilger & Watts, 1966.
7. BRILL, D. et alii. *Métodos analíticos para controle do processamento químico do urânio e tório*. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisa, Jul. 1959. (LPO-2)
8. CALKINS, R. B. et alii. *Final report on recovery of thorium and uranium from monazite sand*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Sep. 1950. (BMI-243A)
9. CARTER, J. A. & DEAN, J. A. Determination of traces of certain rare earths in uranium compounds by ion exchange and spectrography. *Appl. Spectrosc.*, New York, 14(2) 50-2, 1960.
10. CENTER, E. J. et alii *The determination of rare earths in thorium*. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, May 1952. (BMI-260).
11. CUMMINGS, T. F. & KORKISCH, J. Anion-exchange separation of Thorium from the rare earths in an acetone-hydrochloric acid medium. *Anal. Chim. Acta*, New York, 40:520-3, 1968.
12. DANON, J. Separation of thorium and rare-earth elements in nitric acid media by anion exchange. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 5:237-9, 1958.
13. DELGROSSO, D. A. & LANDIS, F. P. *LSBR/LWB development program: the spectrographic analysis of thoria*. Schenectady, N. Y., Knolls Atomic Power Lab., May 1967. (KAPL-M-6702, Rev.).
14. DEPPE, A. L. *Aplicação da técnica da destilação fracionada com carreador na determinação espectroquímica dos elementos lantanídios e ítrio em matriz de óxido de tório*. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado).

15. FARIS, J. P. & BUCHMAN, R. F. *Some applications of anion exchange spectrographic procedures in a nitric acid medium*. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology: 4th conference, Gatlinburg, Tenn. Oct. 12-14, 1960. Oak Ridge National Lab., 1961. p. 185-94. (TID-7606).
16. FASSEL, V. A. et alii. Conducting briquet technique of spectrographic analysis (paper read at The Pittsburgh conference on analytical Chemistry and applied spectroscopy, March 5 to 7, 1952). *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 24:606, 1952.
17. FASSEL, V. A. et alii. Quantitative spectrographic analysis of rare earth elements. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1010-4, 1955.
18. FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:418-22, 1958.
19. FELDMAN, C. et alii. Spectrochemical analysis: research and development. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge. *Chemistry Division quarterly progress report for period ending June 30, 1949*. Oak Ridge, s.d. p. 232-5. (Microficha).
20. GORDON, L. et alii. Concentration of microgram amounts of rare earths in thorium: precipitation and ion exchange procedures. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:1476-9, 1956.
21. GRAMPUROHIT, S. V. et alii. *Spectrographic determination of Ce, Pr, and Nd in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Trombary, Atomic Energy Establishment, 1964. (AEET/Spec.16)
22. GUPTA, S. S. & MUKERJEE, D. Chromatographic separation of rare earths and uranium from thorium. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 213:38-9, 1965.
23. HETTEL, H. J. & FASSEL, V. A. Quantitative separation of small amounts of rare earths from thorium, uranium and zirconium by ion exchange. Ames, Iowa, Iowa State College, Dec. 1956. (ISC-851). (Microficha).
24. HIRT, R. C. & NACHTRIEB, N. H. Spectrographic determination of rare earth elements in uranium compounds. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 20:1077-8, 1948.
25. JOSHI, B. D. & PATEL, B. M. *Chemical separation and spectrographic determination of trace amounts of rare earth elements in uranium*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970. (BARC-517).
26. JOSHI, B. D. & PATEL, B. M. *Spectrochemical determination of some rare earths in uranium using lithium fluoride-silver chloride carrier*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1969. (BARC-441).
27. KEENAN, R. G. & WHITE, C. E. Suppression of cyanogen bands in the direct current graphite arc by lithium chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:887-92, 1953.
28. KEMBER, N. F. United Kingdom Department of Atomic Energy (Ministry of Supply) Rept. CRL-AE-23; reissued by Technical Information Division, U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn. apud FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:422, 1958.
29. LERNER, M. W. & PETRETIC, G. J. Separation of rare earths from thorium nitrate. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:227-9, 1956.

30. LORDELLO, A. R. *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972 (Dissertação de Mestrado)
31. LOURENÇO, O. B. *Da espectrografia de emissão na análise química quantitativa*. São Paulo, 1941 (Tese).
32. MYKYTIUK, A. et alii. Direct determination of small quantities of rare earth and yttrium oxides in thorium by emission spectroscopy. *Talanta*, London, 13:175-84, 1966
33. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, McGraw-Hill, 1950
34. NAGLE, R. A. & MURTHY, T. K. S. An ion exchange method for the separation of thorium rare earths, and its application to monazite analysis. *Analyst*, London, 84:37-41, 1959
35. NELMS, J. R. & VOGEL, R. S. Direct spectrometric determination of Dy, Eu, Gd, and Sm in high-purity thorium dioxide. *Appl. Spectrosc.* New York, 21:242-5, 1967.
36. NORRIS, J. A. & PEPPER, C. E. Quantitative spectrochemical analysis of rare earth mixtures. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 24:1399-403, 1952.
37. RAAEN, H. P. ed. *Analytical Chemistry Division semiannual progress report for period ending April 20, 1955*. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Jul. 1955. (ORNL-1880, rev.). (Microficha).
38. RODDEN, C. J. *Quarterly progress report for the period ending March 31, 1952*. New Brunswick Lab., Sep. 1952. (TID-10155)
39. RADWAN, Z. et alii. Spectrographic determination of trace amounts of rare earths. 1. Analysis of lanthanum and yttrium by the powder sifting method. *Appl. Spectrosc.*, New York, 17:1-5, 1963.
40. SCRIBNER, B. F. & MULLIN, H. R. *Carrier-distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials*. Washington, D. C., National Bureau of Standards, 1946 (Research paper, v. 37, RP 1753).
41. SELWOOD, P. W. A quantitative study of the lanthanum-neodymium separation, *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., 58:1751-3, 1936.
42. SHORT, H. G. & DUTTON, W. L. Determination of rare earth elements and yttrium in uranium compounds. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 20:1073-6, 1948.
43. STRELOW, F. W. E. Separation of thorium from rare earths, zirconium, and other elements by cation exchange chromatography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 31:1201-3, 1959.
44. STRZYZEWSKA, B. et alii. Spectrographic determination of trace amounts of rare earths. 3. Determination of all rare earth elements by the carrier distillation method. *Appl. Spectrosc.*, New York, 20:236-9, 1966.
45. WARING, C. L. & MELA JR. H., Method for determination of small amounts of rare earths and thorium in phosphate rocks. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:423-5, 1953.
46. WRAY, L. W. *Determination of rare earth impurities in thorium by spectrographic methods*. Chalk River, Ont., National Research Council of Canada, Atomic Energy Project, Aug. 1957. (CRDC-742).

