

ELÁDIO DE ALMEIDA PIMENTEL

SEPARAÇÃO E ANÁLISE

DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS

Dissertação apresentada ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da UFMG, para obtenção do título de "Mestre em Ciências"

ORIENTADOR:

DRA. MOEMA GONÇALVES DE ALVARENGA

A

Patrícia
Paula
Sérgio
Júnia, e
Marcelo

Diretoria do IPR - CBTN

Harry Gomes

Moema Gonçalves Alvarenga

Edson Della Torres Ferreira

José Soares Martins

José Ribeiro da Silva

Jussara Elias Gualberto

Sidmar Mariano Ferreira

Victório Angelo Baldi

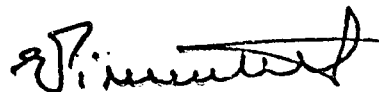
Zilmar Lima Lula

Lenira Lúcia Santos

Maria Lúcia Donnard

Yêda Maria Rodrigues,

enfim, a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado,

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Yêda Maria Rodrigues', written in a cursive style.

Novembro/73.

S I N O P S E

O emprego de resinas trocadoras de íons e ácido cítrico 0,1% como eluente na separação das terras raras já foi estudado por muitos autores. Procurou-se, neste trabalho, melhorar tal separação, associando o ácido acético ao ácido cítrico, além de tentar meios analíticos capazes de dosar parte dos lantanídeos. Para isso, fez-se uma revisão da teoria eletrônica, dos métodos analíticos em geral, dos princípios básicos dos trocadores iônicos e do emprego de soluções cítricas para, então, proceder-se a tentativas experimentais.

Ficou estabelecido que a relação ácido cítrico (solução A) e ácido acético (solução B) na proporção de 10:1 em pH=4,00 favorecia a separação das TR estudadas. - Sob o aspecto analítico, a ativação neutrônica, a espectrofotometria, a polarografia, a volumetria e a gravimetria permitiram meios de dosar com segurança oito dos quatorze lantanídeos: samário, neodímio, praseodímio, lantânio, cério, hólmio, érbio e európio.

A B S T R A C T

The use of ion exchange resins and 0,1% citric acid as eluent, has been studied by many authors (workers), in the problem of rare earth separation.

This work was intended to improve the separation by the combined use of acetic and citric acid, and also to try out analytical methods for determining some of the lanthanides.

The theoretical basis of the analytical methods, as well as the principles of ion exchangers and the use of citric solutions have been revised before starting with the experimental work.

Separations of the R.E. studied were favorable when citric acid (solution A) and acetic acid (solution B) were used in the proportion of 10:1 at pH=4,00.

Neutron activation, spectrophotometric, polarographic, volumetric and gravimetric procedures, allowed the determination of eight R.E.: samarium, neodymium, praseodymium, lanthanum, cerium, holmium, erbium and europium.

S U M Á R I O

1.	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
1.1.	OBJETIVO	3
1.2.	ESTUDOS REALIZADOS	4
2.	<u>SISTEMÁTICA DAS TERRAS RARAS</u>	6
2.1.	ASPECTOS GERAIS	6
2.1.1.	<u>Introdução</u>	6
2.1.2.	<u>Descoberta</u>	9
2.1.3.	<u>Ocorrência</u>	9
2.1.4.	<u>Reservas, demanda e aplicação</u>	11
2.1.5.	<u>Extração e separação</u>	13
2.1.6.	<u>Aspectos econômicos</u>	15
2.2.	CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA	16
2.3.	PARTICULARIDADES QUÍMICAS	21
3.	<u>QUÍMICA ANALÍTICA DOS LANTANÍDEOS</u>	23
3.1.	INTRODUÇÃO	23
3.2.	ABERTURA DAS AMOSTRAS	25

3.3.	MÉTODOS QUÍMICOS	25
3.3.1.	<u>Métodos gravimétricos</u>	26
3.3.1.1.	Lantanídeos total	26
3.3.1.2.	Determinação de lantaní- deos leves e pesados	28
3.3.1.3.	Determinação do cério ...	28
3.3.2.	<u>Extração por solvente</u>	29
3.3.3.	<u>Métodos volumétricos</u>	30
3.3.3.1.	Lantanídeos total	30
3.3.3.2.	Determinação do cério ...	30
3.3.3.3.	Determinação do európio .	30
3.4.	MÉTODOS FÍSICOS	31
3.4.1.	<u>Espectrofotometria</u>	31
3.4.1.1.	Cálculo da concentração .	33
3.4.2.	<u>Análise por ativação</u>	36
3.4.3.	<u>Polarografia</u>	37
3.4.3.1.	Európio	37
3.4.3.2.	Cério	37
4.	<u>RESINAS TROCADORAS DE ÍONS</u>	39
4.1.	DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO	39
4.2.	TROCADORES IÔNICOS	44
4.2.1.	<u>Trocadores iônicos naturais</u>	44
4.2.2.	<u>Trocadores orgânicos naturais</u>	45
4.2.3.	<u>Trocadores iônicos sintéticos</u>	47
4.2.3.1.	Resinas modernas - estru- tura	48
4.2.3.2.	Trocadores catiônicos ...	50
4.3.	TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA	52
4.3.1.	Operação em coluna	54
4.3.2.	Características das colunas	54

4.4.	TEORIA DA TROCA IÔNICA	56
4.4.1.	<u>Equilíbrio de troca iônica</u>	57
4.4.1.1.	Coeficiente de seletividade	59
4.4.1.2.	Coeficiente de distribuição	59
4.4.1.3.	Fator de separação	62
4.4.2.	<u>Curvas de eluição</u>	62
4.4.3.	<u>Seletividade</u>	67
5.	<u>UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO COMO ELUENTE</u>	70
5.1.	INTRODUÇÃO	70
5.2.	MECANISMO DA SEPARAÇÃO DAS TR POR TROCA IÔNICA	72
5.3.	MÉTODO SPEDDING	74
5.3.1.	<u>Soluções cítricas a 5%</u>	77
5.3.2.	<u>Soluções cítricas a 1% e 0,5%</u>	78
5.3.2.1.	Efeito do pH	78
5.3.2.2.	Efeito da temperatura ...	81
5.3.2.3.	Efeito vazão	81
5.3.2.4.	Efeito da dimensão dos grãos de resina	81
5.3.3.	<u>Soluções cítricas a 0,1%</u>	81
5.4.	MÉTODO SHIBATA	84
5.5.	ESTUDO COMPARATIVO DOS DOIS MÉTODOS	85
5.6.	MODIFICAÇÕES SUGERIDAS	89
6.	EXPERIMENTAL	92

6.1.	PREPARAÇÕES	93
6.1.1.	<u>Amostras</u>	93
6.1.2.	<u>Colunas</u>	93
6.1.3.	<u>Soluções eluentes</u>	95
6.2.	SEPARAÇÕES E ANÁLISES	96
6.2.1.	<u>Métodos gravimétrico e volumétrico</u> .	98
6.2.2.	<u>Ativação neutrônica</u>	100
6.2.3.	<u>Polarografia</u>	100
6.3.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	100
	<u>Experiência 1</u>	101
	<u>Experiência 2</u>	103
	<u>Experiência 3</u>	104
	<u>Experiência 4</u>	105
	<u>Experiência 5</u>	107
	<u>Experiência 6</u>	110
	<u>Experiência 7</u>	112
	<u>Experiência 8</u>	116
	<u>Experiência 9</u>	119
	<u>Experiência 10</u>	121
	<u>APÊNDICE 1</u>	123
7.	<u>DISCUSSÃO E CONCLUSÃO</u>	124
7.1.	DISCUSSÃO	124
7.2.	MÉTODOS ANALÍTICOS	130
7.3.	CONCLUSÃO	131
	BIBLIOGRAFIA	134

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

<u>FIGURAS</u>	Pág.
Figura 2.1. Descoberta das terras leves a partir da gadolinita	8
Figura 2.2. Descoberta das terras pesadas a partir da cerita	9
Figura 3.1. Espectro de absorção de uma mistura de perclorato de TR	34
Figura 4.1. Número de publicações científicas sobre troca iônica	42
Figura 4.2. Montagem de uma coluna de troca iônica	45
Figura 4.3. Isotermas de troca iônica	60
Figura 4.4. Comportamento esquemático de uma coluna trocadora de íons	64
Figura 4.5. Curva esquemática do VBT	65
Figura 4.6a. Curva teórica nas condições perfeitas de equilíbrio	67
b. Curva nas condições de não equilíbrio	67
Figura 5.1. Curva de eluição total sob condições favoráveis de operação	79
Figura 5.2. Efeito do pH na eluição do neodímio e praseodímio	80

	Pág.
Tabela 2.4. Cores dos íons trivalentes dos lantanídeos	20
Tabela 3.1. Métodos de determinação individual dos lantanídeos	24
Tabela 3.2. Principais métodos de separação entre as TR e outros elementos associados	27
Tabela 3.3. Dados para análise por ativação	38
Tabela 4.1. Classificação dos vários tipos de cromatografia	43
Tabela 4.2. Tipos básicos de trocadores inorgânicos	46
Tabela 4.3. Grupos funcionais mais comuns	51
Tabela 5.1. Estudo comparativo dos eluentes	91
Tabela 6.1. Composição média do "cloreto de TR"	94
Tabela 6.2. "Spot test" para o lantânio, cério e praseodímio	97
Tabela 6.3. Absortividade molar	99
Tabela 6.4. Estudo comparativo dos vários eluentes	102
Tabela 6.5. Eluição do neodímio em função do pH e relação A:B	103

Figura 5.3.	Efeito do tamanho da partícula da resina	83
Figura 5.4.	Estudo da eluição da mistura de samário, neodímio e praseodímio	86
Figura 5.5.	Eluição do cério e lantânio com eluente de Shibata	87
Figura 5.6.	Eluição de cloretos de terras raras do grupo cérico	88
Figura 6.1.	Separação do cloreto de TR, com separação prévia do cério	113
Figura 6.2.	Fracionamento do didímio (SP)	114
Figura 6.3.	Espectro na região do visível do didímio (SP)	115
Figura 6.4.	Separação do cloreto de TR, usando coluna de resina catiônica forte	117
Figura 6.5.	Espectro na região do visível do didímio (IPR)	122

TABELAS

Tabela 2.1.	Distribuição das terras raras em monazita, xenotima e bastnaesita	11
Tabela 2.2.	Estimativa das reservas mundiais	13
Tabela 2.3.	Algumas características dos átomos e íons dos lantanídeos	18

	Pág.
Tabela 6.6. Variação da quantidade de ácido acético	104
Tabela 6.7. Coeficiente de distribuição e fatores de separação	106
Tabela 6.8. Eluição de uma mistura de samário, neodímio e praseodímio	108
Tabela 6.9. Análise das amostras obtidas na Experiência 5	109
Tabela 6.10. Separação do samário e lantânio	111
Tabela 6.11. Eluição do cloreto de TR	118
Tabela 6.12. Resultado da análise de frações separadas por troca iônica	120
Tabela 6.13. Análise do cério e didímio	121
Tabela 6.14. Análise de amostras diversas	123

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelos elementos terras raras está ligado ao esforço tecnológico desenvolvido, durante e após a segunda guerra mundial, pelas nações em litígio. Com o advento da fissão nuclear (1938), cresceram as necessidades de obter tais elementos em estado de pureza cada vez maior, uma vez que as terras raras apareciam como produtos de fissão. Convinha, portanto, estudá-las sob os mais diferentes pontos de vista, ao mesmo tempo que realizavam-se esforços para conseguir amostras individuais, em maior quantidade e maior pureza. Os métodos até então existentes, além de serem laboriosos, não satisfaziam as exigências, por fornecerem elementos de baixa pureza (15).

Os elementos lantanídeos ou terras raras são constituídos por 14 ¹⁵ elementos que fazem parte do sexto período do quadro periódico: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). Pelas características químicas e físicas muito parecidas, os lantanídeos constituem-se num conjunto de elementos facilmente separados de outros elementos, porém de difícil separação individual. Há autores (18, 45) que incluem entre as terras raras o ítrio (Y) e o escândio (Sc).

Do ponto de vista industrial, o interesse pelas

terras raras começou a fabricar-se uma liga em cuja composição entravam alguns dos lantanídeos (grupo cérico) e o ferro (Mischmetall). Com o advento das modernas indústrias de materiais ópticos e magnéticos, da petroquímica, dos computadores, da eletrônica e da tecnologia nuclear, a demanda mundial cresceu muito nestes últimos anos. No âmbito nacional, sua aplicação limita-se ao fabrico de pedras de isqueiros, sendo pequenas as quantidades destinadas às indústrias metalúrgicas e ópticas, justificando-se tal consumo, em parte, pelo alto preço destes elementos em alta pureza. Prevê-se, entretanto, um decréscimo nos preços de algumas terras raras, como o cério, o lantânio, o neodímio, o praseodímio e o samário, os quais ocorrem em maior abundância (cerca de 90%) nas monazitas e bastnaesitas (4).

Do ponto de vista analítico, as dificuldades encontradas para separação e análise fizeram das terras raras um dos campos de maior interesse em química. Com o aparecimento de novas técnicas de separação, como a troca iônica e extração por solvente, abriram-se novas opções para a análise: ao mesmo tempo, o aperfeiçoamento da aparelhagem científica para fins analíticos trouxe meios mais adequados para superar dificuldades até então encontradas devido às mútuas interferências entre os elementos a serem dosados.

As amostras estudadas foram fornecidas pela Usina Santo Amaro (USAM) - CBTN, em São Paulo, em forma de concentrado de cloreto de terras raras, obtido a partir da monazita brasileira, oriundas das areias monazíticas encontradas principalmente no litoral das praias capixabas e adjacências. Elas aparecem misturadas a outras espécies mineralógicas, contendo cerca de 25% de minerais pesados, dos quais a monazita representa de 6 a 8%. Devido ao baixo teor em monazita nestas areias, procede-se "in loco" a um enri-

quecimento, por meios hidrogravimétricos e eletromagnéticos, resultando em um minério concentrado, com cerca de 90-95% em monazita, ficando o restante por conta da ilmenita, zirconita e magnetita. Este material é, em seguida, transportado para a USAM-SP, onde sofre dois tipos de tratamento:

1. tratamento físico e mecânico, do qual o enriquecimento passa a ser de 99% em monazita;
2. tratamento químico para a separação do tório, do urânio e das terras raras. No final, as terras raras aparecem na forma comercial de "cloretos de terras raras". Como sub-produtos estão o fosfato trissódico, o diuranato de sódio e o hidroxicarbonato de tório (48).

O procedimento acima referido é industrialmente utilizado há mais de 30 anos aqui no Brasil.

A separação individual das terras raras vem sendo objeto de estudos, dada sua grande importância econômica - não somente na USAM, como no Departamento de Engenharia Química (DEO) do IEA. Em ambas as instituições, faz-se primeiramente a separação do cério, que representa cerca de 50% das terras raras e, em seguida, submete-se a parte enriquecida em samário, neodímio, praseodímio e lantânio ao tratamento por troca iônica, cujo eluente usado é o EDTA e o íon retentor, o Cu^{++} . Os resultados obtidos (47) acusam frações com pureza acima de 95%.

1.1. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é a separação e análise do chamado grupo cérico, constituído pelo cério, lantânio, neodímio, praseodímio, samário e európio. A pre-

sença de európio não foi detetada nas amostras naturais e enriquecidas, analisadas por espectrofotometria e ativação neutrônica. Entretanto, foram realizadas experiências com duas terras raras ítricas (hólmio e érbio), com o intuito de verificar a aplicabilidade do mesmo procedimento experimental. Escolheu-se tais elementos como representantes do grupo por causa da facilidade de detecção na região do visível.

1.2. ESTUDOS REALIZADOS

Ao longo desta dissertação, com os objetivos já bem definidos, procurou-se:

1. Estudar as condições de separação das amostras de terras raras, fazendo a associação de dois complexantes: o ácido cítrico-ácido acético como eluentes. Apesar das tentativas efetuadas terem por principal objetivo as terras raras do grupo cérico, já enriquecidas, tentou-se mistura sintética em que apareciam o hólmio, o érbio, o európio e o samário, isto é, mistura de dois elementos do grupo ítrico e dois do grupo cérico, além de amostras ricas em neodímio e praseodímio, e pobres em cério (dídimo).

Na separação individual dos lantanídeos (Sm, Nd, Pr, La e Ce) foram usadas colunas, em escala de laboratório, contendo resina catiônica forte Dowex-50W, X-8 ou X-12. Obteve-se frações separadas ou então enriquecidas dos elementos acima. Verificaram-se variáveis como a quantidade de ácido acético e o pH, mantendo-se fixa a concentração de ácido cítrico 0,1%.

2. Estudar técnicas disponíveis nos LABORATÓRIOS DE ANÁLISES QUÍMICAS, LAO, do IPR, de

maneira a se ter métodos adequados para resolver o problema analítico das terras raras, mesmo que fosse referente apenas a parte dos 14 elementos lantanídeos. Para conseguir esta meta, utilizou-se métodos comuns de laboratório como a gravimetria e volumetria, ao lado de meios mais sofisticados como a espectrofotometria, a polarografia e a ativação neutrônica.

Para melhor situar o problema da separação e análise das terras raras, o estudo foi dividido em 7 (sete) capítulos, nos quais procurou-se chamar a atenção para a estrutura eletrônica muito parecida das terras raras, capaz de provocar todas as dificuldades que se tem encontrado através dos anos (capítulos 2 e 3); para a técnica de troca iônica, de maneira bastante superficial, mas o suficiente para um entendimento básico dos processos experimentais (capítulo 4); e finalmente escolhendo um método, o ácido cítrico, já há algum tempo abandonado por razões econômicas, procurar associá-lo a outro reagente de forma que a associação dos dois pudesse despertar interesse na separação das terras raras (capítulo 5).

Os capítulos restantes - os de números 6 e 7 - abrangeriam a parte experimental, discussão e conclusão.

2. SISTEMÁTICA DAS TERRAS RARAS

2.1. ASPECTOS GERAIS

2.1.1. Introdução

Os lantanídeos geralmente são divididos em dois grupos; esta divisão - terras cêricas (lantânio ao európio) e terras ítricas (gadolínio ao lutécio) - tem grande valor prático e está baseada principalmente em certas propriedades físicas (magnetismo dos íons) e químicas (solubilidade dos sulfatos). Também são usadas as expressões terras leves e terras pesadas como sinônimos dos termos cêricos e ítricos, respectivamente.

A expressão "terras raras" tem por origem a antiga suposição de serem tais elementos escassos na natureza e por que apareciam em forma de óxidos e sempre misturados. Atualmente, sabe-se que sua ocorrência não é particularmente rara.

Para representar a série completa, muitas vezes será usado o símbolo Ln ou TR, e para os óxidos de terras raras, OTR.

2.1.2. Descoberta

As terras raras contituem um grupo de elementos de número atômico 57 a 71, cujas características são muito pecu-
liares; estão todos reunidos, com o lantânio entre eles, na
terceira coluna da tabela periódica. Pela analogia das pro-
priedades químicas e de sua presença frequente nos mesmos mi-
nerais, o escândio (número atômico 21) e o ítrio (número atô-
mico 39) são muitas vezes agrupados com os lantanídeos.

O histórico, segundo TOPP⁴, das descobertas dos lan-
tanídeos está resumido nas figuras 2.1 e 2.2.

Dois fatos ainda merecem ser adicionados:

- em 1913, Mosely - baseado na peridiocidade química em função do número atômico - estabeleceu o número exato de elementos que deveria existir entre o lan-
tânio e o háfnio.
- em 1948, Marinsky e Coryell isolaram o promécio, a partir de produtos de fissão do urânio, usando a técnica de cromatografia de troca iônica. Não se conhece o isótopo inativo do promécio.

2.1.3. Ocorrência

Na crosta terrestre, os três elementos de terras ra-
ras mais abundantes - cério, neodímio e lantânio - estão em
quantidade bem maior do que o níquel ou cobre (9). A dis-
tribuição individual do grupo usualmente mostra o lantânio,
o cério, o praseodímio e o neomíidio constituindo cerca de
60%; portanto, uma distribuição bastante desigual. Os lanta-
nídeos seguem muito de perto as duas regras de variação de
abundância dos elementos, enunciadas por Gamow e Harkins (5):

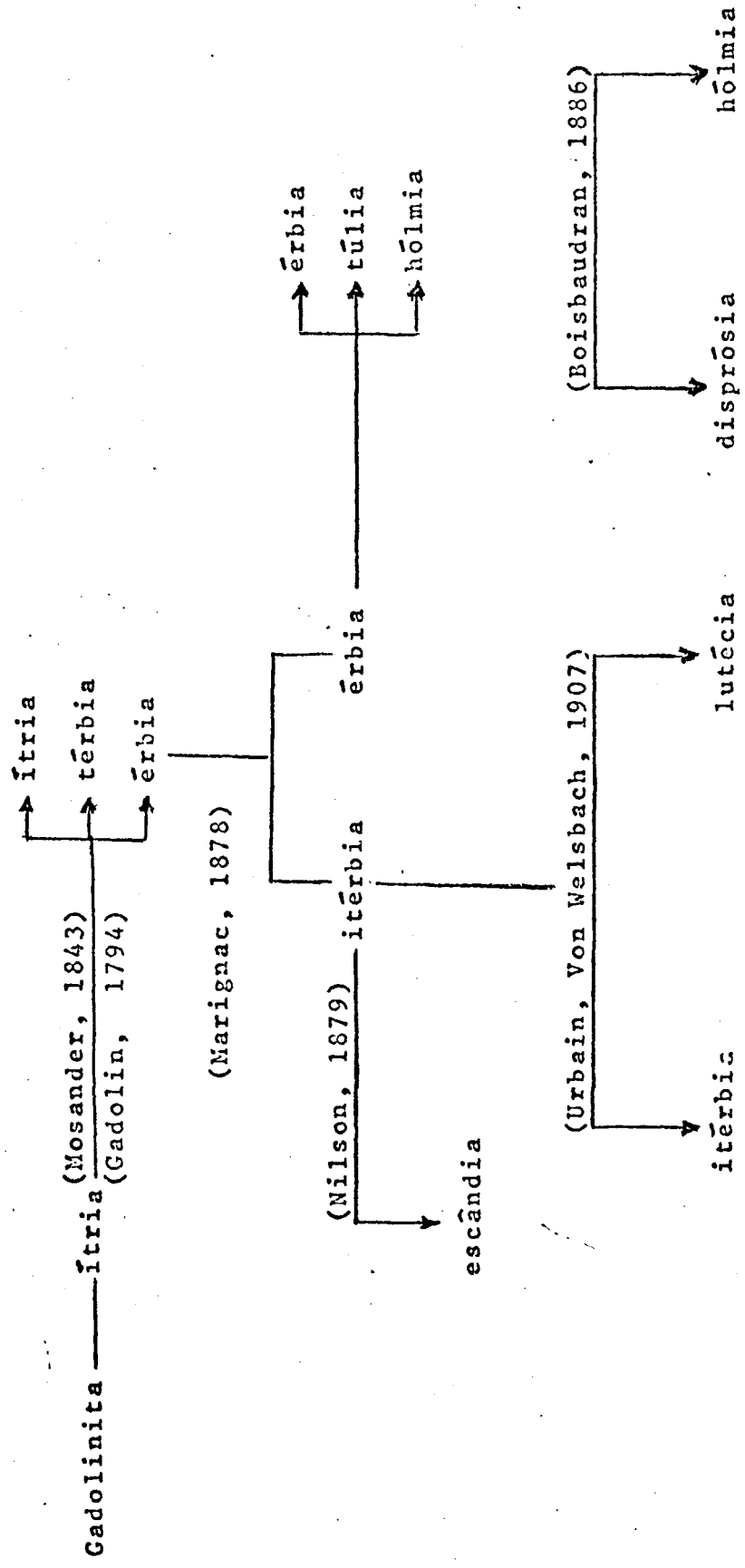


FIGURA 2.1. - Descoberta das terras leves a partir da gadolinita

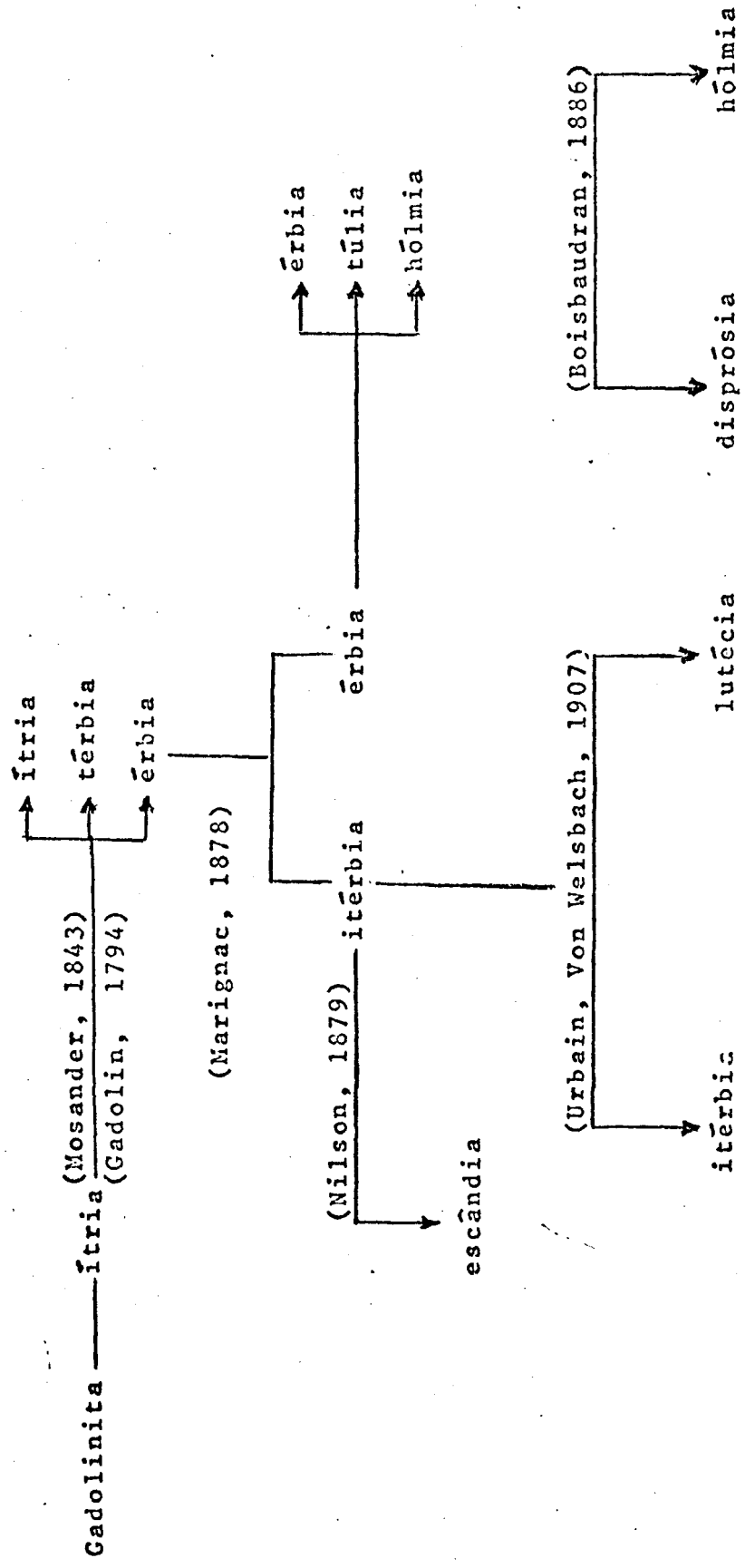


FIGURA 2.1. - Descoberta das terras leves a partir da gadolinita

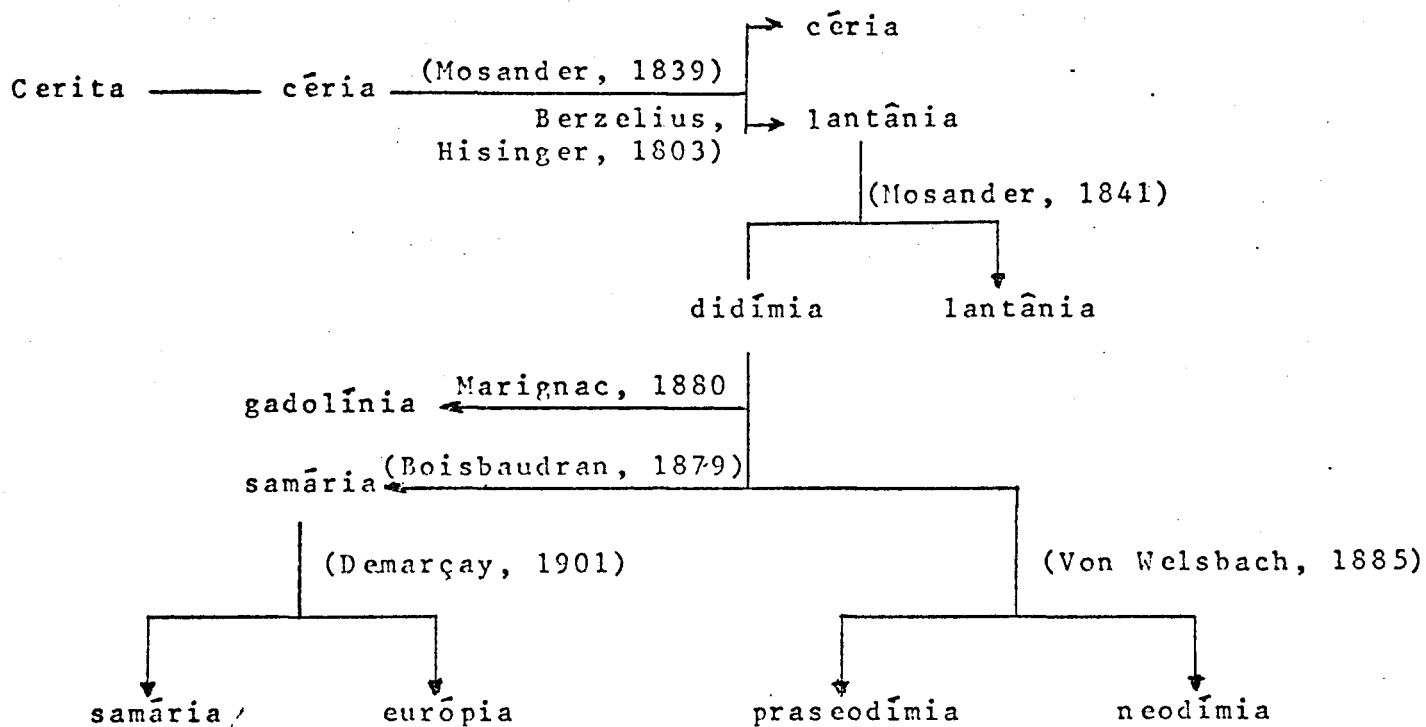


FIGURA 2.2. - Descoberta das terras pesadas a partir da cerita

segundo Gamow, a abundância diminui progressivamente quando o número atômico cresce, sobretudo a partir da prata; segundo Harkins, cada elemento de número atômico ímpar é mais raro que os dois outros elementos pares vizinhos.

O lantanídeo mais raro na litosfera é o túlio ($\sim 2 \times 10^{-5}$ % em peso) que, mesmo assim, é mais abundante que a prata, o ouro e a platina combinados (9). As terras raras, como um grupo, constituem 8×10^{-3} % da crosta terrestre em peso (36).

Os minerais de TR que apresentam valor comercial são monazita, xenotima, gadolinita, alanita, euxenita, bastnaesita e loparita. Destes, consideram-se como os principais a xenotima (fonte de TR pesadas), a bastnaesita e a monazita (ambos fontes de TR leves), cujos componentes principais são mostrados na tabela 2.1. A xenotima (LnPO_4) é um fosfato de terras ítricas contendo 55% a 70% de Ln_2O_3 , havendo ocorrência, algumas vezes, de urânio (cerca de 4%) e um pouco de tório. O mineral é amplamente distribuído na crosta terrestre, sendo importantes os depósitos da Malásia, Nigéria e Brasil. A bastnaesita (LnFCO_3), fluor carbonato de terras raras, é encontrada na Europa, África, Brasil e EUA, com teor variando de 70% a 80% em Ln_2O_3 . A monazita ($\text{Th, Ln} \text{PO}_4$) fosfato de TR e tório, com depósitos importantes na Índia, Brasil, Austrália, África do Sul e EUA, apresenta-se sob três variedades diferentes: tipo praia, tipo rocha e tipo minério. O teor de Ln_2O_3 varia de 40 a 70% e o de tório, em ThO_2 , de 4 a 12%. Algumas vezes ocorrem monazitas excepcionais com cerca de 30% em ThO_2 .

Em seus componentes naturais - minerais - os elementos lantanídeos têm estado de oxidação 3^+ e mais raramente

T A B E L A 2.1

Distribuição das terras raras
em monazita, xenotima e bastnaesita

MATERIAL	% MONAZITA BRASILEIRA (47)	% XENOTIMA (4)	% BASTNAESITA (43)
La ₂ O ₃ 0	22,4	-	32
CeO ₂ 0	47,6	0,6	50
Pr ₆ O ₁₁	4,9	0,1	4
Nd ₂ O ₃ 0	18,3	0,5	13
Sm ₂ O ₃	2,2	1,0	0,5
Eu ₂ O ₃	0,049	-	0,1
Gd ₂ O ₃	1,66	2	0,2
Tb ₄ O ₇	0,15	1,0	0,2
x Dy ₂ O ₃	0,45	14,5	0,2
Ho ₂ O ₃	0,047	2,5	0,2
x Er ₂ O ₃	0,06	12,5	0,2
Tm ₂ O ₅	0,0034	2	0,2
x Yb ₂ O ₃	-	17	0,2
Lu ₂ O ₃	-	3	0,2
x Y ₂ O ₃	1,37	45	0,2

4+ e 2+. A valência 4 manifesta-se principalmente no cério , cuja ocorrência se verifica em minerais ricos em oxigênio(11). O európio é encontrado no estado 2+, em minerais contendo íons uni e bivalentes.

2.1.4. Reservas, demanda e aplicações

Segundo STAMPER ⁹, a estimativa das reservas mundiais em 1968 era de 10.192 milhares de toneladas em OTR (tabela 2.2), e a produção mundial de somente 19.000 toneladas neste mesmo ano, das quais 90% foram atribuídas aos EUA, Rússia, Índia e Austrália.

A demanda nos EUA alcançou a 6.800 toneladas, aplicadas às mais variadas indústrias:

- refinamento de petróleo (catalizador)	4.000 tons
- artigos oftálmicos	670 tons
- indústria de vidros	300 tons
- instrumentos ópticos	185 tons
- componentes eletrônicos	65 tons
- aplicações diversas (cerâmica, metalurgia, televisão a cores, entre outras aplicações)	1.580 tons

Espera-se, para o ano 2.000, que a demanda nos EUA alcance a 17.800 toneladas e, nos outros países, a 24.800 toneladas.

As aplicações dos elementos lantanídeos situam-se em duas classes (4). A primeira categoria inclui todas aquelas aplicações já bem estabelecidas, como na preparação de ligas de "Mischmetall", na metalurgia (a adição de metais de TR em ligas aumenta a dureza, a condutividade elétrica e térmica, e melhora as características de alta temperatura, com respeito à resistência, à oxidação e absorção de nitrogênio), na indús-

T A B E L A 2.2

Estimativa das reservas mundiais

PAÍS	MINERAL	RESERVAS ESTIMADAS (MILHARES TON.OTR)
Estados Unidos	Bastnaésita	5.000
	Monazita	660
	Euxenita-Monazita	55
Austrália	Monazita	480
Brasil	Monazita	180
	Outros	90
Canadá	Minério de Urânio em conglomerado	50
Ceilão	Monazita	6
Índia	Monazita	3.000
Rep. Malagaxe	Monazita	60
Malawi	Monazita	11
Rep. África do Sul	Monazita	9
Coréia do Sul	Monazita	55
Taiwan (Formosa)	Monazita	16
Rússia	Monazita	300
	Loparita	100
Rep. Árabe Unida	Monazita	120
T O T A L		10.192

tria como catalizador, nas aplicações em cerâmica, na fabricação de televisão a cores, entre inúmeras outras. A segunda categoria abrange um grande número de aplicações possíveis, que têm surgido devido a pesquisas mais recentes no campo da tecnologia nuclear, da eletrônica (mazers e lasers), dos materiais supercondutores e magnéticos (são ferromagnéticos o Eu, o Gd, o Tb, o Dy, o Ho e o Er).

2.1.5. Extração e separação

A maior parte das TR usada no comércio deriva da monazita e bastnaesita. Quantidades relativamente pequenas de TR pesadas e ítrio são obtidas da xenotima, gadolinita e como sub-produto da euxenita (36).

No Brasil, a areia monazítica bruta passa por um enriquecimento físico e mecânico (cerca de 99%) para, em seguida, sofrer o tratamento químico alcalino (NaOH), em autoclave, de abertura da amostra. A filtragem é realizada em filtro prensa. O filtrado é rico em fosfato e hidróxido de sódio. O resíduo contém hidróxidos de TR, tório e urânio, e é tratado com ácido clorídrico, havendo dissolução das TR e hidrólise do urânio e tório. Obtém-se o "cloreto de terras raras" ($TRCl_3$) por cristalização - matéria prima para a obtenção das TR individuais, de interesse neste trabalho - e cuja composição é praticamente a mesma do minério, onde o óxido de cério aparece como o principal constituinte.

Após as TR serem extraídas como um grupo, a separação individual torna-se menos complicada e pode ser realizada por um dos seguintes métodos (2, 3, 5).

1. Método baseado na variação do estado da oxidação;

2. cristalização fracionada;
3. precipitação fracionada;
4. decomposição térmica;
5. troca iônica;
6. extração por solvente.

2.1.6. Aspectos econômicos

A manufatura e uso dos compostos de terras raras podem ser divididos em três classes:

- compostos puros, nos quais o conteúdo dos lantanídeos individuais é maior que 99,9% em relação a outros lantanídeos;
- compostos parcialmente puros, nos quais os lantanídeos individuais compreendem de 80 - 90% da mistura e, finalmente,
- compostos nos quais os lantanídeos estão presentes essencialmente na mesma relação das amostras naturais.

Em geral, o custo é proporcional à abundância de um elemento particular e à pureza. O grupo ítrico, sendo o menos abundante e de mais difícil obtenção, tem maior custo. Entretanto, porque na obtenção de um deles, outros são obtidos como sub-produtos, os preços podem variar consideravelmente com a demanda e a quantidade adquirida. Para se ter uma idéia da variação do preço no mercado internacional, basta citar que os óxidos de 99,9% de pureza variam de US\$8/lb para o cério e o lantânio, até US\$2.000 - 3.000/lb para o túlio e lutécio, respectivamente. Os óxidos de neodímio e praseodímio (99,9%) custam cerca de US\$35/lb, o ítrio e o samário US\$50/lb, o gadolínio e o disprósio US\$80/lb e o hólmio e o térbio US\$200/lb. O

óxido de európio custa cerca de US\$500/lb. Os metais de pureza comparável geralmente custam duas a quatro vezes mais do que os óxidos correspondentes.

Os produtos em forma de mistura custam menos, variando de cerca de US\$0,25/lb para os cloretos, a cerca de US\$... 1,50/lb para os óxidos. Os fluoretos custam em torno de US\$ 0,80/lb e o "Mischmetall" cerca de US\$2 - 3/lb (43, 9).

2.2. CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA

O comportamento químico e físico periódico dos elementos é uma decorrência da configuração eletrônica externa. Cada período da tabela periódica começa com um elemento tendo a configuração s^1 e termina com um elemento tendo a configuração de um gás inerte ($1s^2$, ou $s^2 p^6$). Levando em conta o número de elementos envolvidos, os períodos algumas vezes são designados como:

- período muito curto (primeiro)
- períodos curtos (segundo e terceiro)
- períodos longos (quarto e quinto)
- períodos muito longos (sexto e sétimo).

Os elementos tendo os orbitais s e p parcialmente cheios (com seus outros grupos de orbitais completamente cheios, ou vazios), são chamados elementos representativos. Chamam-se elementos de transição aqueles que se apresentam com as orbitais d parcialmente cheias. No caso das orbitais f serem as incompletas, tais elementos chamam-se série de transição interna, sendo conhecidas duas séries: os lantanídeos e os actinídeos. Interessa, neste trabalho, a série dos lantanídeos.

Neste grupo de elementos há três elétrons externos, os quais determinam seu comportamento de tal modo que todos têm a valência 3 e, portanto, formam compostos muito parecidos, extremamente difíceis de serem separados uns dos outros.

A tabela 2.3 reúne algumas características desses elementos. O [Xe] é a base da configuração eletrônica, sendo os íons representados pelos elétrons de valência que excedem aquela configuração. Os traços indicam que o estado de oxidação do elemento não é conhecido, em qualquer composto já isolado. O potencial de oxidação dos íons trivalentes referem-se às soluções aquosas.

Quando um sub-grupo de orbitais está completo ou semi-completo, a configuração formada é muito estável. Nestes casos, a energia exigida para remover um elétron do nível 4f, ou do nível de valência, não difere grandemente, o que está de acordo com o fato de certos elementos de terras raras poderem existir em outros estados de valência. Por exemplo, no cério, a ausência do elétron 4f origina o estado tetravalente. Há uma ligeira tendência de ocorrer a mesma coisa com o térbio, onde o nível semi-completo de 7 elétrons permite que o oitavo elétron seja liberado. Por outro lado, quando há falta de elétrons para que seja conseguida a configuração estável, um elétron mais externo pode transferir-se para uma posição mais interna, ocasionando estados divalentes, como ocorre com o európio, o itérbio e, em alguma extensão, com o samário. Estes estados de valência anômalos podem ser usados para fins analíticos (5).

As propriedades dos lantanídeos, ou de seus compostos, podem experimentar três tipos de variações ao aumentar o número atômico:

TABELA 2.3

Algumas características dos átomos e íons dos lantanídeos

SÍMBOLO	ÁTOMO	RAIO ATÔMICO CO (Å)	M ²⁺	M ³⁺	RAIO O _o (r) M ³⁺ A	Δ (r)	POT. OXID. Eº.V.	DENS. g/ml
La	5d6s ²	1,877	-	Xe	1,061	-	2,52	6,19
Ce	4f ² 6s ²	1,82	-	4f	1,034	0,027	2,48	6,78
Pr	4f ³ 6s ²	1,828	-	4f ²	1,013	0,021	2,47	6,78
Nd	4f ⁴ 6s ²	1,821	4f ⁴	4f ³	0,995	0,018	2,44	7,00
Pm	4f ⁵ 6s ²	-	-	4f ⁴	0,979	0,016	2,42	-
Sm	4f ⁶ 6s ²	1,802	4f ⁶	4f ⁵	0,964	0,015	2,41	6,93
Eu	4f ⁷ 6s ²	2,042	4f ⁷	4f ⁶	0,950	0,014	2,41	5,24
Gd	4f ⁷ 5d6s ²	1,802	-	4f ⁷	0,938	0,012	2,40	7,95
Tb	4f ⁹ 6s ²	1,782	-	4f ⁸	0,923	0,015	2,39	8,33
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	1,773	-	4f ⁹	0,908	0,015	2,35	8,56
Ho	4f ¹¹ 6s ²	1,766	-	4f ¹⁰	0,894	0,014	2,32	8,76
Er	4f ¹² 6s ²	1,757	-	4f ¹¹	0,881	0,013	2,30	9,16
Tm	4f ¹³ 6s ²	1,746	4f ¹³	4f ¹²	0,869	0,012	2,28	9,35
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	1,940	4f ¹⁴	4f ¹³	0,858	0,011	2,27	7,01
Lu	4f ¹⁴ 5d6s ²	1,734	-	4f ¹⁴	0,848	0,010	2,25	9,74

1. uma variação bastante uniforme na sequência da série;
2. uma repetição das propriedades do lantânio ao gadolínio e do gadolínio ao lutécio;
3. um desenvolvimento de tendências semelhantes a partir do elemento central (Gd) nas duas direções opostas, até ao La e até ao Lu (tabela 2.4).

As anomalias observadas nos raios atômicos e densidades do Eu e Yb parecem corresponder a um predomínio da variação 2 sobre a 1. Em geral, os átomos são tanto menores quanto mais elevado é o número atômico, porém em um período, o Eu e Yb, com um elétron a menos que o Gd e Lu, respectivamente, têm marcada tendência a adquirir a configuração eletrônica f mais estável e reter um dos três elétrons geralmente implicados na ligação metálica.

Em consequência, o Eu e o Yb comportam-se mais como metais divalentes do que como trivalentes.

Outro aspecto interessante da tabela 2.3 é o decréscimo regular do tamanho do íon M^{3+} .

A causa desta contração é a mesma que ocorre no bloco d da série de transição: a blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo sub-nível. A carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam de uma unidade, seguindo a ordem dos números atômicos. A blindagem de um elétron 4f pelo outro seguinte é bastante imperfeita (muito mais do que com elétrons d) devido à forma das orbitais, de tal modo que, para cada aumento efetivo da carga nuclear, há uma redução no tamanho global do nível $4f^n$ (1). O acúmulo dessas contrações sucessivas é a contração total dos lantanídeos e é bastante significativa.

T A B E L A 2.4Cores dos íons trivalentes
dos lantanídeos

64 Gd - incolor					
63	Eu	quase incolor	65	Tb	quase incolor
62	Sm	amarelo	66	Dy	amarelo esverdeado
61	Pm	(cor desconhecida)	67	Ho	pardo amarelado
60	Nd	roxo - violeta	68	Er	rõseo
59	Pr	verde amarelado	69	Tm	verde pálido
58	Ce	(absorção no UV)	70	Yb	(absorção no UV)
57	La	incolor	71	Lu	incolor

pode-se notar ainda que o decréscimo não é tão regular (em média, menor do que $0,02 \text{ \AA}$), sendo o maior quando da adição do primeiro elétron f. O pequeno valor dessas diferenças é o responsável pelas dificuldades encontradas ao se tentar separá-los (4). Apesar disso, algumas propriedades dos compostos dos lantanídeos podem se apresentar bem divergentes, como consequência do tamanho iônico. Sob o ponto de vista analítico, este comportamento foi e é usado (inclusive neste trabalho) nas inúmeras tentativas de separação.

2.3. PARTICULARIDADES QUÍMICAS

Os metais dos lantanídeos são muito reativos, aspecto que os tornam semelhantes aos alcalino-terrosos. Reagem facilmente com o oxigênio, nitrogênio, halogênios e dióxido de carbono úmido. Liberam hidrogênio ao reagir com água. Formam hidretos não estequiométricos, de composição aproximada MH_3 . No estado de oxidação $4+$ são oxidantes e, no estado $2+$, redutores.

A contração da esfera eletrônica atribuí aos lantanídeos um aumento da eletronegatividade, do lantânio ao lutécio. Esta eletronegatividade não pode ser medida com precisão, porém, pelo seu comportamento químico, pode-se estabelecer que varia aproximadamente de 1,5 no lantânio até 1,8 no lutécio (escala SR) (38), o que origina uma diminuição da polaridade da ligação nos compostos, neste mesmo sentido. Também, poder-se-ia explicar este fato pelo aumento do poder polarizante dos cátions, ao diminuir seu raio. A influência desses fatores manifesta-se na variação de uma série de propriedades:

1. diminui a estabilidade dos trinitratos e a basicidade dos tri-hidróxidos desde o lantânio ao lutécio;

2. aumenta o caráter ácido (por hidrólise) dos sulfatos dos íons trivalentes;
3. os calores de formação dos compostos diminuem também neste sentido.

Antes de 1945, a separação de um lantanídeo trivalente de outro era um processo laborioso. Todas as separações baseavam-se em repetidos processos de fracionamento, isto é, precipitação fracionada, decomposição fracionada e cristalização fracionada. Repetiam-se tais processos centenas de vezes, para conseguir um sal de pureza razoável. Naturalmente, nos casos onde o elemento podia ser oxidado ou reduzido (Ce, Sm, Eu e Yb) era possível removê-los mais eficientemente, o que quer dizer, em um melhor estado de pureza.

A formação de complexos é geralmente fraca para os lantanídeos, comparando a outros íons $3+$ e usualmente exigem ligantes quelantes tais como citratos, tartaratos, β -dicetonas, amino-ácidos, EDTA etc (2). Geralmente, os ligantes formam complexos do tipo 1:1. A variação da constante de associação com o tamanho iônico é de enorme interesse teórico-prático para a separação.

3. QUÍMICA ANALÍTICA DOS LANTANÍDEOS

3.1. INTRODUÇÃO

A análise de uma mistura de terras raras não é um problema facilmente resolvido por quaisquer dos métodos analíticos conhecidos. Um método é tanto melhor quanto menos sujeito a interferência. Sendo as propriedades físico-químicas das terras raras extremamente vizinhas, comportam-se na prática como um único elemento, exceto em alguns poucos casos: cêrio, európio, itérbio e samário. Objetivando fins analíticos, as tentativas em separá-las reduzem os riscos de interferências.

Do grupo de TR, o cêrio pode ser prontamente separado, de maneira quantitativa, dos outros elementos, por gravimetria, e isto devido ao seu estado tetravalente, relativamente estável, que lhe dá um comportamento quase igual ao do tório. Dois outros elementos - o európio e o itérbio - podem ser separados, com algum sucesso, pela redução ao estado $2+$ e precipitação com sulfato, mas a solubilidade é tão grande que não permite uma separação quantitativa (36). Outro método usado para o európio, o itérbio e também o samário é a formação de amálgamas sem, contudo, alcançar uma boa separação (40).

Usualmente, utilizam-se métodos físicos para a determinação individual dos lantanídeos. A tabela 3.1 mostra um resumo dos diversos métodos de determinação das terras raras.

pag 70 de :

Kolthoff -
Part II - Vol 8

24.

Analytical Chemistry of the Elements
Telle Pare Carter

TABELA 3.1

Métodos de determinação individual dos lantanídeos

[referência 36]

	Espectrofotometria	Espectro Fotometria de chama	Fluorescência de Raio X	Espectrografia	Ativação neutrônica	Outros Métodos	
Sc	NA	Pode ser usado para pequenos e grandes constituintes. Ocorrem muitas interferências. A sensibilidade varia de 10 - 100 ppm em alguns. Aplicável à maioria dos elementos, dos quais somente o La, Nd e Yb estão livres de interferências. Limites de sensibilidade 0,05 a 0,3%. Aplicável a todos os elementos, mas sujeito a limitações. Limite de detecção: 10^{-6} g. Em se tratando de determinar impurezas (traços nos elementos purificados), é o método mais seguro. A sensibilidade pode alcançar a 0,0005. Aplicável a todos os elementos, mas sujeito a limitações. Sensibilidade varia, podendo alcançar 10^{-12} g.				Gravimétrico	
Y	NA						
La	NA						
Ce	UV (Tr)						Redox Gravimétrico Colorimétrico Polarográfico
Pr	V						
Nd	V, IV						
Pm	-						
Sm	V, IR						
Eu	V						Redox Polarográfico
Gd	UV						
Tb	(Tr)						
Dy	V, IV						
Ho	V						
Er	V						
Tm	V						
Yb	IV						
Lu	NA						

NA = Não absorve; UV = ultra violeta (350 - 200); V = visível (700 - 350); IV = infra vermelho (1200 - 700); nm. Tr = aplicável somente a traços.

3.2. ABERTURA DAS AMOSTRAS

Nas análises de minerais, o modo de decompor uma amostra depende da composição da mesma e do objetivo da análise. Minerais do tipo silicato são facilmente decompostos por ácido clorídrico concentrado; os fosfatos resistem ao HCl, mas são decompostos pelo ácido sulfúrico em cerca de 200°C. Outros minerais, como euxenita, samarskita etc, contendo Nb e Ta, são mais resistentes, porém suscetíveis ao ácido fluorídrico, ou fusão com bissulfato. Na prática, alguns resíduos incômodos podem ser evitados por um ataque mais enérgico: fusão com peróxido, bissulfato ou bifluoreto. Em outros casos já se pode visar a separação de algum componente, evitando-se esforços inúteis. Assim, em um material fosfatado, a fusão com peróxido requer tempo comparativamente menor de ataque, possibilitando a eliminação do íon fosfato e, em consequência, uma separação mais fácil das terras raras.

De maneira geral, a decomposição pelo uso de ácidos é mais efetiva e tem preferência à fusão. No caso dos constituintes aniônicos serem determinados, torna-se imperativa uma fusão alcalina.

3.3. MÉTODOS QUÍMICOS

A determinação quantitativa dos lantanídeos exige, em linhas gerais, dois caminhos a seguir:

1. determinação do conteúdo total das TR;
2. sua determinação individual.

A determinação em grupo das TR depende do método químico que explore o comportamento idêntico dos elementos, como a precipitação com o oxalato, hidróxido, ou titulação volumétrica com um agente complexante sensível.

Do grupo dos lantanídeos (incluindo o ítrio e o escândio), somente dois - o cério e o európio - podem ser determinados por métodos químicos usuais, porque exibem outros estados de valência estáveis.

Dentre os elementos estranhos às TR, o tório é um aliado sempre constante, criando por isso mesmo uma dificuldade real na separação.

Em cada uma das formas salinas mais comuns nas quais são colocadas as TR, como fluoreto, oxalato, sulfato, fosfatos e hidróxidos o tório é suficientemente menos solúvel, de tal forma que um controle mais rigoroso das condições de precipitação pode conduzir a uma separação total.

Para a separação de outros elementos associados às TR podem ser aplicados métodos comumente usados em química analítica, conforme mostra o resumo na tabela 3.2.

3.3.1. Métodos gravimétricos

3.3.1.1. Lantanídeos total

A adição de íons oxalato ($C_2O_4^{2-}$) e o ajuste de pH da solução em torno de 2 permite um método simples e seguro de precipitação das TR. A solubilidade dos oxalatos de TR é da ordem de 10^{-6} moles/l. A condição que governa esta solubilidade depende, naturalmente, da concentração do íon oxalato por causa do efeito do íon comum. Em altas concentrações, os lantanídeos de número atômico elevado apresentam tendência de formação de complexos solúveis. A solubilidade dos oxalatos de TR passa por um mínimo quando alta a concentração do íon oxalato (37).

T A B E L A 3.2

Principais métodos de separação entre
as TR e outros elementos associados

Agente precipitante	Elementos separáveis
Oxalato	Ferro, alumínio e fosfatos (moderadamente), alcalinos, alcalinos terrosos
Fluoreto	Ferro, alumínio, tântalo, titânio, urânio(VI) berílio, silício e fosfatos
Amônia	Alcalinos terrosos, fosfatos e outros ânions
Sulfato	Alumínio, ferro, titânio, urânio, magnésio, cobalto e cobre
Carbonato	Fosfatos, sódio, urânio e alumínio
Fosfato	Magnésio, manganês, cobalto, sódio e urânio

3.3.1.2. Determinação de lantanídeos leves e pesados

A adição de sulfato de sódio anidro, com agitação constante, a uma solução contendo mistura de TR faz com que seja precipitado (41) o sulfato duplo do grupo cérico - $(La-Gd)_2(SO_4)_3 \cdot 3 K_2SO_4$ - ficando em solução o grupo ítrico.

O controle desta separação pode ser feito pelo desaparecimento da linha de absorção do Nd em 576 nm. Duas outras alternativas são sugeridas por VICKERY⁴⁰:

- a. precipitação homogênea do sulfato duplo, usando a técnica de oxidação sulfito-sulfato;
- b. precipitação homogênea do sulfato duplo, em presença do EDTA.

Tais procedimentos permitem separações parciais, havendo necessidade de reprecipitações.

3.3.1.3. Determinação do cério

Dos métodos mais diretos, e provavelmente o usado com mais frequência, é a separação do cério das outras TR. O íon cérico - Ce^{4+} - é relativamente instável acima do pH 3,0, sendo precipitado seletivamente como hidróxido, por oxidação em soluções de baixa acidez, uma vez que as outras TR não alcançam o ponto de precipitação. Baseado nesta técnica, três métodos podem ser citados para aplicações analíticas: oxidação pelo iodato (IO_3^-), pelo bromato (BrO_3^-) e pelo permanganato (MnO_4^-). Com iodato, o cério é precipitado após oxidação, porém nos outros dois métodos a oxidação e a hidrólise ocorrem simultaneamente com a precipitação do hidróxido cérico, $Ce(OH)_4$.

Em escala de laboratório, também se utiliza o estado quadrivalente do cério para separá-lo das outras TR.

ZAOZERSKII³³ propõe o seguinte método para isolar o cério das outras terras raras: em uma solução pouco ácida (pH 5 - 6), adicionar peróxido de hidrogênio, gradualmente, em temperatura ambiente. O cério (III) transforma-se em cério (IV), hidrolizando-se e, como consequência, aparece ácido livre na solução, o qual será posteriormente neutralizado pela adição cuidadosa de solução de amônia ou carbonato de magnésio. Para uma oxidação completa, o pH deve ser mantido na faixa de 5 - 6 e agitação constante.

A precipitação completa pode ser testada em uma porção separada da solução, pela adição de amônia e peróxido de hidrogênio (o hidróxido de TR precipitado não se torna amarelo). O excesso de peróxido será eliminado fervendo a solução, tornando-se o precipitado amarelo pálido (hidróxido de cério). Para as terras raras leves, obtém-se oxalatos normais; entretanto, para os lantanídeos pesados, o precipitado é uma mistura de oxalato normal e oxalato duplo de amônio. Por calcinação, os oxalatos são convertidos em Ln_2O_3 , exceto o cério (CeO_2), praseodímio (Pr_6O_{11}) e tórbio (Tb_4O_7).

3.3.2. Extração por solvente

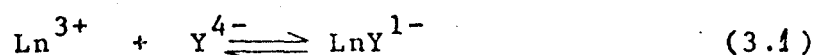
Vários solventes orgânicos são capazes de extrair o Ce (IV) - em geral em forma de nitrato - do meio das outras TR. Dentre esses, citam-se o éter etílico, o fósforo de tributílica, o acetato de etila, a tetráfluoroacetona. Para recuperar o cério da fase orgânica, agita-se a solução com ácido oxálico saturado. Pelo rendimento do processo, compar-

rando-o com o FTB, a preferência recai no éter etílico (40).

3.3.3. Métodos volumétricos

3.3.3.1. Lantanídeos total

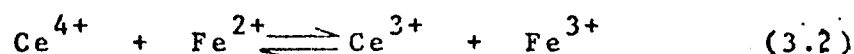
Todas as terras raras formam complexos aniônicos com o EDTA (o qual será designado como Y^{4-})



sendo o EDTA um ácido fraco, sua ionização depende da concentração de H^+ da solução, o que torna necessário o tamponamento da solução para que se tenha variações reprodutíveis na concentração do íon metálico, no ponto de equivalência. Como alternativa do método, pode-se usar a especificidade do indicador zincon para o zinco, adicionando-se um excesso de EDTA e contratitulando com a solução de zinco padrão em presença de zincon. Vários outros indicadores podem ser usados como: eriocromo black T, torina, PAN etc.

3.3.3.2. Determinação do cério

O método consiste em reduzir o Ce^{4+} para Ce^{3+} por titulação com agente redutor, usualmente uma solução padrão de Fe^{2+} em presença de um indicador tipo fenantrolina (4).



3.3.3.3. Determinação do európio

Em solução acidificada (pH 3 - 4), o európio é reduzido quantitativamente ao estado 2+, ao atravessar o redutor Jones. Em seguida, é oxidado ao estado 3+ por iodo, ou dicro

mato de potássio (4).

3.4. MÉTODOS FÍSICOS

Dos inúmeros métodos físicos, somente três serão utilizados neste trabalho: a espectrofotometria, a ativação neutrônica e a polarografia.

3.4.1. Espectrofotometria - princípios básicos

Os espectros de absorção dos lantanídeos são do tipo bem definido e bem característico. WOYSKY³⁶ sugere que tais bandas originam-se das transições eletrônicas envolvendo elétrons do sub-nível 4f. Embora estas bandas sejam estreitas, as absorptividades molares não são tão grandes como a dos complexos normalmente coloridos usados na análise espectrofotométrica.

O princípio da espectrofotometria exige que um feixe de luz monocromática atravessasse certa quantidade de amostra, onde a parte transmitida (P) não é a mesma da luz incidente (P₀). Matematicamente (44), pode-se expressar o fenômeno da seguinte forma:

$$\log \frac{P}{P_0} = - \epsilon b C \quad (3.3)$$

onde C é a concentração da solução (moles/l), ϵ a absorptividade molar (ou coeficiente de extinção molar e é uma constante característica da substância e do comprimento de onda usado), b é o comprimento da célula (em cm) e essencialmente constante nos trabalhos experimentais. Assim, $\log P/P_0$ é diretamente

proporcional à concentração. Se $\log P/P_0$ é posto em gráfico versus concentração, para uma solução que obedeça a lei de Beer, resulta numa linha reta, cuja inclinação é $-\epsilon b$. Chama-se transmitância (T) da solução à relação P/P_0 e absorvância (A) ao

$$\log P_0/P = 2 - \log \%T.$$

Pode-se expressar o fenômeno em termos de absorvância

$$A = \epsilon b C \quad (3.4)$$

Define-se a absorvância molar, ϵ , como o quociente entre a absorvância e a concentração (para $b = 1$).

O erro mínimo em qualquer medida fotométrica ocorre quando a transmitância é 36,8%, porém tal medida não fica invalidada se estiver no intervalo de 20 a 60% (44). A possibilidade de se usar espectros de absorção característicos para análise quantitativa das terras raras foi proposta há bastante tempo (42). Estudos a respeito foram realizados em diferentes meios: percloratos, cloretos, nitratos, acetatos. Dos 14 elementos lantanídeos, 13 mostram espectros de absorção em uma ou mais regiões: ultra-violeta (200 - 350 nm) e infra-vermelho próximo (700 - 1400 nm). Na análise espectrofotométrica das terras raras, dois métodos básicos permitem identificá-los: um utiliza unicamente o espectro de absorção dos próprios íons coloridos e outro baseia-se na formação de compostos coloridos, com agentes cromogêneos. Ambos os métodos apresentam essencialmente o mesmo espectro (36), mas será usado unicamente o primeiro.

As terras raras que mostram espectro na região do visível são: o praseodímio, o neomídio, o samário, o disprósio, o hólmio, o európio e o érbio. O lantânio e lutécio não exibem bandas de absorção e nem o ítrio, que comumente acom

panha as TR. Os outros - cério, gadolínio e têrbio - apresentam espectro na região do ultra-violeta. O itêrbio apresenta absorção na região do infra-vermelho próximo.

A figura 3.1 mostra o espectro de absorção de uma mistura de percloratos de terras raras (1,0 g de cada um dos OTR por litro de HClO_4 1N) (36).

O promécio (encontrado somente como produto de fissão) apresenta um espectro comparativamente complexo (36) e algo parecido com o neodímio (40), não sendo objeto de consideração neste trabalho.

STEWART e KATO²² indicam que poucos picos de absorção estariam livres de interferências, se a mistura contivesse todas as TR, muito embora a situação fosse satisfatória para alguns elementos. Na prática, felizmente, tais misturas são raramente encontradas; o mais comum é a ocorrência de misturas contendo somente um dos grupos: leves, ou pesados. As TR leves formam um grupo relativamente simples sob o aspecto analítico, ao contrário das TR pesadas.

3.4.1.1. Cálculo da concentração

Na utilização das bandas de absorção com propósitos analíticos, o primeiro problema é escolher os picos primários e determinar suas absorvidades em condições específicas. O pico "primário" é o "index peak" de ϵ mais alto e o comumente recomendado para uso geral. Como são raros os picos sem interferência, é necessário determinar a natureza e a extensão dessas interferências. A correção deve ser feita multiplicando $1/\epsilon$ interferente e deduzindo o produto da absorvância observada do elemento que está sendo dosado.

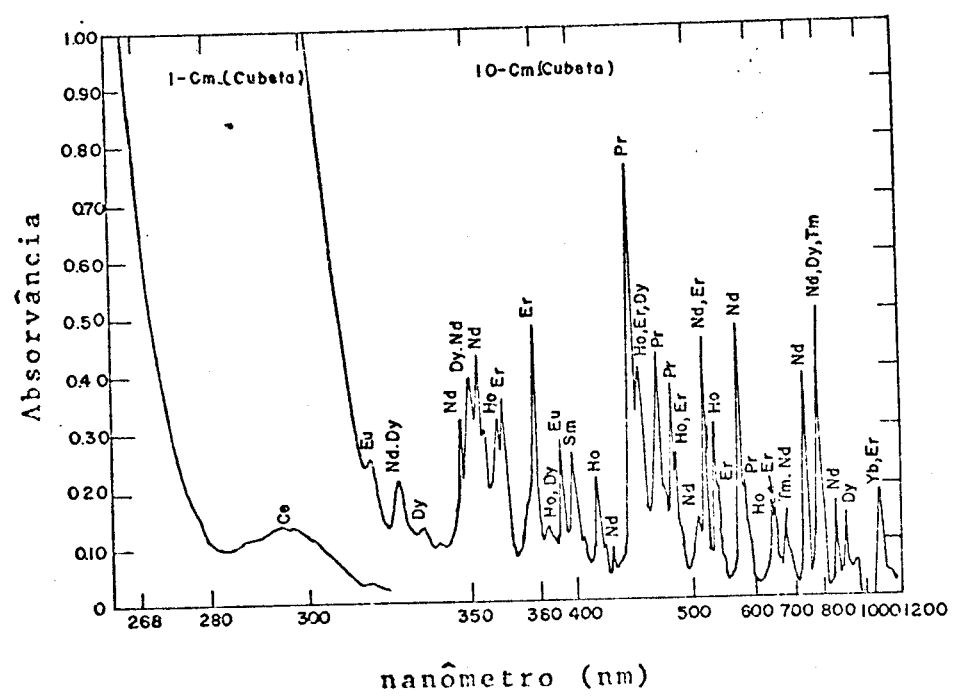


FIGURA 3.1. - Espectro de absorção de uma mistura de perclorato de terras raras (36)

As interferências de mais elementos são aditivas. Por exemplo, para o praseodímio em 444 nm, com interferências do samário, hólmio e érbio:

$$C_{\text{Pr}_6\text{O}_{11}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{Pr}444}} \left\{ A_{\text{Pr}444} - \left[(A_{\text{Sm}402} \times \frac{1}{\epsilon_{\text{Pr}444}} + \right. \right. \\ \left. \left. + (A_{\text{Ho}537} \times \frac{1}{\epsilon_{\text{Pr}444}}) + (A_{\text{Er}379} \times \frac{1}{\epsilon_{\text{Pr}444}}) \right] \right\} \quad (3.5)$$

Para a maioria dos elementos, são possíveis diversos picos primários, o que permite não só leituras de confirmação, mas também podem ser usados como alternativas.

Stewart e Kato determinaram um fator de correção que é a relação entre a absorvância molar do espectro do íon interferente na posição do pico primário do elemento submetido à análise e a absorvância molar do íon interferente em seu pico primário. Para fazer as correções, multiplica-se a absorvância corrigida no comprimento de onda pelo fator e subtrai-se o resultado pela absorvância observada no mesmo comprimento de onda, isto é, no pico primário do elemento de interesse.

Qualquer correção está baseada na absorvância lida na curva de absorção do elemento puro.

A precisão da análise varia com a absorvância molar, comprimento da célula e concentração. Em geral, o limite do erro está relacionado à precisão do instrumento.

Os espectros das TR em meio cloreto, nitrato, perclorato ou acetato são essencialmente iguais (40).

3.4.2. Análise por ativação

A aplicação da técnica de análise por ativação envolve a exposição da amostra a um fluxo de radiação homogêneo (ciclotron, reatores nucleares, Ra-Be) por um tempo suficiente para produzir uma quantidade mensurável do radioisótopo do elemento a ser determinado. É muito comum o uso da reação (n, γ) para tal fim.

Se a amostra padrão for irradiada juntamente com a amostra desconhecida, pode-se obter dados quantitativos por comparação das atividades dos isótopos formados. O método está sujeito a interferências, principalmente no caso dos lan-tanídeos, cujos gamas emitidos são de baixa energia (tabela 3.3).

Na prática, usa-se a seguinte expressão para cálculo da atividade da amostra a ser estudada:

$$A_t = \phi N_0 \cdot \frac{m}{A} \cdot \sigma \theta (1 - e^{-0,693 t/T_{1/2}})$$

(3.6)

onde:

- m = massa do isótopo alvo, em gramas
- A = número de massa do isótopo alvo
- σ = seção de choque microscópica de absorção, em barn
- N_0 = número de Avogadro
- t = tempo de irradiação
- $T_{1/2}$ = meia vida do isótopo ativado
- ϕ = fluxo de neutrons
- θ = abundância isotópica, %

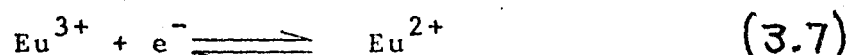
A tabela 3.3 mostra alguns dados de interesse, específicos para os lantanídeos, como a seção de choque para captura de nêutrons térmicos, o isótopo formado, a meia vida e as energias dos fotopicos.

4.3. Polarografia

Do grupo das TR somente o európio e o cério apresentam possibilidades de uso nesta técnica.

4.3.1. Európio

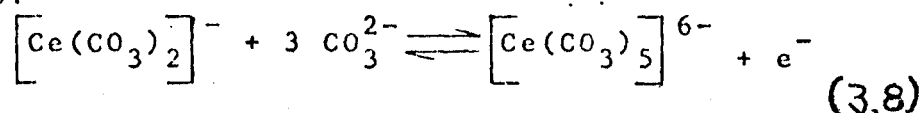
Em meio aquoso, e usando como referência um eletrodo de calomelano, o európio apresenta um potencial de meia onda relativamente baixo (- 0,67 volts), o que possibilita condições para sua determinação. A reação consiste na redução do íon Eu^{3+} , conforme mostra a equação



A polarografia permite determinação de európio em concentração de até 0,003% (36).

3.4.3.2. Cério

Faz-se uso de eletrodo de calomelano como referência, mas a reação para determinação do cério está baseada na formação do íon complexo $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, em solução 2M de carbonato de potássio:



A reação é reversível, com potencial de meia onda de -0,158 volts em relação ao eletrodo de calomelano (36).

T A B E L A 3.3

Dados para análise por ativação

*Secção de
divisão de*

Nuclídeo alvo	Abundância isotópica %	σ . (barn)	Meia Vida ($T_{1/2}$)	Energia no fotopico (MeV)
La ¹³⁹	99,911	8,9	40 h	1,6; 0,81; 0,49
Ce ¹⁴²	11,07	1,5	33 h	0,66; 0,29; 0,058
Pr ¹⁴¹	100	19	19,3 h	1,57
Nd ¹⁴⁶	17,22	2	11,1 d	0,53; 0,12; 0,091
Sm ¹⁵²	26,72	210	47 h	0,103; 0,08; 0,07
Eu ¹⁵¹	48	678	9,4 h	0,244
Ho ¹⁶⁵	100	60	27,3 h	1,4; 0,080
Er ¹⁷⁰	14,88	9	7,5 h	0,308; 0,124; 0,123

4. RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

4.1. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Foi em 1850 que J.T.Way, químico inglês, descobriu a troca iônica que se realiza no solo (24). Way estava intrigado ante o fato de que o solo pudesse reter substâncias solúveis em água, como o cloreto de potássio ou o sulfato de amônio. As experiências que realizou demonstraram que o cloreto de potássio deslocava uma quantidade equivalente de cloreto de sódio, ou cloreto de cálcio. Atualmente, dir-se-ia que os íons K^+ substituem os íons Na^+ e Ca^{++} , presentes no solo. Esta propriedade era devida, principalmente, à argila e à ácidos que se formam da decomposição das plantas.

Em 1858, o químico alemão H. Eichorn aproveitou estes dados para criar o primeiro trocador sintético (24), misturando soluções de silicato de sódio e aluminato de sódio, obtendo uma geléia branca que, ao secar e ser reduzida a pedaços menores, convertia-se em um excelente trocador. Ainda hoje, tal mistura está entre os melhores trocadores de uso comercial e, em ampla escala, é utilizada para abrandar a água.

Em 1903, o botânico russo M.S.Tswett publicou um estudo de mais de 100 substâncias adsorventes usadas em conjugação com diferentes solventes e comparando a eficiência de dois modos de operá-los: adsorção em coluna e ad

sorção em copo (Ítem 4.3). Conseguiu separar substâncias coloridas, fazendo passar a mistura através de uma coluna de inulina, carbohidrato de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo $n=3$ ou 4, obtido da DAHLIA VARIABILIS. Assim, deu-se início à técnica cromatográfica (21).

Em 1917, Folin e Bell fizeram a primeira aplicação analítica dos trocadores. Usando zeólitos (trocadores artificiais), separaram os aminoácidos interferentes na de terminação de amônio em urina (31).

Em 1931, Kihn e Lederer "redescobrem" a cromatografia, tornando-a de uso geral. Seu uso em química orgânica cresceu muito (20).

Em 1935, Adams e Holmes, químicos ingleses, anunciaram as primeiras resinas sintéticas com propriedades de trocadores iônicos (20). Estas resinas eram quimicamente análogas à baquelite, porém tinham a seu favor dois fatores importantes: serem mais permeáveis e mais fortemente ionizadas.

Em 1938, Reichstein introduziu a cromatografia líquida (flowing chromatogram), bem como o método de análise por eluição. Mais tarde, em 1940/43, Tiselius apresentou a técnica de análise frontal e desenvolvimento por eluição (21).

Em 1941, Martin e Synge introduziram a cromatografia por partição. Cromatografia em papel foi primeiramente descrita por Consdem, Gordon e Martin (1944), na separação de substâncias orgânicas (31).

A Comissão Americana de Energia Atômica libera, em 1947, uma série de artigos sobre cromatografia por troca iônica, creditados principalmente a Boyd, Spedding e

Tompkins, descrevendo a separação de produtos de fissão e mistura de terras raras (21).

Lederer e Linstead aplicaram, em 1948, pela primeira vez, a cromatografia de papel em química inorgânica (21).

Em 1952, James e Martin abriram novo campo em química analítica, introduzindo a cromatografia gás-líquido (21).

A cromatografia de camada delgada foi desenvolvida (21) por Stahl, em 1958.

A cromatografia pode ser vista, então, como uma técnica para separação de compostos ou íons, baseada nas diferenças de afinidades entre uma fase móvel e uma fase estacionária. Considerando estas duas fases, podemos classificar os diversos tipos de cromatografia como mostra a abela 4.1.

A troca iônica passou a dominar o campo da cromatografia, tornando-se uma técnica das mais úteis, não só como unidade de operação, mas também como suplemento a outros procedimentos, tais como a filtração, destilação e adsorção. Suas aplicações cresceram de maneira diversificada: na recuperação de metais, nos rejeitos industriais, na separação de terras raras, na catálise de reações orgânicas, na descontaminação de água do sistema de refrigeração de reatores etc. No laboratório, a troca iônica é largamente empregada para fins analíticos e na química preparativa. As pesquisas científicas, com membranas de troca iônica, estendem-se à química fisiológica e à biofísica. Para evidenciar o interesse despertado nestes últimos 25 anos, basta verificar o número de publicações (20) surgidas nas revistas científicas, conforme mostra a figura 4.1.

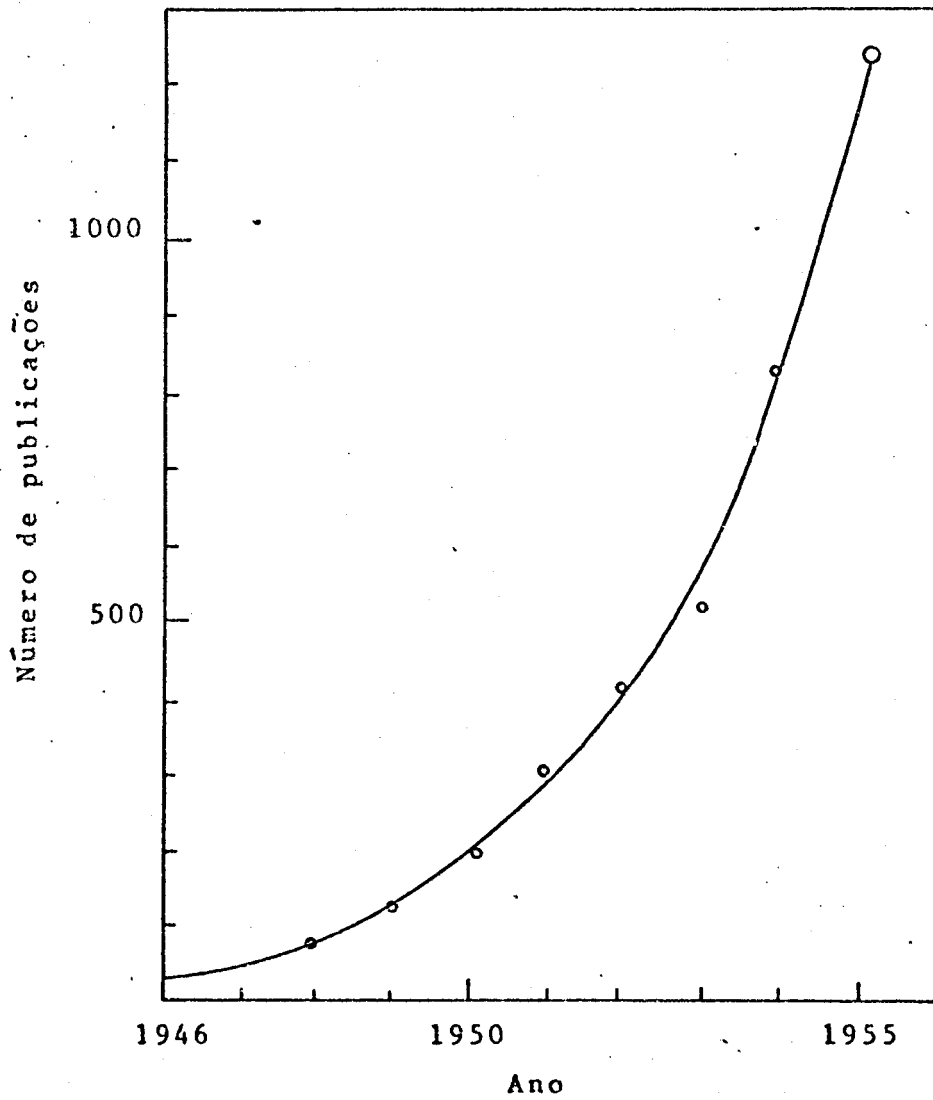


FIGURA 4.1. - Número de publicações científicas sobre troca iônica (20)

T A B E L A 4.1

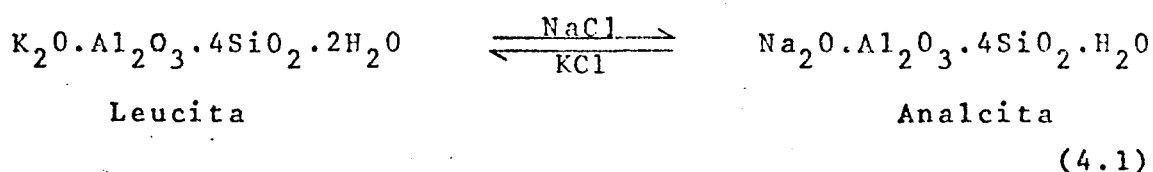
Classificação dos vários tipos de cromatografia

TIPO	FASES		EXEMPLOS
	MÓVEL	ESTACIONÁRIA	
Partição	Líquido	Líquido	Crom. de partição em coluna Crom. de papel Crom. de placa delgada Filtração em Gel (Sephadex)
	Gás	Líquido	Crom. gás-líquido ou fase vapor
Adsorção	Líquido	Sólido	Crom. de adsorção em coluna Crom. de placa delgada
	Solução eletrolítica	Polímero iônico	Crom. de troca iônica

4.2. TROCADORES IÔNICOS

4.2.1. Trocadores inorgânicos naturais

Antes do aparecimento do primeiro trocador iônico sintético (1935), já havia sido constatado que substâncias naturais apresentavam reação de troca (24, 21, 31, 20). Por exemplo, a leucita, um aluminó-silicato, era transformado em analcita, por percolação de solução de NaCl em coluna. Tratando-se a analcita com solução de cloreto de potássio, regenerava-se novamente a leucita:



Esses minerais fazem parte dos zeólitos (39), que apresentam estrutura tridimensional relativamente aberta, com canais e cavidades intercomunicadas na rede cristalina, que consiste de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , com átomos de oxigênio em comum. Como o alumínio é trivalente, a rede cristalina apresenta-se carregada negativamente (uma carga elementar por átomo de alumínio), o que permite o balanço por cátions alcalinos ou alcalino terrosos, os quais não ocupam posição fixa, mas podem se mover através dos canais, ou serem substituídos por outros cátions.

Vários tipos de argilas e muitos solos exibem propriedades de troca iônica mas, de maneira geral, seu uso é limitado, principalmente pela baixa capacidade de troca que apresentam. O mecanismo não está ainda totalmente estabelecido, devendo ser atribuído, provavelmente, à sua estrutura e transformação em óxidos.

Também vários óxidos, fosfatos e outros compostos inorgânicos, naturais e artificiais, podem ser usados como

trocadores iônicos. Estão enquadrados aí óxidos de zircônio, óxido de alumínio, óxido de antimônio, fosfato de zircônio, fosfomolibdato de amônio e ferrocianeto insolúveis. Dependendo de cada situação, funcionam como trocadores aniônicos ou catiônicos, apresentando boa seletividade e especificidade com relação a determinados íons.

A tabela 4.2 resume os diversos tipos de trocadores inorgânicos.

4.2.2. Trocadores orgânicos naturais

Um trocador iônico pode ser definido como um material natural, ou artificial, que contém um "esqueleto", ou "matriz", em que estão fortemente fixados íons de cargas positivas, ou negativas (grupos ativos). Para preservar a neutralidade elétrica, este sólido deve conter íons móveis, ou deslocáveis de carga oposta (modernamente, alguns líquidos são considerados trocadores iônicos). Um trocador é catiônico, quando os grupos ativos da matriz são negativos e os íons trocáveis, ou deslocáveis, são positivos. No caso contrário, isto é, quando os íons fixados são positivos, os íons trocáveis (também chamados grupos ionogênicos) são negativos e, portanto, tem-se um trocador aniônico (21).

Os grupos ativos mais comuns são: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ e derivados.

Entre os materiais orgânicos que funcionam com tais propriedades, podem-se citar: ácidos húmicos, ácidos algínicos, agar, celulose, carvão natural, fosfolipídios, ácidos nucleicos, proteínas etc.

Como os trocadores naturais - orgânicos ou inorgânicos - mostravam deficiências como pequena capacidade

T A B E L A 4.2.

Tipos básicos de trocadores inorgânicos

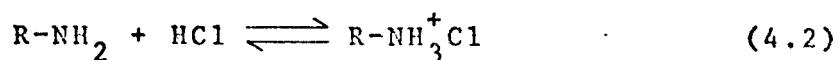
Trocadores sem estrutura cristalina	Trocadores com estrutura cristalina bem definida
<p>Óxidos hidratados: Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Th^{4+}, Al^{3+}</p> <p>Sais solúveis e ácidos polibásicos: fosfatos, arsenatos, antimoniatos, vanadatos, tungstatos, silicatos, carbonatos, oxalatos, molibdatos de metais (Zr, Ti, Sn, Th, Al).</p>	<p>Alumínio silicatos</p> <p>a) Estruturas bidimensionais</p> <p>Argilas (caolinita, muscovita, atapulgita, nontronita, biotita)</p> <p>Zeólitos naturais (estilbita e heulandita)</p> <p>b) Estruturas tridimensionais</p> <p>Zeólitos típicos: analcita, mor-denita, chabazita, faujasita</p> <p>Não silicatos:</p> <p>Sais heteropoliácidos: fosfomolibdato de amônio, fosfoarseniato de amônio, tungstosulfato de amônio, fosfomolibdato de quinolina.</p>

de troca e grupos ionogênicos somente ionizados em soluções alcalinas, as tentativas, a partir de 1935, foram no sentido de encontrar meios para diminuir tais deficiências - quer através de produtos naturais capazes de serem sulfonados (crescendo a capacidade de troca), quer através da síntese de substâncias com as características desejadas (ver ítem 4.2.3.1).

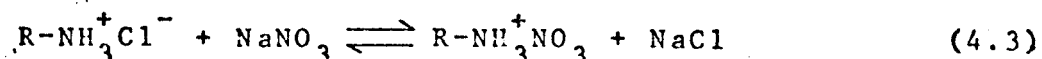
4.2.3. Trocadores iônicos sintéticos

Os primeiros trocadores iônicos sintéticos foram preparados por Adams e Holmes, em 1935, através da policondensação do ácido fenol sulfônico com formaldeído. Outros fenóis (resorcinol, naftol ou tanino natural) podem ser usados ao invés do fenol comum, bem como outros aldeídos que não o formaldeído.

Também as primeiras resinas aniônicas foram sintetizadas por Adams e Holmes, de modo análogo, mas usando aminas, como a m-fenilenodiamina, condensada com formaldeído. Os grupos $-NH_2$ da resina mostram-se capazes de reter ácidos:



e os sais formados são capazes de trocar os ânions:



Estas resinas foram depois melhoradas pela I.G. Farbenindustrie, na Alemanha.

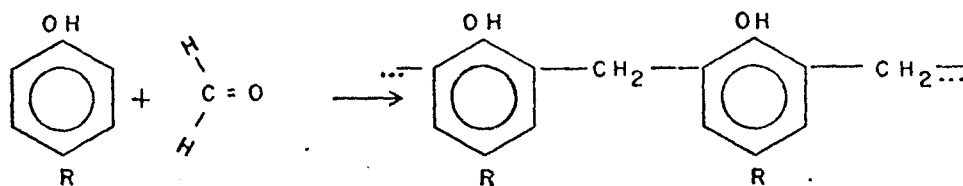
Daí em diante, procurou-se aplicar a moderna química dos altos polímeros para conseguir trocadores iônicos mais eficientes.

4.2.3.1. Resinas modernas - estrutura

A síntese de uma resina trocadora de íons deve conduzir a uma matriz constituída por cadeias de hidrocarb^onetos com ligações cruzadas tridimensionalmente, contendo grupos iônicos fixos. Esta estrutura pode ser visualizada como um íon gigante, permeável, insolúvel, que não se difunde e onde um íon menor, de carga oposta, pode migrar livremente para dentro e para fora sob as condições de troca iônica. Além disso, ela deve ser suscetível de intumescimento, o que exige um ajuste apropriado do grau de cruzamento (crosslinking).

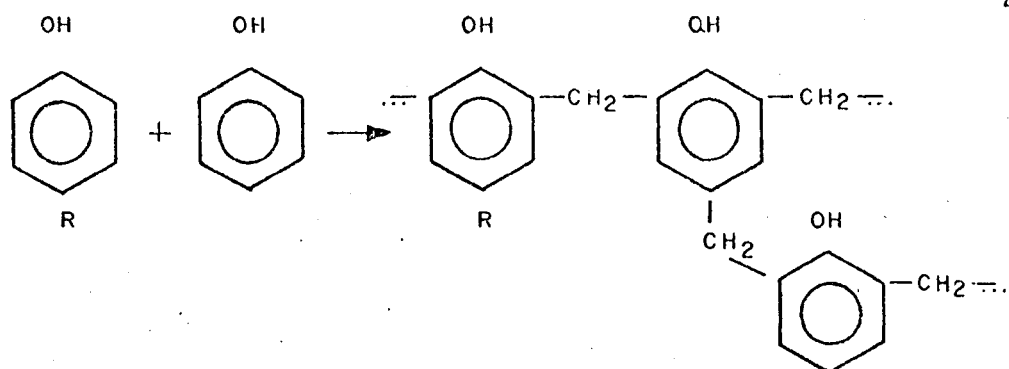
Para conseguir tal estrutura, dois métodos são comumente usados (20):

1. Policondensação de fenol p - substituído com formaldeído, resultando em polímero linear:



(4.4)

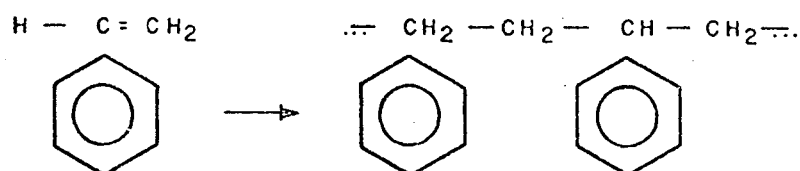
Neste polímero não há cruzamento porque a posição "para" está ocupada e a posição "meta" é inacessível ao aldeído. Entretanto, ao adicionar fenol não substituído, obtém-se um polímero com ligações cruzadas:



(4.5)

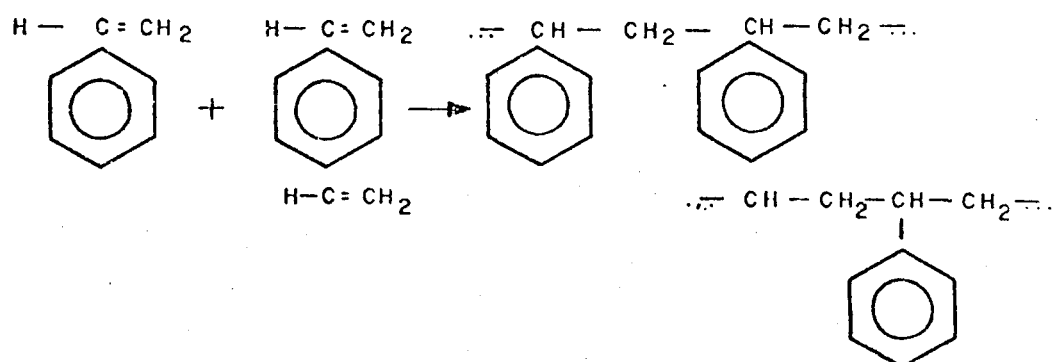
O grau de cruzamento pode ser ajustado variando a quantidade de fenol e excesso de formaldeído.

2. Polimerização do estireno, resultando em poliestireno linear:



(4.6)

Entretanto, ao adicionar divinilbenzeno (DVB), obtêm-se uma matriz cruzada:



(4.7)

O grau de cruzamento pode ser ajustado variando a quantidade de divinilbenzeno.

A vantagem do método 2 está no fato de o grau de cruzamento (controle DVB) ser ajustado com maior facilidade, conforme mostram as equações acima.

Resta somente introduzir os grupos iônicos fixos à matriz, o que pode ser realizado por substituição - durante ou após a polimerização - ou então começando com monômeros contendo já os grupos iônicos de interesse.

A taxa de DVB (%DVB) é muito importante no comportamento da resina. Polímeros com menos de 0,1% de DVB são solúveis. O aumento de % DVB baixa a solubilidade, assim como a porosidade e inchamento mas, por outro lado, aumenta a rigidez, sendo inversamente proporcional a este. As resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB (31).

4.2.3.2. Trocadores catiônicos

O produto de reação (4.4) é um trocador catiônico extremamente fraco, (constante de dissociação dos grupos OH é cerca de $1,3 \times 10^{-10}$ moles/l), de nenhuma importância prática. Mas, ao ser introduzido grupo catiônico com maior força ácida, a resina aumenta a eficiência em sua capacidade de troca. De acordo com a natureza desses grupos, os trocadores podem ser classificados em fracos e fortes.

As resinas mais comumente encontradas são do tipo fortemente ácido, contendo grupos sulfônicos ($-SO_3^-$) e fracamente ácido, com grupos carboxílicos ($-COO^-$). A tabela 4.3 mostra outros grupos, catiônicos e aniônicos, passíveis de modificar a capacidade de troca.

Para que um trocador seja considerado ideal, é necessário um certo número de requisitos:

T A B E L A 4.3

Grupos funcionais mais comuns

Resinas catiônicas	Resinas aniônicas
$-\text{SO}_3\text{H}$ (forte)	$-\text{NH}_2$ (fraca)
$-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ (forte)	$-\text{NHR}$ (fraca)
$-\text{COOH}$ (fraca)	$-\text{NHR}, \text{R}_2$ (fraca)
$-\text{OH}$ (fraca)	$-\text{NR}, \text{R}_2\text{R}_3$ (forte)
$-\text{SH}$ (fraca)	
$-\text{PO}_3\text{H}_2$ (fraca)	

1. insolubilidade
2. estabilidade química
3. capacidade de troca iônica
4. difusão.

Os dois primeiros são conseguidos pelos grupos funcionais introduzidos na matriz. A percentagem de DVB controla a solubilidade, o intumescimento e a velocidade de difusão para os íons. A capacidade de troca está diretamente relacionada ao número de grupos ativos no polímero, isto é, o número de íons trocáveis por unidade de massa da resina deve ser elevado. Além disso, o trocador deve ter uma estrutura gel hidrofílica, capaz de permitir uma boa taxa de difusão para o interior das partículas de resina, fazendo com que o equilíbrio seja prontamente alcançado (8).

Nas resinas catiônicas, a estabilidade química está limitada à ligação carbono-carbono. Resistem bem a ácidos, hidróxidos, agentes oxidantes e solventes orgânicos. Nas resinas aniônicas, as ligações C-N são as responsáveis pela estabilidade e, por isso mesmo, mais sujeitas à decomposição.

4.3. TÉCNICAS DE TROCA IÔNICA

Na prática, há duas maneiras de se fazer uso dos trocadores iônicos:

1. Operação em copo (batch): o método consiste em colocar a resina, previamente preparada, na solução em que estão os íons a serem trocados. Após um tempo apropriado de contato, a resina é separada da solução por filtração. Posteriormente, será regenerada com uma solução sensível, capaz de liberar os íons fixados. Tal pro

cedimento estático somente deve ser usado naqueles casos em que há suficiente seletividade. Levando em conta que a reação conduz a um equilíbrio, a resina deve ser usada em excesso e, portanto, sua capacidade é utilizada apenas parcialmente. Este procedimento é quase exclusivamente usado para a determinação dos coeficientes de distribuição.

2. Operação em coluna: a maior parte das operações em troca iônica - quer nos processos de laboratório, quer na escala industrial - é realizada em colunas. A solução passa através do leito do trocador iônico, onde sua composição é alterada por troca ou adsorção. A composição do efluente e sua variação com o tempo dependem das propriedades da resina, da composição da solução alimentadora e das condições de operação. A operação, por este método dinâmico, exige as seguintes etapas:

1. saturação do trocador com um íon conveniente (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cu^{++} etc);
2. remoção do excesso de solução por simples lavagem;
3. adsorção na coluna do íon ou íons a serem eluídos;
4. lavagem com água;
5. eluição dos íons adsorvidos;
6. regeneração;
7. lavagem com água.

O número de etapas pode variar, dependendo do caso.

4.3.1. Operação em coluna

Uma coluna trocadora de íons é constituída por grãos de resina ocupando o interior de um tubo cilíndrico, na extremidade superior do qual é injetada a solução a tratar. Esta solução entra em contato com grãos e é recolhida na outra extremidade da coluna (figura 4.2). As modificações sofridas pela solução ao passar sobre a resina são evidenciadas pela análise das porções recolhidas.

Chama-se "influyente", ou "eluyente" a solução inicial injetada, e "efluente" a solução recolhida ao longo da coluna. Nas utilizações habituais das colunas, a resina é a parte fixa através da qual flui a solução. Em princípio, é este movimento relativo das duas fases que provoca a separação. Há colunas, entretanto, onde a solução e a resina são móveis.

4.3.2. Características das colunas

Segundo TREMILLON²⁹, uma coluna de laboratório tem, geralmente, pequenas dimensões, possuindo determinado número de características que são utilizadas para as interpretações teóricas:

19. Natureza da resina, tipo de grupos funcionais, grau de cruzamento (%DVB), tamanho dos grãos.
29. Quantidade de resina (em massa de resina seca). Este valor permite definir a capacidade total de troca da coluna, em equivalentes grama trocáveis: é o produto da capacidade de troca, C_E , pela massa m_o da resina seca na coluna

$$C_T = C_E \cdot m_o \quad (4.8)$$

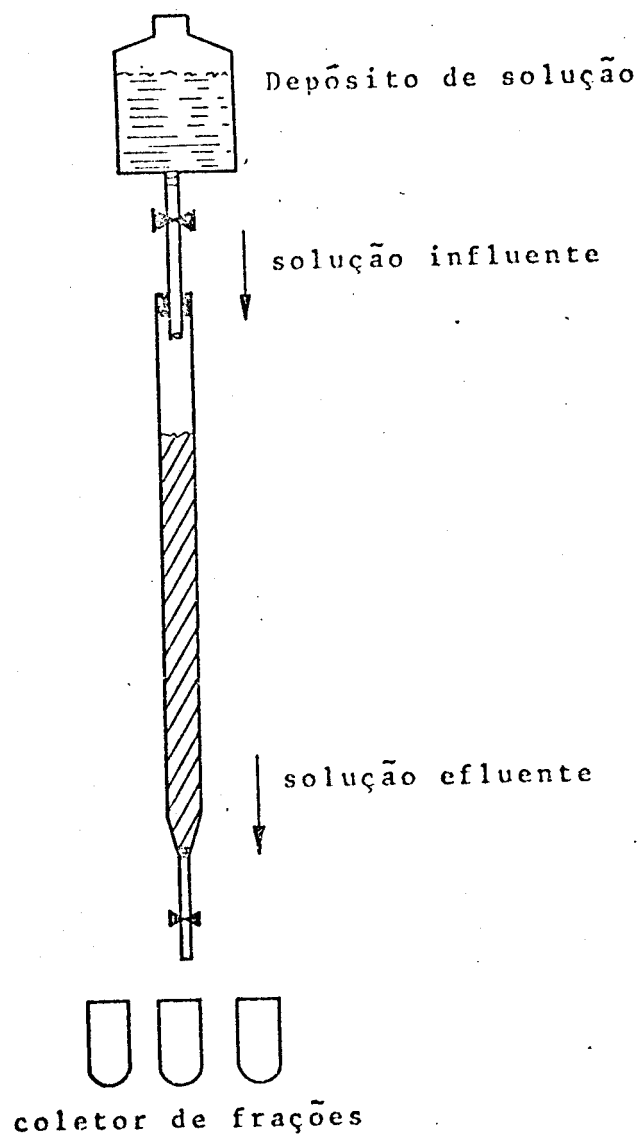


FIGURA 4.2. - Montagem de uma coluna de troca iônica

Pode-se utilizar a massa ou o volume de resina úmida, porém tais práticas não são recomendáveis, em razão das variações possíveis devido a uma série de fatores tais como inchaço, pressão do eluente, natureza dos íons etc.

39. Volume intersticial, que ocupa aproximadamente 30-40% do volume total da coluna (resina + + solução). Este volume refere-se à solução em contato com a resina.
40. Características geométricas. A relação diâmetro-comprimento pode ser variável para uma determinada quantidade de resina. Deve-se evitar diâmetro inferior a um certo valor, que depende do tamanho dos grãos, a fim de evitar o efeito perturbador causado pelas paredes: escoamento preferencial pelos interstícios mais volumosos ao longo da parede. Para a relação comprimento-diâmetro, geralmente, adota-se o valor 10.
59. Vazão. O efeito da vazão é dependente do tipo (estrutura) da resina e do tamanho da partícula. A eficiência da eluição é determinada pelo tempo de contato ou tempo de residência. Eluições feitas com vazões elevadas acarretam apenas consumo maior do eluente. De um modo geral, as vazões nas colunas podem variar de 0,1 a 10 ml/cm².min; analiticamente, aconselha-se trabalhar de 0,1 a 3 ml/cm².min.

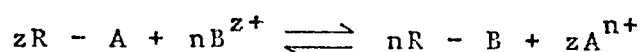
4.4. TEORIA DA TROCA IÔNICA

Somente nos últimos anos tem sido possível desenvolver teorias adequadas para os processos de troca iônica. Mesmo agora, não existe ainda uma teoria geral capaz de res

ponder aos inúmeros fenômenos implícitos numa simples troca de íons. Neste trabalho, pretende-se mostrar somente os detalhes necessários para seu uso em laboratórios. As exposições a serem feitas referem-se exclusivamente aos trocadores catiônicos, mesmo porque no trabalho experimental usou-se unicamente resina catiônica.

4.4.1. Equilíbrio de troca iônica (8)

Um processo de troca iônica pode ser representado por uma equação química. Chamando de R a parte insolúvel da resina, de A os íons de valência n (ligados a R) e B os íons de valência z a serem trocados, tem-se:



ou, mais simplificadamente,



Aplicando a lei de Guldberg-Waage, pode-se escrever o seguinte equilíbrio:

$$K = \frac{a_{\bar{B}} \cdot a_A}{a_{\bar{A}} \cdot a_B} \quad (4.10)$$

a_A e a_B = atividades dos íons A e B na solução

$a_{\bar{A}}$ e $a_{\bar{B}}$ = atividades dos íons A e B na resina

K = constante de equilíbrio termodinâmico.

Substituindo-se na equação (4.10) as atividades pelo produto das concentrações analíticas e coeficientes de atividade, tem-se:

$$K = \frac{[\bar{B}] \cdot \gamma_{\bar{B}}}{[\bar{A}] \cdot \gamma_{\bar{A}}} \cdot \frac{[A] \cdot f_A}{[B] \cdot f_B} \quad (4.11)$$

em que:

- $[\bar{A}]$ e $[\bar{B}]$ = concentrações na fase sólida
 $[A]$ e $[B]$ = concentrações na fase líquida (íon g/ml ou equiv.mg/ml)
 $\gamma_{\bar{A}}$ e $\gamma_{\bar{B}}$ = coeficientes de atividade na resina
 f_A e f_B = coeficientes de atividade na solução.

Reagrupando os termos:

$$K \cdot \frac{\gamma_{\bar{A}} \cdot f_B}{\gamma_{\bar{B}} \cdot f_A} = \frac{[A] \cdot [\bar{B}]}{[B] \cdot [\bar{A}]} \quad (4.12)$$

Pode-se, agora, escrever:

$$K_x = \frac{[A] \cdot [\bar{B}]}{[B] \cdot [\bar{A}]} \quad (4.13)$$

em que K_x é a constante de equilíbrio aparente.

Esta expressão contém quantidades que podem ser medidas por métodos analíticos. A constante K_x , como não é uma constante real, depende das propriedades do íon trocador, da composição do eletrólito e da concentração da solução.

Três quantidades práticas a partir do equilíbrio representam a extensão da troca (20): fator de separação α , o coeficiente de seletividade, K e o coeficiente de distribuição, D . Também o equilíbrio pode ser caracterizado por uma isoterma de troca iônica, que em princípio, cobre todas as possibilidades experimentais em uma dada temperatura. Qualquer dado específico corresponde a um ponto na superfície da isoterma.

Quando se representa a fração iônica equivalente (ou fração molar para íons de igual valência), como função da concentração total da solução, obtém-se um diagrama tridimensional, no qual a isoterma é uma superfície curva (figura 4.3).

4.4.1.1. Coeficiente de seletividade

A expressão do coeficiente de seletividade é obtida quando, ao equilíbrio de troca, aplica-se a lei de ação das massas sem correções de atividade. Este coeficiente também não é usualmente constante, mas depende das condições experimentais. É definido como

$$K_B^A = \frac{[A][B]}{[B][A]} \quad (4.14)$$

Se o processo de troca se faz entre íons univalentes (8), então

$$K_B^A = K_x$$

No caso de íons polivalentes a equação (4.14) torna-se

$$K_B^A = K_x \frac{[\bar{A}]^{z-n}}{[\bar{A}]^{z-n}} \quad (4.15)$$

para $z > n$.

4.4.1.2. Coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição definido como a relação entre o número de miliequivalentes (meq) do íon fixado na resina por grama de resina (G.) e o número de meq deste íon por ml de solução após o equilíbrio (C.). Para o íon B:

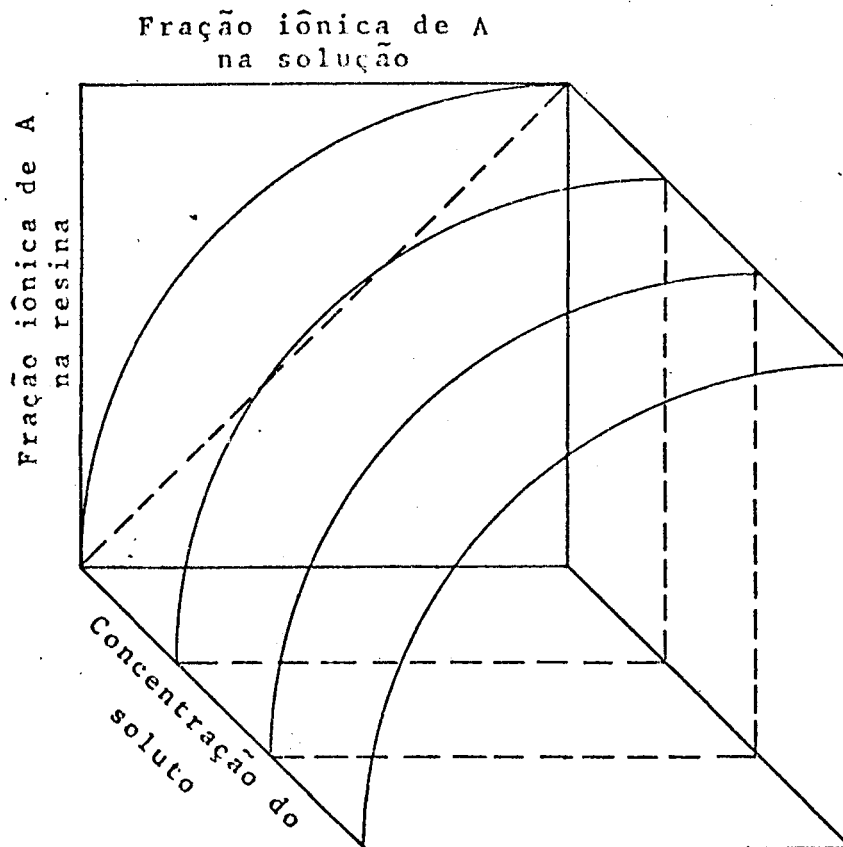


FIGURA 4.3. - Isothermas de troca iônica

$$D_B = \frac{G_B}{C_B} = \frac{[\bar{B}]}{[B]} \quad (4.16)$$

Pode-se relacionar os coeficientes de distribuição e coeficientes de seletividade conhecendo-se a capacidade de saturação do trocador q_o (número total de meq dos cátions por grama de resina) e a concentração inicial da solução, C_o (meq total dos íons por ml de solução):

$$C_o = [A] + [B] \quad \therefore [A] = C_o - [B] \quad (4.17)$$

$$q_o = [\bar{A}] + [\bar{B}] \quad \therefore [\bar{A}] = q_o - [\bar{B}] \quad (4.18)$$

Usando uma resina de capacidade q_o (meq/g), uma solução de concentração C_o (meq/ml) e um equilíbrio representado pela equação (4.9)



tem-se a seguinte relação:

$$K_{A}^B = \frac{[\bar{B}][A]}{[B][\bar{A}]} = \frac{[\bar{B}](C_o - [B])}{[B](q_o - [\bar{B}])} = D_B \frac{C_o - [B]}{q_o - [\bar{B}]} \quad (4.20)$$

Se a solução B entra na concentração "traço"

$$[B] \ll C_o \quad \text{e} \quad [\bar{B}] \ll q_o$$

o que permite escrever:

$$K_A^B = D_B \cdot \frac{C_o}{q_o} \dots D_B = K_A^B \cdot \frac{q_o}{C_o} \quad (4.21)$$

isto é, o coeficiente de distribuição é inversamente proporcional à concentração da solução. Então, D_B é proporcional a $[A]^{1-}$, ou $[A]^{n-}$, no caso mais geral. Se a lei de ação das massas é obedecida, representando-se graficamente $\log D_B$ versus $\log [A]$, obtém-se uma linha reta, cujo coeficiente angular é $n-$, permitindo determinar a carga do íon trocado (10), (39).

4.4.1.3. Fator de separação

Se os coeficientes de distribuição dos íons A e B a serem separados forem divididos um pelo outro, obtém-se o fator de separação, que é praticamente igual ao coeficiente de seletividade para os íons univalentes:

$$\frac{D_B}{D_A} = \frac{[A][\bar{B}]}{[\bar{A}][B]} = \alpha_D \quad (4.22)$$

Na prática, quanto maior for o desvio de α_D da unidade, maior é a seletividade e mais simples são as condições de separação. Nas separações comuns de laboratório, α_D tem valores acima de 1,2 ou abaixo de 0,8.

4.4.2. Curvas de eluição

A separação em coluna pode ser vista como um grande número de equilíbrios consecutivos, onde a resina totalmente na forma R - A é contactada com a solução contendo os íons a serem trocados (B). Esta solução fica esgotada pelas primeiras porções da resina. A extensão pela qual a troca iônica se faz em cada estágio simples é limitada pelo coeficiente de distribuição. Estabelecendo-se múltiplos equilíbrios, os solutos

com coeficiente de distribuição D , mesmo pouco favoráveis, são quantitativamente removidos pela resina. Se a coluna continua sendo alimentada pela solução BY , em pouco tempo estará saturada em B e este aparecerá no efluente. A detecção de B no efluente marca o volume do "breakthrough" (VBT ou BT) para B . A partir daí, a concentração de B cresce continuamente até atingir a concentração BY inicial (C_B influente é igual a C_B efluente), enquanto a concentração de A decresce até zero (figuras 4.4 e 4.5). A capacidade BT de uma resina depende do tamanho dos grãos, dimensões da coluna, fluxo de solução influente, temperatura e composição de solução (20).

A relação entre a capacidade BT e a capacidade total mede o grau de utilização da coluna, definido como a fração da resina que é realmente efetiva: $\frac{\text{área } xyzv}{\text{área } xszv}$, figura 4.5.

Do ponto de vista prático, existem três maneiras diferentes de operar as colunas cromatográficas: análise frontal, deslocamento e eluição.

Sob o ponto de vista analítico, a análise frontal e o deslocamento são insatisfatórios, pois os íons aparecem em bandas adjacentes, movendo-se com igual velocidade.

O método por eluição consiste na fixação dos íons que se quer separar em aproximadamente 5% da resina. A mistura é movida e separada com o auxílio da solução eluente usada em excesso, contendo um íon (A), menos fortemente fixado do que qualquer íon da mistura. As espécies iônicas fixadas migram na presença de (A), porém mais vagarosamente, dependendo da preferência pela resina. A mistura separa-se assim em bandas individuais, que migram em diferentes velocidades, podendo-se obter completa resolução. O método é sensível nas análises quantitativas e será o único usado neste trabalho.

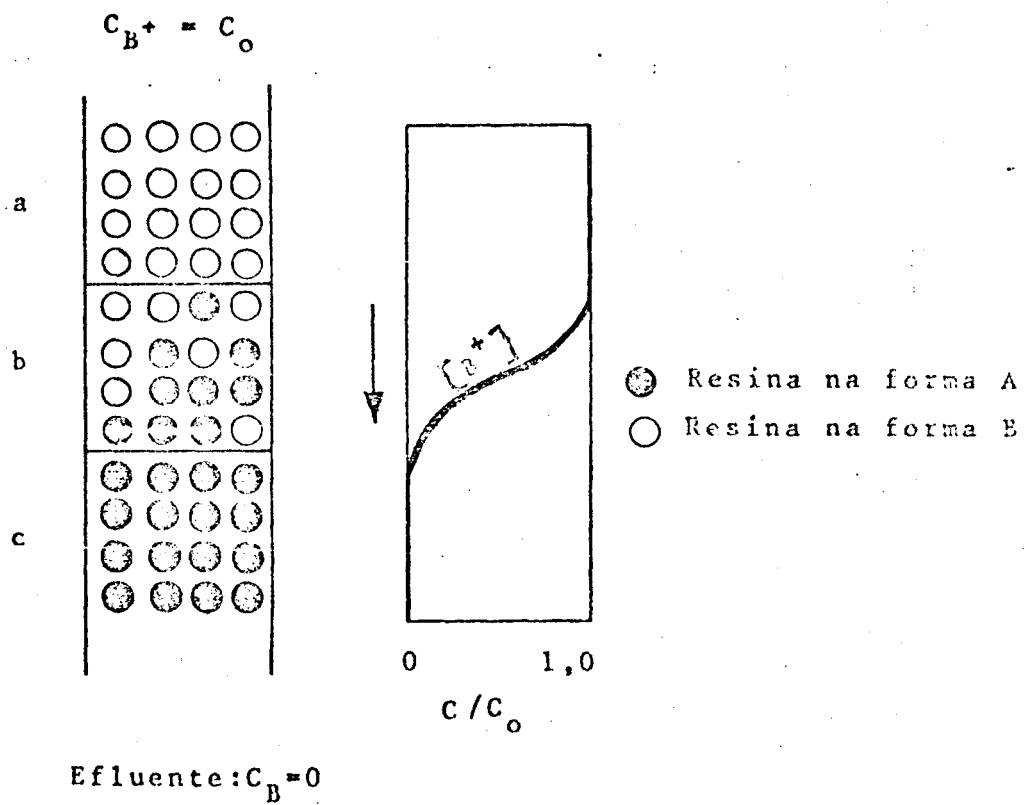


FIGURA 4.4. - Comportamento esquemático de uma coluna trocadora de íons

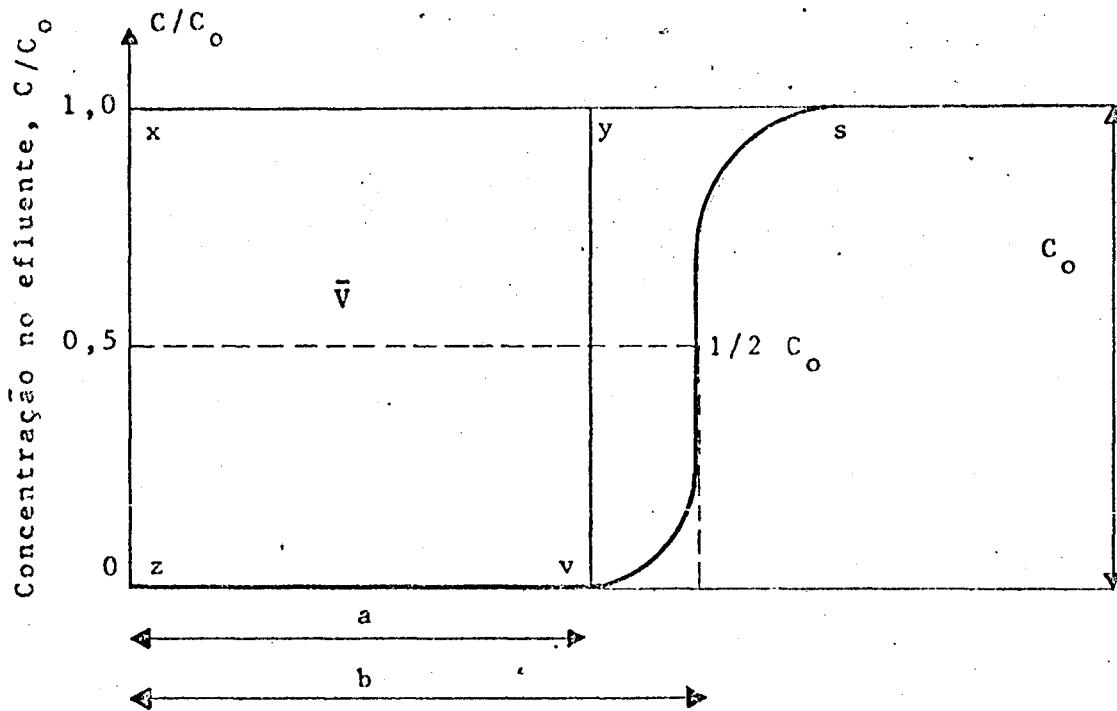


FIGURA 4.5. - Curva esquemática do volume breakthrough (VBT)

Teoricamente, uma curva de eluição nas condições perfeitamente de equilíbrio (grãos de resina pequenos, vazões pequenas, alta temperatura) teria o espectro da figura 4.6(a). Na prática, consegue-se curva nas condições de não equilíbrio, figura 4.6(b) ou próximas das condições de equilíbrio.

4.4.3. Seletividade

Dois fenômenos são característicos das reações de troca iônica:

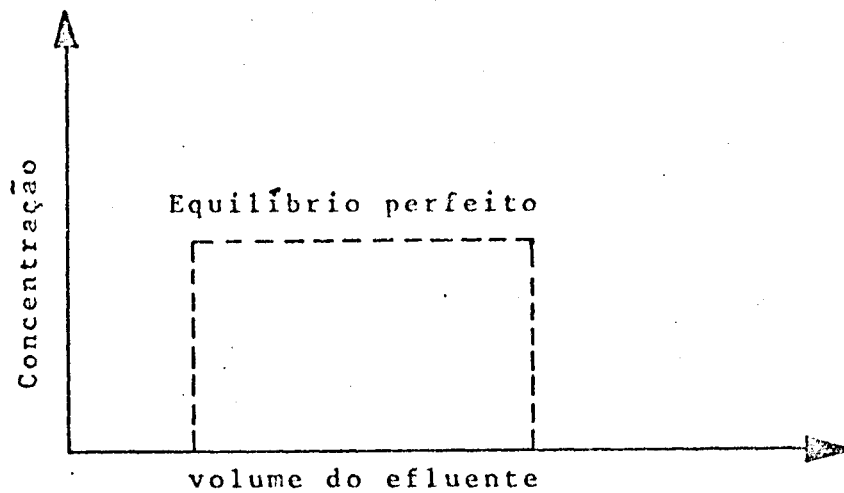
1. as quantidades trocadas são equivalentes;
2. em termos gerais, uma resina prefere certos íons a outros.

Muitas teorias têm sido propostas para explicar tais fenômenos (20). Há aproximações (modelos) baseados nos processos de adsorção (isotermas de Freundlich), formação de complexos, lei de ação das massas e a teoria de Donnan. Portanto, as tentativas para relacionar os fenômenos de troca iônica com as características físicas e químicas do sistema ainda não conduziram a uma solução definitiva.

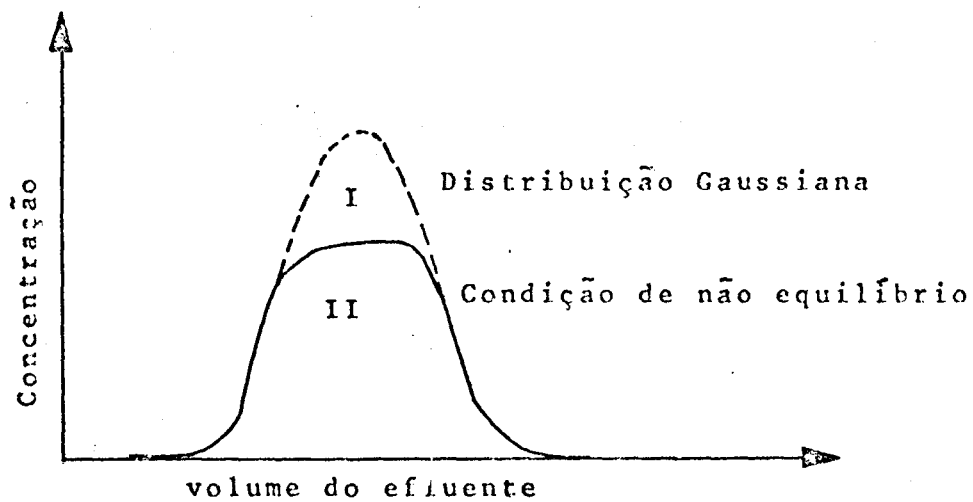
Entre as dificuldades encontradas estão a presença de forças interiônicas em soluções eletrolíticas concentradas, forças coulombianas na fase resina e falta de dados referentes aos coeficientes de atividades individuais na fase resina.

Os equilíbrios de troca iônica são fortemente afetados pelas interações dos "counter ions" (íons trocáveis) com os componentes aniônicos da solução (co-íons). Em um sistema apto para troca estão disponíveis:

1. matriz com os grupos ativos (RSO_3^-)



(a)



(b)

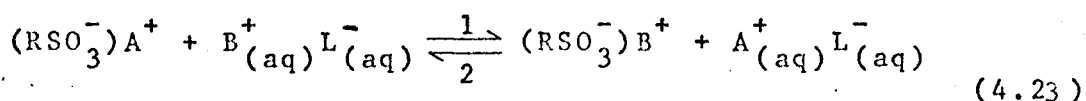
FIGURA 4.6 - (a) Curva teórica nas condições perfeitas de equilíbrio

(b) Na prática, obtêm-se curvas (I) próximas às condições de equilíbrio (distribuição gaussiana) ou em não equilíbrio (II).

2. os íons trocáveis (A), fixados aos grupos ativos
3. Os íons trocáveis (B)
4. os co-íons (ânions L^-), aos quais estão ligados os íons trocáveis (B).

Os íons (A) e (B) podem formar agregados fracamente dissociados ou íons complexos com os co-íons. Como a resina também é capaz de efeito semelhante, há uma competição entre os grupos iônicos.

Aplicando o princípio de Le Chatelier do equilíbrio de troca



pode-se notar que a reação no sentido 2 é favorecida se B for retirado da solução de alguma forma. Assim, a resina teria preferência pelo "counter ion" que se associa menos fortemente ao co-íon.

Os cátions podem formar complexos negativos, positivos ou neutros com os ligantes aniônicos (co-íons). As resinas catiônicas têm preferência pelos íons de maior carga(20) e repelem os ânions na razão direta dessas cargas.

Assim, a resina catiônica prefere o cátion que forma, com o ânion (co-íon), o complexo com menor número médio de ligantes (20).

Se, de um lado, a própria resina já apresenta alguma seletividade em relação aos íons (devido à sua estrutura química), de outro, a formação de complexos com ânions da solução fornece um meio de melhorar ainda mais esta seletividade (10).

Em condições ordinárias, uma resina discrimina precariamente cátions parecidos. Entretanto, pode-se aumentar esta discriminação quando se faz uso de soluções complexantes (geralmente ácidos fracos), tornando, por vezes, a reação altamente específica. Assim, com um ânion sensível (de ácido fraco) ou mais de um, cátions com propriedades muito parecidas podem formar complexos com características bem diferentes (carga e constante de estabilidade). Dentro de certos limites, os íons pequenos são mais facilmente envolvidos do que os íons maiores, adquirindo com isso grande estabilidade (34).

5. UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO COMO ELUENTE

5.1: INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos Projetos "Manhattan" e "Plutonium" trouxe uma procura constante de amostras de terras raras. Tal demanda surgiu por numerosas razões, mas principalmente porque algumas das TR são formadas durante a fissão de elementos mais pesados. Daí a necessidade de amostras suficientemente puras, para que suas propriedades nucleares pudessem ser estudadas e também permitir um conhecimento maior de seu comportamento químico.

A aplicação da técnica cromatográfica já havia sido sugerida para a separação das TR (Lange e Nagel ; Sahama e Kamula; Croatto; apud 23, 17). Entretanto, tais métodos não levaram a uma verdadeira separação. Com o advento das resinas sintéticas BOYD¹² introduzia o uso da Amberlite IR-1 como técnica nos estudos dos produtos de fissão. Em 1944, COHN⁷ anunciou a separação nos fragmentos de fissão de cério, de fragmentos de fissão de ítrio, usando ácido cítrico como eluente a um pH controlado. Outras terras raras aparecem também como produtos de fissão (25): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu e Gd.

Dos primeiros resultados, usando o método de se

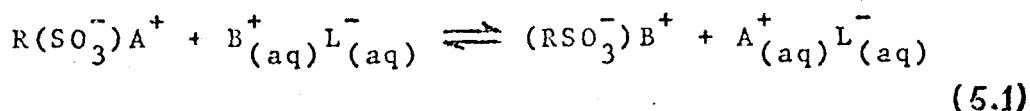
paração em coluna, ficou claro que a eficiência da separação estaria na dependência de inúmeros fatores tais como o pH, tipo do agente complexante, concentração do complexante, concentração dos cátions a serem separados, tipo de resina, tamanho das partículas de resina, vazão do eluente, diâmetro e comprimento da coluna (12).

Os estudos empíricos até então realizados (4, 6) conduziram à separação dos lantanídeos, porém os fundamentos teóricos do processo em coluna ficaram relegados a um plano secundário. Tompkins-Meyer chegaram a afirmar " que os bons resultados obtidos foram mais arte do que ciência". Em muitos dos processos em uso, as condições foram arbitrariamente escolhidas.

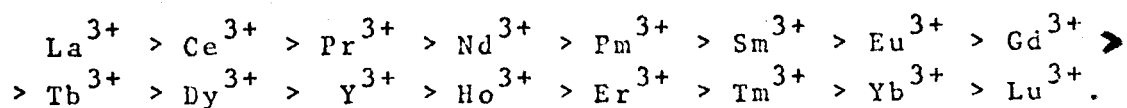
Historicamente, o estudo da separação das TR pode ser dividido em três estágios fundamentais. O primeiro, caracterizado pelos insucessos em separá-los pelo simples método de deslocamento. O segundo está relacionado à separação de quantidades de lantanídeos em escala ultra pequena, quase imponderável, por meio de elementos capazes de formar complexos, estágio iniciado em 1942 no "Clinton Laboratory", em Oak Ridge, e que continua até os dias atuais, através da seleção de novos agentes complexantes. Finalmente, o terceiro estágio, que se iniciou em 1944 no "Ames Laboratory", com os trabalhos de Spedding e seus colaboradores, teve como objetivo estudar métodos, não em quantidades fragmentadas, mas separações em amostras naturais, macro-quantidades, tendo por finalidade a escala industrial.

5.2. MECANISMO DA SEPARAÇÃO DAS TR POR TROCA IÔNICA

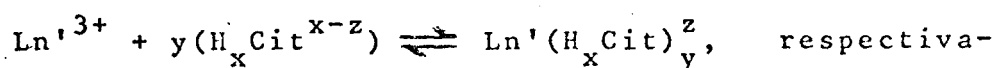
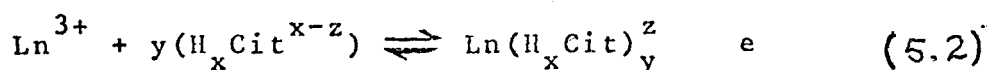
Considerando a reação 4.23



se os íons A^+ e B^+ têm igual tamanho e mesma carga, pode-se esperar que a constante de equilíbrio (K_x) tenha valor próximo à unidade. No caso da carga e tamanho de B serem maiores que de A, o valor de K_x será maior que a unidade. O fator tamanho dos íons hidratados torna-se importante por causa da deficiência de água dentro dos "poros" da resina. Desta forma, os íons menores irão preferir localizar-se em ambiente onde estejam inteiramente hidratados, forçando os íons maiores para o "interior" da resina, mantendo-se assim a neutralidade elétrica do sistema. Em concordância com este mecanismo (2), o decréscimo no raio das TR, do La^{3+} ao Lu^{3+} , corresponde a um decréscimo no grau de adsorção pela resina (26). Mesmo sendo a mistura de íons fixada no alto da coluna, quimicamente parecida e de mesma carga $3+$, estas afinidades tornam-se de pouco efeito (34) para uma separação satisfatória. Na prática, une-se ao pequeno efeito resina-TR, o uso de eluentes com caráter complexante (L^-), geralmente ácidos fracos como ácido cítrico, ácido salicílico, ácido acético, ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA), ácido lático, ácido nitrilo acético (NTA), ácido hidroxietileno-diamino-tetracético (HEDTA) entre inúmeros outros complexantes. A afinidade de tais agentes complexantes para com as TR aumenta com o decréscimo do tamanho, isto é, do La^{3+} ao Lu^{3+} . Tal afinidade é oposta à da resina. Os dois efeitos aumentam as diferenças entre os vários elementos, possibilitando a separação entre eles. Assim, a seletividade deverá ser dada pela série (26):



Para uma mistura binária, no equilíbrio, de duas TR (Ln e Ln'), o fator de separação será definido pela relação das constantes de estabilidade dos complexos formados. Para o ligante $\text{H}_x\text{Cit}^{x-z}$, (L), em contato com os íons Ln e Ln', ocorrem as seguintes reações:



mente. As constantes de estabilidade são definidas como

$$K_{\text{LnL}} = \frac{\text{Ln}(\text{H}_x\text{Cit})_y^z}{(\text{Ln}^{3+})(\text{H}_x\text{Cit}^{x-z})^y} \quad \text{e} \quad (5.3)$$

$$L_{\text{Ln}'\text{L}} = \frac{\text{Ln}'(\text{H}_x\text{Cit})_y^z}{(\text{Ln}'^{3+})(\text{H}_x\text{Cit}^{x-z})^y} \quad (5.4)$$

O fator de separação será dado pela relação

$$\alpha_{\text{Ln}'\text{L}}^{\text{LnL}} = \frac{K_{\text{LnL}}}{K_{\text{Ln}'\text{L}}} \quad (5.5)$$

Levando-se em conta a afinidade da resina pelas TR e a formação de complexos, ter-se-á um fator de separação total, produto de dois fatores (47):

$$\alpha_{Ln'}^{Ln} = \alpha_o \cdot \alpha_{Ln'L}^{LnL} \quad (5.6)$$

onde α_o é o fator de separação da resina.

A eficiência da coluna de troca iônica pode ser avaliada pelo número de placas teóricas (27). A altura equivalente das placas teóricas (h) é função do tempo de contato e da velocidade de troca das espécies; conseqüentemente, ela depende da vazão de eluição, do tamanho das partículas da resina, do eluente (concentração, pH e tipo), da temperatura e estabilidade dos complexos. O número de placas (n) pode ser determinado graficamente ou analiticamente, já tendo sido desenvolvido por vários autores (6, 8, 20). Para colunas de mesmas dimensões, quanto maior o número de placas teóricas, mais eficiente é a coluna.

5.3. MÉTODO SPEDDING

SPEDDING^{23, 30} mostrou a absorção de macro-quantidades de TR em Amberlite IR-1 e a subsequente eluição com soluções ácido cítrico-citrato de amônia a 5%. Foram descritas separações de Ce-Y, usando isótopos radioativos para determinação do grau de separação. Foram estudados fatores como concentração e pH do eluente, relação Ce-Y na amostra inicial, bem como comprimento da coluna. Foi mostrado ainda que o processo envolve pequenas diferenças nas basicidades dos íons trivalentes nas TR. Estas diferenças concorrem para variações na estabilidade dos complexos de íons citrato das diversas terras raras, de tal modo que permitam as separações. As basicidades das terras raras decrescem com o aumento do nú-

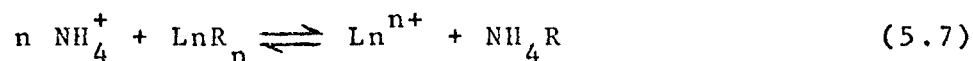
mero atômico, sendo muito pequenas as diferenças entre duas terras raras adjacentes. Dos resultados obtidos escolheram condições próximas do ótimo, as quais permitiram fracionar, de uma mistura equimolecular de Nd-Pr, 22,5% de Nd "livre de praseodímio" (30).

Com o aparecimento de um novo tipo de resina na época, Dowex 50, HARRIS e TOMPKINS²⁵ fizeram estudo preliminar comparando os dois tipos de resina, mostrando que a Dowex 50 poderia ser superior nas separações de terras raras. Usando mistura de Y e Ce, em quantidades macroscópicas e traços, em coluna de 10 cm de altura por 1 cm² de área e, como eluente, ácido cítrico a 5% em pH de 2.75 a 3.3, mostraram ainda que, semelhantemente às experiências com IR-1, o grau de separação decresce com o aumento de pH, mas a separação em qualquer pH era muito maior nas resinas Dowex. Usando traços dos elementos e as mesmas condições experimentais, notaram que:

1. Havia pouco fracionamento em $\text{pH} > 3,2$ e, para obter uma boa separação, o pH não deveria exceder a 2,75, usando IR-1;
2. usando Dowex, a eluição em pH 3,2 deu uma separação comparável a IR-1 em pH 2,75;
3. o uso de Dowex 50 e eluente a $\text{pH} = 2,75$ forneceu banda de eluição, tão distinta para o Ce-Y, que permitiu supor que terras raras com propriedades intermediárias poderiam ser eficientemente separadas;
4. para grandes quantidades de TR, a chance de separação em um ciclo de adsorção-eluição poderia ser grandemente facilitado pelo uso da nova resina;
5. a grande desvantagem da Dowex 50 refere-se ao tempo

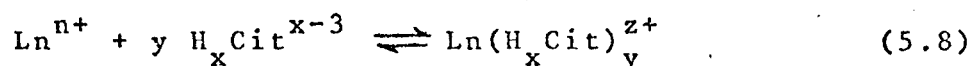
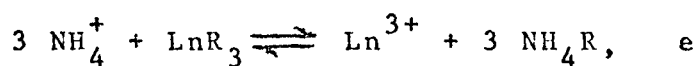
para alcançar seu equilíbrio, que é cerca de três vezes o de IR-1, o que significa que a taxa de escoamento da primeira deve ser reduzida a cerca de 1/3;

6. postularam as seguintes reações para eluição:



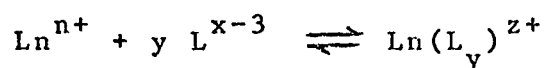
(troca iônica)

ou



(complexante)

ou



onde:

- Ln é o íon de TR,
- R a resina com o grupo ativo,
- n a valência (3+) das TR,
- L o complexante,
- y número de complexante por íon de TR,
- z+ a carga do complexo formado, isto é,

$$z+ = n + y(x - 3)$$

7. para que haja separação, deve existir uma competição entre a resina e o agente complexante, equações (5.7) e (5.8).

8. a eficiência da separação dependeria:
- a. da força do complexo citrato-TR;
 - b. da distribuição das terras raras entre a resina e o eluente, de tal modo que as diferenças nas taxas de escoamento deveria ser maximizada. Se o complexo formado pelo eluente é muito forte, em relação à resina, a separação não será completa, sendo a eluição muito rápida;
 - c. por outro lado, a concentração de TR no efluente deve ser suficientemente grande para que o tempo de eluição não seja demasiadamente longo.

5.3.1. Soluções cítricas a 5% (5)

O estudo da eluição das TR por solução de ácido cítrico a 5% (0,23 M) tamponado a pH compreendido entre 2,5 e 3,2 mostrou que a concentração de TR no curso da eluição não é constante ao longo da banda de adsorção, mas varia de maneira progressiva em relação à concentração de amônia, com um máximo na parte mediana da banda. Por conseguinte, quando esta banda chega à saída da coluna, sob o efeito da passagem do eluente, observa-se uma curva em forma de sino; este efeito é particularmente efetivo para pH igual ou inferior a 2,8. As numerosas experiências realizadas em ciclo amoniacal mostraram que os resultados não diferem sensivelmente daqueles obtidos em colunas com ciclo de hidrogênio.

As eluições pelas soluções a 5% revelam-se satisfatórias para a separação de quantidades muito pequenas, mas pouco favoráveis para tratamento de maiores quantidades de mistura de TR. Neste caso, a banda adsorvida pode espalhar-se desde a partida por um ou vários metros

de comprimento da resina (empregam-se geralmente, nestas operações, grandes colunas em série).

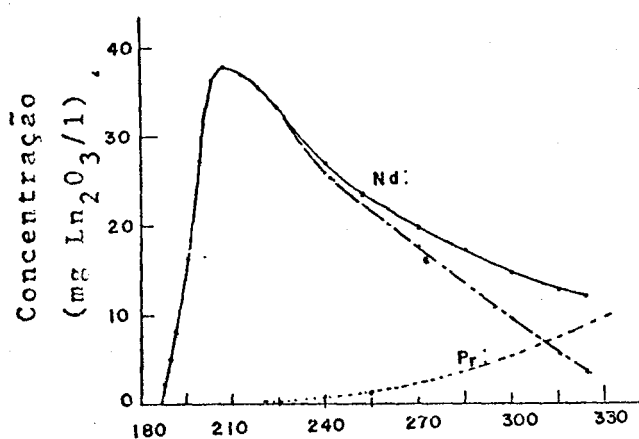
Na prática, as soluções cítricas a 5% foram abandonadas na maioria das operações, salvo em casos particulares, como é o caso da purificação do escândio. A figura 5.1 mostra o desempenho desse eluente em uma mistura de neodímio e praseodímio.

5.3.2. Soluções cítricas a 1% e 0,5%

O emprego de soluções cítricas a 5% foi por demais onerosa para a preparação de TR em grandes quantidades, originando assim pesquisas em concentrações mais fracas. Spedding e seus colaboradores determinaram as condições de emprego de soluções a 0,5%: temperatura, pH do eluente, dimensão dos grãos de resina e vazão.

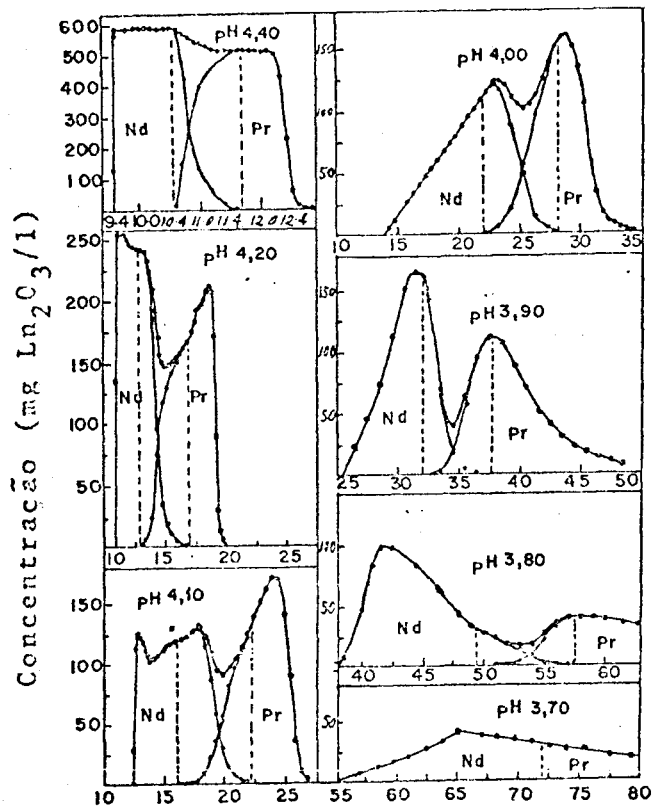
5.3.2.1. Efeito do pH

Com ácido cítrico a 0,5% (0,023 M) é necessário operar a um pH nitidamente superior ao das soluções a 5% para se conseguir saída das TR em um tempo razoável e em solução bastante concentrada. A experiência mostra (13) que quanto mais baixo o pH, maior será o volume do eluente utilizado, e que este efeito torna-se importante em pH inferior a 4,0. É interessante observar a evolução da forma das curvas - do tipo sino em pH mais baixo, ao tipo retangular em pH mais elevado - o que parece implicar numa mudança da natureza dos complexos cítricos formados. Há também considerável redução de volume do eluente em pH elevado, economia obtida sem diminuir a qualidade da separação (figura 5.2).



Volume de efluente em litros
(ácido cítrico a 5% e pH de a,55)

FIGURA 5.1. - Curva de eluição total sob condições favoráveis de operação: dimensão da coluna, 6,4 x 175 cm; composição da mistura, 48,3% de Nd com 51,7% de Pr (23).



Volume de efluente em litros
(ácido cítrico a 0,5%)

FIGURA 5.2. - Efeito do pH na eluição de 1,695 g de amostra contendo partes iguais em peso de Nd_2O_3 e Pr_6O_{11} (32)

5.3.2.2. Efeito da temperatura

As trocas entre resina e a solução eluente são favorecidas por uma elevação da temperatura.

5.3.2.3. Efeito vazão

A influência da velocidade de passagem do eluente é do mesmo gênero. Em uma solução cítrica a 0,5% e $\text{pH} = 3,80$, que tem ação complexante moderada para as terras raras, é necessário um certo tempo de contato para obter-se efeitos de adsorção-readsorção sobre a resina e uma vazão exagerada pode ocasionar trocas incompletas e a necessidade de um maior volume de eluente.

5.3.2.4. Efeito da dimensão dos grãos da resina

Do mesmo modo que a uma temperatura elevada, as trocas entre a resina e a solução são facilitadas pelo emprego de uma resina mais fina. Estas permitem reduzir o volume a "atravessar" e aumentar a concentração das TR no efluente.

5.3.3. Soluções cítricas a 0,1%

Os resultados satisfatórios obtidos para soluções cítricas de 20% e 0,5% não impediram que continuassem as buscas de novas condições. Assim, SPEDDING¹⁴ experimentou, com sucesso, o uso de soluções a 0,1% de ácido cítrico. As curvas de eluição mostraram, porém, que os resultados foram bem diferentes, tanto qualitativa quanto quantitativamente, dos resultados até então obtidos. As teorias lançadas por KETELLE, BOYD, MAYER, TOMPKINS, MYERS e ADAMSON^{26, 27, 28} não conseguiram explicar satisfatoriamente todos os fenômenos observados com

tal solução. Posteriormente, SPEDDING-POWELL¹⁶ e BOYD²⁶ elaboraram uma teoria quantitativa do mecanismo envolvendo soluções cítricas diluídas a 0,1% que dão, em regra geral e salvo condições defeituosas (pH muito elevado, por exemplo), uma curva de eluição de aspecto quase retangular, sem máximo, indicando que a concentração de terras raras fica constante ao longo da banda de resina que elas ocupam. A curva global se decompõe em uma sucessão de curvas elementares de forma trapezoidal, de alturas ligeiramente decrescentes, conforme mostra a figura 5.3, para o caso de mistura binária.

A banda de eluição é precedida, na coluna, por uma zona de resina em ciclo hidrogênio e "empurrada" de certo modo por uma banda de íons de amônio e, em toda a extensão da coluna, os deslocamentos se operam em condições muito próximas do equilíbrio.

Diversos fatores podem modificar os resultados:

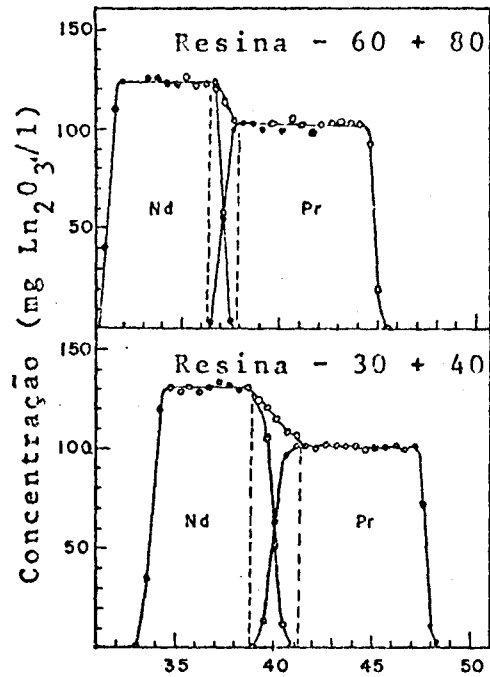
1. Escolha do pH do eluente

Em pH mais elevado, há diminuição do grau de separação, isto devido sobretudo à concentração mais elevada de TR nas frações do efluente. Por outro lado, em pH mais baixo, a velocidade de eluição é tão pequena que a aplicação prática torna-se difícil.

2. Efeito de comprimento da coluna

SPEDDING¹⁴ e colaboradores, usando Amberlite IR-120, concluíram que existe sempre um comprimento abaixo do qual não se observa melhoramento na separação, e este comprimento é tanto maior quanto mais baixo é o pH.

Na prática, deve-se ter um pH baixo para sepa-



Volume de efluente em litros
(ácido cítrico a 0,1% e pH de 5,50)

FIGURA 5.3. - Efeito do tamanho da partícula de resina na separação de mistura 1,713 g de Nd e Pr (32)

rações mais nítidas, porém não tão baixo para que haja algum valor prático (baixar o pH para obter uma separação mais nítida e elevá-lo quando da necessidade de tratar quantidades razoáveis da mistura em colunas maiores).

A separação das TR, usando ácido cítrico, apresenta grandes dificuldades - tanto de ordem técnica como econômica. São as seguintes as dificuldades que chamam mais atenção:

1. a capacidade de tratamento fica limitada à capacidade de troca da resina, acabando por exigir instalações industriais equipadas com colunas de grandes dimensões;
2. como a concentração em TR no efluente é baixa, torna-se necessário manter estocados volumes consideráveis de solução;
3. sendo muito lenta a progressão das TR ao longo da coluna, o tempo de operação torna-se um fator importante.

5.4. MÉTODO SHIBATA

Em 1963, SHIBATA¹⁹ e colaboradores apresentaram um novo eluente capaz de separar as TR. Este eluente constituía-se de duas soluções:

- a. 200 g de ácido cítrico mono-hidratado e 50 g de hidrogeno citrato de amônio dissolvidos em água e diluídos para quatro litros, portanto, uma solução de concentração maior que 5%.
- b. 40 ml de NH_3 (28%) diluídos para 160 ml,

misturados a 100 ml de ácido acético glacial diluídos para 300 ml (total de 460 ml de solução).

Estudaram a composição ótima do eluente, fazendo variar a relação entre A e B. A solução B mostra muito maior efeito na eluição, que a solução A. Para 10 mg de Sm fixado em uma coluna de 10 g de resina e 1,6 m de diâmetro, a faixa de eluição variou de 300 a 700 ml. No caso da solução B, com 50 ml a eluição já estava completa.

As figuras 5.4 (a), (b) e (c) reproduzem os resultados obtidos. Observa-se que as melhores separações do Sm, Nd e Pr foram conseguidas com a relação 50:1.

Experiências similares foram realizadas com a mistura de Ce-La - figura 5.5 - e uma completa separação foi conseguida usando a relação 20:1. A figura 5.6 mostra a aplicação do método em uma mistura de TR mais complexa.

Quanto aos elementos do grupo ítrico, o seu comportamento em relação às diversas misturas A e B permite afirmar que não houve sucesso nas tentativas.

5.5. ESTUDO COMPARATIVO DOS DOIS MÉTODOS

1. O uso de ácido cítrico puro apresenta uma série de desvantagens:

- 1.1. limitação da carga a separar a uma pequena fração da capacidade da resina, o que constitui um empecilho para o preparo de grandes quantidades de produto puro;

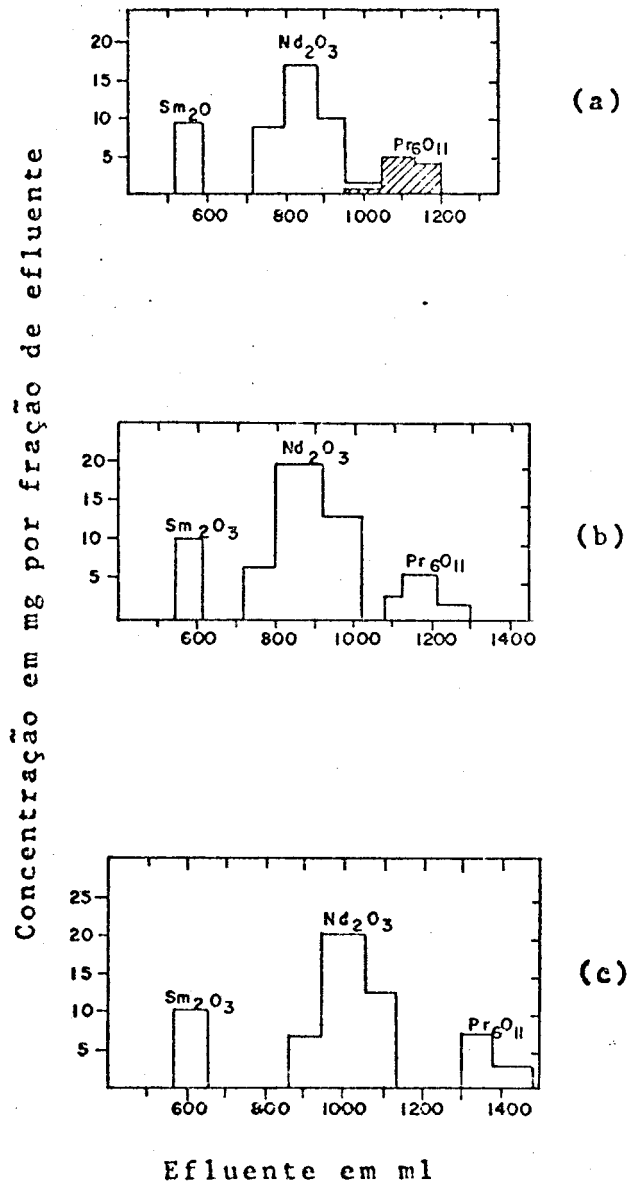


FIGURA 5.4 (a), (b), (c), - Estudo da eluição da mesma mistura de Sm₂O₃ (10mg), Nd₂O₃ (40 mg) e Pr₆O₁₁ (10 mg) com eluente de Shibata nas proporções de 40:1 (a); 45:1 (b) e 50:1 (c). Diâmetro da coluna, 1,6 cm; altura da resina, 19,3 cm (20 g); cada fração de eluente:20 ml. Resina Dowex 50 W-X8 (100 - 200 mesh)

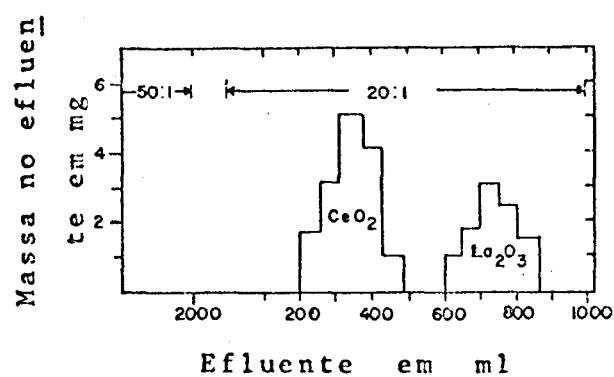


FIGURA 5.5. Eluição de cério e lantânio com agente eluente de Shibata na proporção de 20:1. Massa da amostra: CeO₂, 20 mg; La₂O₃, 20 mg. Condições: as mesmas da figura 5.4.

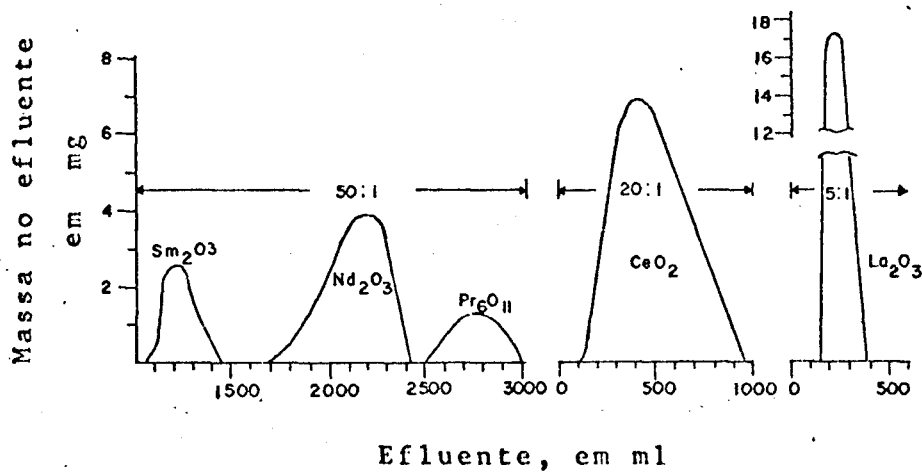


FIGURA 5.6. - Eluição de 2 gramas cloretos de TR do grupo cérico, usando o método de Shibata (5.3). Resina 50 W-X8 (100-200 mesh); diâmetro da coluna: 2,2 cm; altura do leito: 22,5 cm; vazão: 0,7 cm/minuto; cada fração de efluente: 50 ml.

- 1.2. lentidão nas operações e diluição excessiva das TR no efluente (em média 0,2 a 0,3 g/l), principalmente quando a eluição é realizada em concentração mais baixa;
- 1.3. pouca estabilidade das soluções cítricas em face a micro organismo (*Aspergillus orizae*, *aspergillus niger* etc), obrigando à adição de anti-fermento, como o fenol.

2. A presença de ânions acetato em adição aos ânions citrato, também pode formar complexos com as TR(29).

TOMPKINS e MEYER⁶ mencionam que três íons H_2Cit são predominantemente complexados com as terras raras em condições de pH 3,2 e concentração de ácido cítrico a 5%.

Como no agente eluente de Shibata, a concentração de ácido cítrico é cerca de 6%, pode-se esperar espécies complexas R (H_2Cit) no processo de eluição. Por outro lado, o efeito do componente B também sugere a formação de espécies complexas acetatos (19).

Sendo assim, a mistura ácido acético-ácido cítrico atua de forma a se conseguir um tempo de eluição muito mais rápido que o ácido cítrico puro, com a vantagem de se conseguir separações excelentes.

5.6. MODIFICAÇÕES SUGERIDAS

O uso de soluções mais concentradas (5 - 20%) em ácido cítrico mostrou ser anti-econômico (5), razão pela qual foi sendo abandonado. As soluções menos concentradas (0,01 - 0,5%) em ácido cítrico, apesar de fornecerem boas

separações (14), exigiam instalações de grandes dimensões para armazenamento do efluente obtido, porque a concentração em TR era muito baixa.

O método sugerido por Shibata, se de um lado permitiu uma complexação das terras raras fixadas na resina com muito mais rapidez, por outro lado mantinha a concentração de ácido cítrico em aproximadamente 6%, além de usar ácido acético e amônia.

As investigações que foram realizadas mostraram ser possível baixar a concentração de ácido cítrico para 0,1%, mantendo-se o ácido acético e amônia, porém em outras condições. Fundamentalmente, quatro modificações foram introduzidas:

1. a concentração de ácido cítrico;
2. a concentração de amônio;
3. a relação ácido cítrico-ácido acético;
4. o pH.

O eluente proposto neste trabalho consiste em: pesar 1,0 g de ácido cítrico monohidratado, completando o volume para um litro, adicionar em seguida 40 ml de ácido acético glacial e acertar o pH para $4,00 \pm 0,05$, com amônio, e cujo gasto para tal volume é da ordem de 10 ml.

A tabela 5.1 mostra um balanço dos reagentes gastos nos dois métodos em que se baseou este trabalho.

T A B E L A 5.1

Estudo comparativo do processo Shibata e das modificações introduzidas, por litro de solução preparada

GASTO	Processo Shibata (relação 50:1)	Processo modificado
Amônia	1,8 ml	10 ml
Ácido acético	4,4 ml	40 ml
Ácido cítrico	62,5 g	1,0 g

A parte experimental deste trabalho foi realizada nos laboratórios de análises químicas, LAQ, do IPR. Considerando os objetivos propostos, tem-se por finalidade a separação e análise de amostras de terras raras, em particular o grupo das terras cêricas.

6.1. PREPARAÇÕES

- Padrões de TR: usaram-se óxidos "specpure" da firma Johnson Matthey. Foram pesadas quantidades suficientes para uma concentração de 0,2 M em cloreto para cada elemento. A concentração final em HCl foi também de 0,2 M. No caso do praseodímio, tomou-se a precaução de precipitá-lo com solução de NH_4OH e retomá-lo novamente em HCl 0,2 M, para eliminar o cloro que se forma na dissolução direta, cuja presença evidenciava-se abaixo de 420 nm (42).
- Solução de nitrato de tório: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 M, BDH, analar.
- Solução de nitrato de uranila: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2 M, Merck.

- Permanganato de potássio: KMnO_4 , 0,1 M, Merck.
- Solução de ácido oxálico: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a 10%, Reagen.
- Ácido clorídrico, Merck.
- Hidróxido de amônia, Merck.
- Resina: Dowex 50W - X8 ou 50W - X12, com diferentes granulometrias.

6.1.1. Amostras

A amostra de "cloreto de terras raras", produzido na USAM, foi dissolvida em água fracamente acidulada com ácido clorídrico para evitar possível hidrólise, servindo como solução de estoque para as experiências realizadas. A composição média dos lantanídeos nos "cloretos de TR" está na tabela 6.1.

Foram usadas duas amostras de didímio - uma conseguida na USAM (SP) e a outra obtida, a partir do "cloreto de TR", segundo o método descrito em 3.3.1.3. O didímio entra fácil em solução, porém o óxido de cério apresenta alguma dificuldade.

6.1.2. Colunas

As colunas utilizadas nas experiências foram construídas em vidro, conforme modelo descrito no ítem 4.3.1, figura 4.2. Como o estudo restringiu-se à escala de laboratório, foram utilizadas buretas de 25 ou 50 ml, conforme o caso. A resina, antes de ser utilizada, sofria um tra

T A B E L A 6.1

Composição média dos lantanídeos nos "clores de TR" fornecido em boletim pela USAM

Elemento	% como óxido
Ce	47,0
La	24,0
Nd	18,5
Pr	4,5
Sm	3,0
Eu	0,055
Gd	1,0
Tb	0,1
Dy	0,35
Ho	0,035
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	ND
Y	1,4

ND = não detectado

tamento prévio, seguindo as técnicas descritas em outros trabalhos (12,23). No condicionamento final não houve preferência pela forma H^+ ou NH_4^+ , pois ambas serviam para o mesmo objetivo (49), isto é, substituição desses íons monovalentes por outros de trivalentes (terras raras).

6.1.3. Soluções eluentes

Tomando por base o trabalho de Shibata, foram preparadas duas soluções eluentes, as quais serão designadas como Z e Z'. Na composição de ambas, entram o ácido cítrico (solução A) e o ácido acético (solução B). A escolha final do eluente, isto é, a relação A:B mais conveniente para as tentativas de separação está baseada nos fatores: pH, tempo de eluição, volume do eluente gasto e eficiência nas separações.

Inicialmente, as soluções foram assim constituídas:

Solução Z - ácido cítrico a 0,1% em mistura com solução B, constituída por 100 ml de ácido acético diluídos para 300 ml e amônia suficiente para colocar a mistura A:B no pH desejado;

Solução Z' - ácido cítrico a 0,1% em mistura com solução B, constituída por 100 ml de ácido acético diluídos para 160 ml e amônia suficiente para colocar a mistura A:B no pH desejado.

A diferença entre Z e Z' reside fundamentalmente na concentração da solução B, onde (Z') é 1,875 vezes maior que a outra (Z).

6.2. SEPARAÇÕES E ANÁLISES

O método de separação seguido nas experiências efetuadas é o seguinte:

- condicionar a resina na coluna e tratá-la com HCl a 10%, para colocá-la na forma H^+ , lavando-a em seguida para retirar o excesso de ácido;
- fixar os componentes da mistura de TR em aproximadamente 5% da altura da resina;
- retirar o excesso de acidez com água destilada;
- passar o eluente escolhido através da resina, recolhendo o efluente em volumes apropriados, testando-os de quando em vez. Desta forma, determina-se o VBT, prosseguindo-se na operação sem mudar a solução eluente. A vazão deve permanecer constante;
- às frações recolhidas devem-se adicionar solução de ácido oxálico a 10% ou o próprio cristal para precipitar a TR complexada pelo eluente. Levar à chapa, ferver, filtrar, calcinar e pesar.

O aspecto analítico do trabalho foi abordado sob dois pontos de vista: o primeiro, com a finalidade imediata de conhecer a pureza das frações obtidas nas separações e o segundo, utilizar dos recursos técnicos do LAQ, para resolver as dificuldades inerentes de amostras de lantanídeos.

A presença de alguns dos elementos podem ser verificados por meio de indicadores. A tabela 6.2 mostra a sensibilidade do método para o lantânio, cério e praseodímio.

T A B E L A 6. 2

"Spot test" para três TR, usando a reação entre a basicidade de seus óxidos e determinados indicadores (35)

Detecção de - em presença de outras TR	Indicadores	Sensibilidade
La	Bromocresol	0,6 γ
	Alizarina	0,05 mg
	Bromofenol	0,02 mg
Ce	Nitrofenan- trolina	0,03 γ
Pr	Verde mala- quita	0,01 mg
	Tetrametil benzidina	0,01 mg
	Nitrofenan- trolina	0,01 γ

6.2.1. Métodos gravimétrico e volumétrico

Para determinação do conteúdo total, o método usado foi a precipitação das TR por meio do íon oxalato, seguido de aquecimento até fervura, filtração, calcinação e pesagem como óxido.

Para a determinação de cério nas amostras, fez-se testes com EDTA e permanganato de potássio (KMnO_4), optando-se pelo segundo, pela simplicidade, precisão e reprodutibilidade dos resultados. Este método consiste em reduzir o Ce^{4+} para Ce^{2+} com excesso de solução de sal de Mohr e contra-titular com solução padronizada de permanganato de potássio.

Para as determinações espectrofotométricas, conta-se com um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 450, capaz de cobrir as regiões do visível, do ultra-violeta e do infra-vermelho próxima. Neste trabalho foi usada unicamente a faixa do visível, e nas medidas foram utilizadas cubetas de 1 cm de largura e, algumas vezes, a de 2 cm.

A referência usada em todas as determinações foi água destilada e as amostras em meio clorídrico (Ho, Er, Eu, Sm, Nd e Pr). Pelos espectros dos padrões, calculou-se as absorvidades molar, conforme mostra a tabela 6.3.

TABELA 6.3

Absortividade molar dos elementos terras raras

Absortividade molar, l/mol.cm.						
Comprimento de onda (nm)	Er	Ho	Eu	Sm	Nd	Pr
300	0,186	0,111	-	0,229	5,022	-
310	0,283	2,305	0,328	0,805	0,169	-
366	6,686	0,048	0,253	0,181	0,158	-
422	0,044	0,141	3,093	0,258	0,111	-
455	0,066	0,033	0,089	3,550	-	-
472	0,253	0,596	-	0,229	0,130	9,606
488	0,405	3,028	-	0,158	0,158	1,634
546	2,615	0,044	-	-	4,641	-
578	3,441	0,044	-	-	2,340	-
600	0,148	4,813	-	-	-	-
655	-	-	-	-	7,101	0,134
694	2,040	1,030	-	-	-	-
755	-	-	-	-	6,594	-

= 0 elemento não absorve neste comprimento de onda.

6.2.2. Ativação neutrônica

Por facilidade de irradiação de amostras no Reator Triga do IPR e da aparelhagem adequada (um detetor Ge-Li, Elscint Ltda., um multicanal, Hewlett Packard, (HP) acoplado a uma calculadora também HP), determinou-se os teores de samário e lantânio. As amostras foram irradiadas num tempo fixo, juntamente com os padrões, comparando-se as atividades. Foi usado também praseodímio ativado.

6.2.3. Polarografia

Procurou-se determinar o teor do európio em misturas sintéticas usando-se um polarógrafo Metrohm, modelo E-261, com eletrodo de referência de calomelano. O método foi tentado em presença de outras terras raras (36).

6.3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como o trabalho de Shibata foi tomado como base para as experiências que seriam realizadas, admitiu-se inicialmente fazer o mesmo tipo de mistura A:B indicada no referido trabalho, modificando-se unicamente a concentração de ácido cítrico. Os testes mostraram a inviabilidade de tal mistura porque o pH tornava-se maior que 5, ocasionando uma complexação energética das TR por parte do eluente. Modificou-se, então, a quantidade de amônia adicionada de forma a manter o pH ~3. Novamente os resultados foram considerados insatisfatórios porque o gasto de eluente tornou-se grande. Fizeram-se outros testes:

- modificando a relação A:B
- aumentando gradativamente o pH a partir de 3.

Estes testes preliminares (prévia) permitiram iniciar a sucessão de experimentos descritos a seguir:

Experiência 1

Para fazer a escolha do eluente, montaram-se cinco colunas com características iguais:

massa de resina: 3 g de Dowex 50W - X8 (100-200 mesh)

massa de lantanídeo: 10 mg de neodímio

dimensões da coluna: 52 cm de altura por 1 cm de diâmetro interno

vazão: ~3 ml/minuto.

A escolha da solução de neodímio foi baseada na cor do sal quando fixado na resina, para seguir a evolução da experiência visualmente.

Preparou-se cinco soluções de modo a poder-se comparar o efeito das modificações introduzidas nas soluções eluentes Z e Z', cujo pH fixou-se em 4 após os testes preliminares. O mesmo pH foi mantido para a solução de ácido cítrico 0,1% e ácido acético puro. A solução de Shibata foi preparada de acordo com os dados obtidos em (19).

Para comparação dos resultados, utilizaram-se o VBT e o VTE, e as frações recolhidas mediam 20 ml. Em cada fração adicionava-se pequenas porções de ácido oxálico sólido para provocar a precipitação do oxalato de neodímio.

Os resultados obtidos estão na tabela 6.4. No que se refere à eluição com ácido acético puro, não foi possível obter qualquer dado porque formavam-se bolhas na coluna, quebrando a continuidade da mesma.

T A B E L A 6.4

Estudo comparativo dos vários eluentes
com resina catiônica forte Dowex 50W-X8 (100/200 mesh)

	Solução Shibata pH = 2,9	Ácido citrício 0,1% pH=4,0	Ácido acético puro pH=4,0	Z pH=4,0	Z' pH=4,0
VBT (1)	0,1	2	-	0,6	0,2
VTE (1)	0,4	>>3	-	1,3	0,8

VBT = volume breakthrough

VTE = volume total de eluição.

-- = não prosseguiu.

Experiência 2

A finalidade desta experiência foi mostrar a influência do pH na eluição de um dado elemento, bem como a relação ácido cítrico-ácido acético mais conveniente. O dimensionamento da coluna e o tipo de resina mantiveram-se os mesmos da experiência anterior. A tabela 6.5 reúne os dados obtidos.

T A B E L A 6.5

Eluição do neodímio em função do pH e da relação A:B, com a solução Z' (massa de Nd=10 mg)

Relação A:B	pH=6,00		pH=5,00		pH = 4,00		pH = 3,00	
	VBT (ml)	VTE (ml)	VBT (ml)	VTE (ml)	VBT (ml)	VTE (ml)	VBT (ml)	VTE (ml)
50:1	25	190	26	261	330	1100	1260	>2000
30:1	25	150	14	204	150	750	1300	>2000
20:1	1	125	1	70	75	450	1200	>2000
10:1	1	66	1	80	30	290	940	>2000
1:1	1	30	1	60	10	50	440	>1000
1:10	1	30	1	54	4	30	70	182

Experiência 3

Que o ácido cítrico a 0,1% funciona como agente complexante na solução das terras raras é um fato que não se põe em dúvida, graças aos inúmeros trabalhos desenvolvidos com esta finalidade. A experiência resumida na tabela 6.6 teve o caráter de mostrar que, mantendo-se constante o pH, o aumento da concentração de ácido acético acelera o processo de eluição, isto é, o poder complexante da mistura é maior. O elemento usado na experiência foi o neodímio.

T A B E L A 6.6

Variação da quantidade de ácido acético na mistura Z', mantendo-se o pH = 4,00 e a relação A:B na proporção de 10:1

Ácido acético por 10 ml de ácido cítrico (ml)	VBT (ml)	VTE (ml)
0,625	35	470
0,313	65	630
0,063	>1000	-
0,006	>2000	-

- = não prosseguiu.

Experiência 4

A determinação do coeficiente de distribuição seguiu a técnica de operação em copo, descrita em 4.3.

O método consistiu em pesar 1 g de resina seca ao ar em forma H^+ , condicionando-a em um erlenmeyer de 125 ml; acrescentar, em seguida, quantidade conhecida de TR (10 mg) e 50 ml do eluente, e agitar por 12 horas; filtrar, precipitar o elemento não retido pela resina - com oxalato, em caso de ser lantanídeo, e com hidróxido para o tório e urânio - calcinar e pesar. Para efeito de cálculo, foi usada a expressão:

$$D_k = \frac{\text{massa do elemento/massa da resina (g)}}{\text{massa do elemento/volume do eluente (ml)}}$$

Os resultados obtidos estão na tabela 6.7, na coluna D_k . O fator de separação (α_B^A) foi calculado pela relação entre os dois coeficientes de distribuição (45).

T A B E L A 6.7

Coefficiente de distribuição e fator de
separação das TR, urânio e tório

Elemento	D_k	α_B^A
Er	787	-
Ho	836	0,941
Eu	1.445	0,979
Sm	1.566	0,923
Nd	1,850	0,846
Pr	2.842	0,651
La	∞	-
Ce	∞	-
U	∞	-
Th	∞	-

Experiência 5

Com as informações conseguidas nas experiências anteriores, procurou-se testar o método de separação descrito em 6.2, utilizando mistura de samário, neodímio e praseodímio. Para melhor configurar os resultados, o samário foi marcado com Sm^{153} . Foram recolhidas vinte e três frações de 20 ml cada, constatando-se que treze delas apresentavam atividade (tempo de contagem de 5 minutos). As características da coluna foram as seguintes:

massa de resina: 4,5 g de resina seca ao ar
 massa de amostra: 69,76 mg de Sm_2O_3 , 68,00 mg de
 Pr_6O_{11} e 39,1 mg de Nd_2O_3
 resina: Dowex 50W - X12 (100 - 200 mesh)
 vazão: 5 ml/minuto.

A massa de TR fixada ocupava cerca de 40% da resina e os resultados encontram-se nas tabelas 6.8 e 6.9.

Das vinte e três frações, reuniram-se as de n^os. 1 a 7, com massa igual a 43,7 mg, e as de n^os. 16 a 23, com massa igual a 29,2 mg. Foram dissolvidas em HNO_3 , levadas a balão de 5 ml e obtido o espectro, o qual, analisado, não acusou a presença de impurezas. As oito frações restantes, cujo aspecto visual indicava que o neodímio provavelmente estaria impuro, foram submetidas a irradiação por 3 minutos, a 100 KW, sendo possível medir a atividade do fotopico do praseodímio na região de 1,6 MeV, calculando-se o percentual do neodímio por diferença.

Em cada fração adicionada à mistura, o rendimento foi de:

61,6% de Sm_2O_3 puro (>99%) e
 42,9% de Pr_6O_{11} puro (>99%).

Não foi conseguido Nd_2O_3 puro.

T A B E L A 6.8

Eluição de uma mistura de samário, neodímio e praseodímio num total de 176,8 mg

Fração n ^o	Atividade Sm ¹⁵³	Massa (mg)	Coloração dos óxidos	Identificação qualitativa
1	585	1,0	Amarelado	Samário
2	2.349	3,6	Amarelado	Samário
3	3.850	4,1	Amarelado	Samário
4	5.288	5,6	Amarelado	Samário
5	6.238	7,5	Amarelado	Samário
6	8.358	10,5	Amarelado	Samário
7	12.708	15,5	Amarelado	Samário
8	13.599	14,0	Amarelado	Samário
9	9.829	3,7	Am.azulado	Sm-Neodímio
10	4.984	5,0	Am.azulado	Sm-Neodímio
11	2.007	6,7	Azulado	Neodímio
12	1.299	9,7	Cinza azulado	Nd-Praseodímio
13	1.079	8,7	Cinza azulado	Nd-Praseodímio
14	-	11,8	Negro	Praseodímio
15	-	10,7	Negro	Praseodímio
16	-	12,0	Negro	Praseodímio
17	-	11,5	Negro	Praseodímio
18	-	8,7	Negro	Praseodímio
19	-	5,3	Negro	Praseodímio
20	-	3,2	Negro	Praseodímio
21	-	2,1	Negro	Praseodímio
22	-	1,3	Negro	Praseodímio
23	-	0,5	Negro	Praseodímio

Samário : 61,8 mg até fração n^o 8
 Praseodímio: 67,1 mg da fração n^o 14 até a de n^o 23
 Neodímio : 43,7 mg da fração n^o 9 até a de n^o 13
 172,6 mg

T A B E L A 6.9

Análise das amostras obtidas da Experiência 5
 O samário e o praseodímio foram determinados
 por neutron ativação e espectrofotometria, e
 o neodímio por diferença

Amostra nº	Sm ₂ O ₃ %	Nd ₂ O ₃ %	Pr ₆ O ₁₁ %
1 - 7	99,9	ND	ND
8	18,8	80,2	1,0
9	13,6	83,1	3,3
10	6,9	84,5	8,6
11	2,8	82,8	14,4
12	1,8	76,7	21,5
13	1,5	63,1	35,4
14	ND	43,7	56,3
15	ND	32,7	67,3
16 - 23	ND	ND	99,9

ND = Não detectado

Experiência 6

O objetivo da experiência é mostrar a importância do dimensionamento (geometria) das condições de separação. Foi montada uma coluna com as seguintes características:

massa de resina: 5 mg na forma NH_4^+
massa da mistura: 4,629 mg de Sm_2O_3 e 2,00 mg de La_2O_3 , irradiados por 10 minutos a 100 KW
diâmetro da coluna: 0,8 cm
tempo de contagem: 5 minutos
atividades: área dos fotopicos centrada em 0,104 MeV para o Sm (90/110) e 1,6 MeV para o La (1588/1611)
dissolução da amostra: HNO_3 em ligeiro excesso.

A tabela 6.10 mostra os resultados obtidos com resina Dowex - X12 (100-200 mesh).

T A B E L A 6.10

Estudo da separação da mistura de 2 mg de Sm^{153} e 2 mg de La^{140} , com energia centrada nos fotopicos de 104 e 1595 KeV, respectivamente, com um tempo de contagem de 5 minutos

Fração nº	Sm_2O_3 %	La_2O_3 %
1	ND	ND
2	0,05	ND
3	0,11	ND
4	8,32	ND
5	41,37	ND
6	38,73	ND
7	8,91	ND
9	1,75	ND
10	0,27	ND
11	0,09	ND
12 - 23	ND	ND
24	ND	3,45
25	ND	62,50
26	ND	34,07
27	ND	ND

ND = Não detectado.

Experiência 7

Para aumentar a capacidade útil da coluna, preferiu-se usar a opção 1 esquematizada na figura 6.1, isto é, fazer separação prévia do cério por método gravimétrico. Assim, usando didímio (SP) em forma de óxido, fez-se dissolução em HCl para, em seguida, fixá-lo em uma coluna com as seguintes características:

quantidade de resina: 10 g

massa de didímio: 200 mg

dimensões da coluna: 100 cm de altura por 1,5 cm
de diâmetro interno

resina: Dowex 50W - X8(50-100 mesh)

vazão: ~3 ml/minuto.

Foram recolhidas trinta e sete frações de 40 ml cada. A partir da fração nº 34, elevou-se o pH do eluente para >7. As figuras 6.2 e 6.3 representam a curva de eluição e o espectro de absorção do didímio, respectivamente.

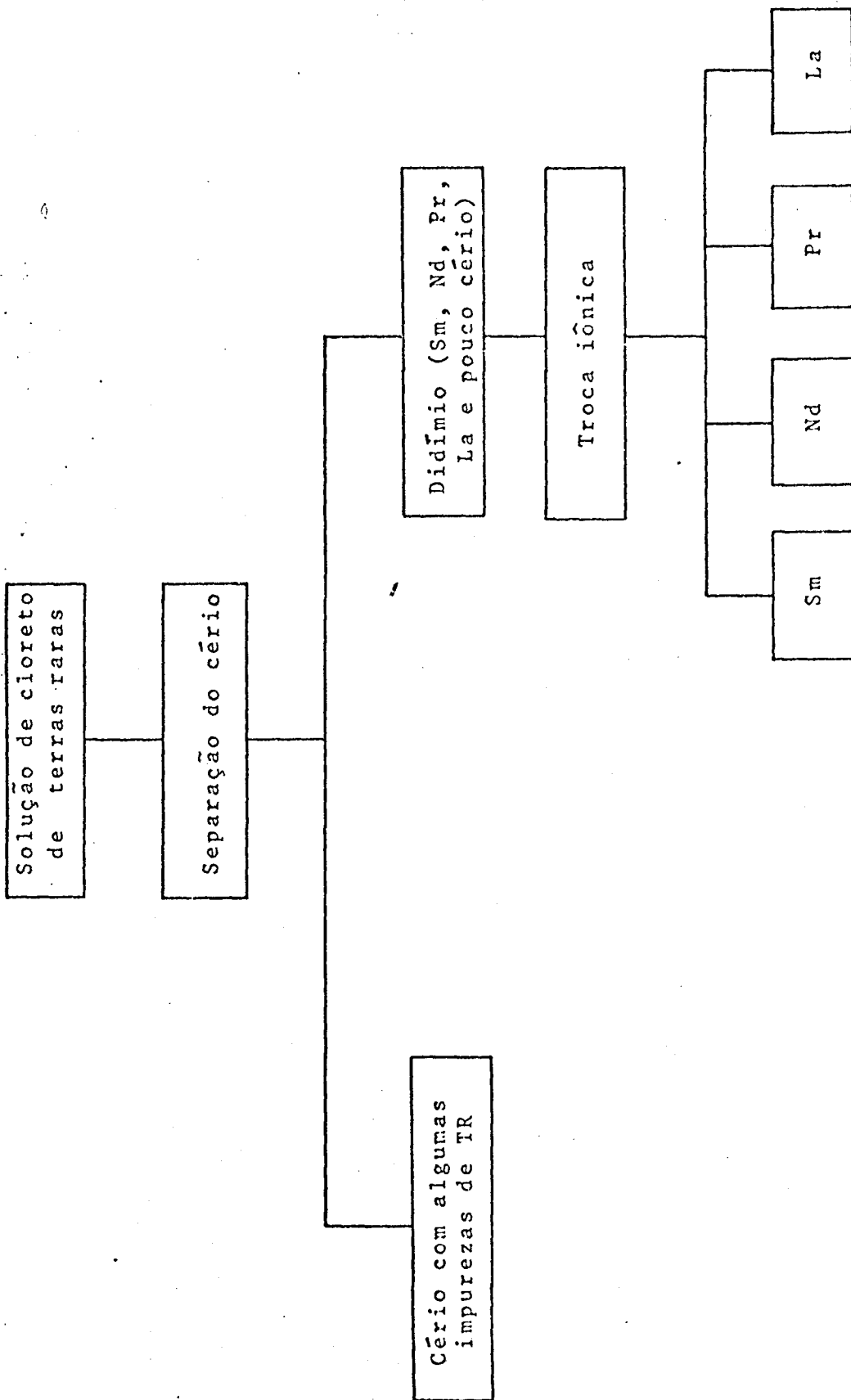


FIGURA 6.1 - Separação do cloreto de TR, com se paração prévia do cério: Opção 1

REGIÕES:

- I- Samário
- II- Mistura de samário e neodímio
- III- Neodímio
- IV- Mistura de neodímio e praseodímio
- V- Mistura de praseodímio, lantânio e cério.

Experiência 8

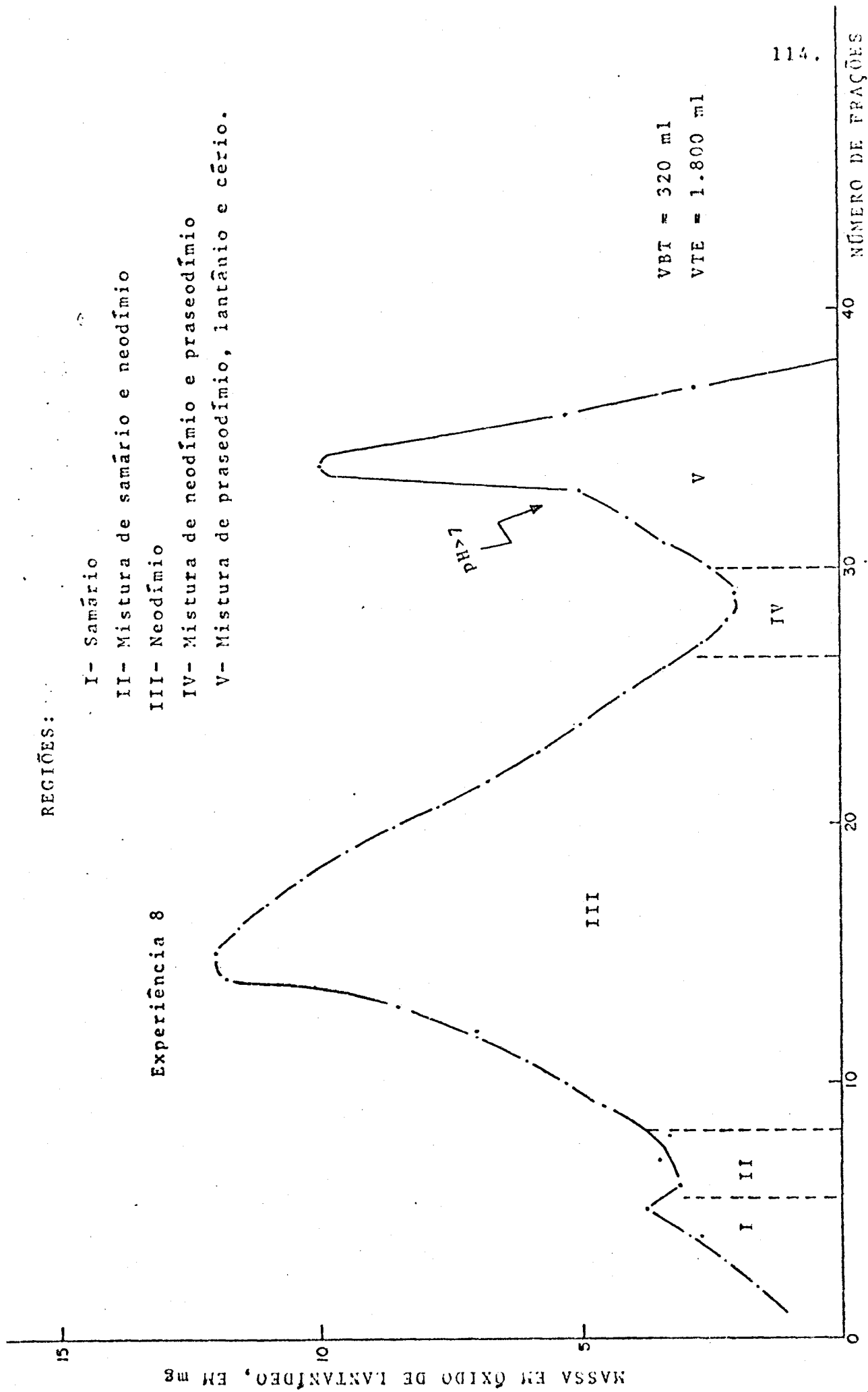
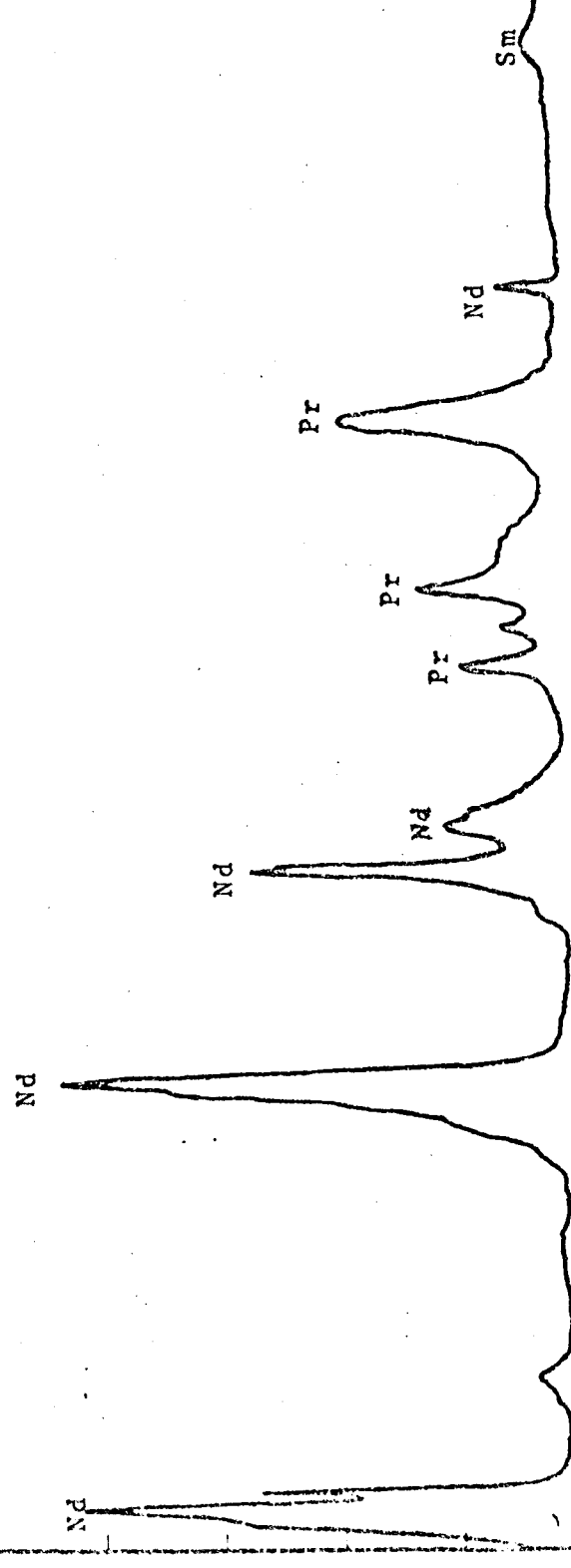


FIGURA 6.2 - Fracionamento de 200 mg de didímio (SP) por eluição cromatográfica

FIGURA 6.3 - Espectro na região do visível
(350/750 nm) de 33,98 mg/ml de
didímio (SP), em absorvância



Experiência 8

Para maiores quantidades de terras raras, torna-se necessária a escolha de uma resina com menor granulometria. Assim, em uma coluna com as características descritas abaixo, fixou-se 1,1200 g de OTR dissolvidos em ácido clorídrico:

massa de resina: 40 g
diâmetro da coluna: 1,5 cm
vazão: 5 ml/minuto.

A tabela 6.11 resume os dados obtidos na experiência. As indicações dos elementos nas frações recolhidas foram baseadas

1. na coloração dos óxidos;
2. no espectro na região do visível.

As terras raras contidas nas frações foram precipitadas com ácido oxálico sólido. As frações recolhidas eram da ordem de 80 ml e foram sendo reunidas conforme o precipitado formado. Em seguida, foram filtradas, calcinadas e pesadas como óxido.

A figura 6.4 mostra o esquema seguido.

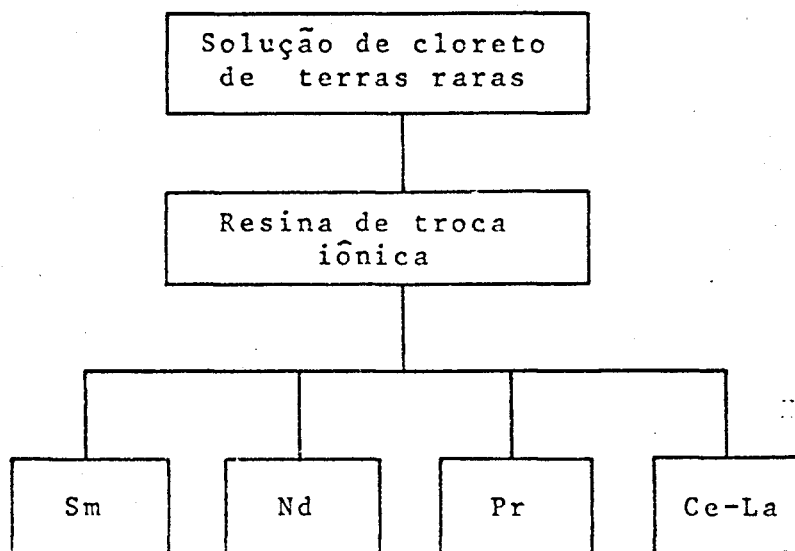


FIGURA 6.4 - Separação do cloreto de TR, usando colunna de resina catiônica forte: Opção 2

T A B E L A 6.11

Eluição do cloreto de TR em uma coluna contendo
resina Dowex 50W - X8 (50/100 mesh)

Volume de efluente, ml	Massa (g)	Elemento provável (análise qualitativa)	%
1.385 (VBT)	ND	Nenhum	-
920	0,0701	Samário	6,23
360	ND	Nenhum	-
1.345	0,1700	Neodímio	15,18
80	ND	Nenhum	-
975	0,0633	Praseodímio	5,65
2,775	0,4222	**Cério e Praseodímio	37,68
550 *	0,4307	Cério e Lantânio	38,46
7.840	1,1563		

Observações:

1. * corresponde à eluição com solução de ácido clorídrico 1:1
2. ** a coloração parda indica presença de praseodímio pois tanto o CeO_2 como o La_2O_3 são brancos.

Experiência 9

Para testar o método com as terras ítricas fez-se a seguinte mistura:

191,25 mg de Er_2O_3
 188,95 mg de Ho_2O_3
 176,00 mg de Eu_2O_3
 71,00 mg de Sm_2O_3 ,

sendo que o samário foi marcado com Sm^{153} . A coluna tinha as mesmas dimensões da Experiência 8, com a mesma resina e mesmo volume recolhido. A área ocupada pelos elementos adsorvidos era de aproximadamente a metade. A finalidade da experiência foi mostrar a possibilidade de aplicação do eluente na separação do hólmio, érbio (terras ítricas), európio e samário (terras cêricas). Foram obtidas quarenta e três frações de 50 ml cada, sendo o VBT igual a 650 ml. Em cada fração fez-se a precipitação do oxalato de TR, levou-se à fervura, para então proceder-se à filtração, calcinação e pesagem. Entretanto, tais massas eram insuficientes para boas leituras no espectrofotômetro, mesmo se dissolvidas em 5 ml. Procedeu-se então da seguinte forma:

- contagem da atividade no multicanal, detectando-se Sm^{153} da nº 14 em diante;
- grupamento das amostras levando em conta as massas das frações e as atividades;
- análise das massas agrupadas usando polarografia para o európio, espectrofotometria para o hólmio e érbio e ativação neutrônica para o samário.

A tabela 6.12 mostra os resultados obtidos.

T A B E L A 6.12

Resultados da análise das frações obtidas na separação por troca iônica de uma mistura de samário, európio, hólmio e érbio

Fração nº	Massa de Sm_2O_3 (mg)	Massa de Eu_2O_3 (mg)	Massa de Eu_2O_3 %	Massa de Er_2O_3 (mg)	Massa de Er_2O_3 %	Massa de Ho_2O_3 (mg)	Massa de Ho_2O_3 %	Massa da fração (mg)
1 - 6	-	0,21	0,12	38,70	19,20	60,49	33,28	99,40
7 - 13	-	6,20	3,47	36,60	28,00	29,61	16,29	92,40
14 - 21	1,90	10,42	5,84	84,00	41,50	23,68	13,02	120,00
22 - 25	2,03	15,63	8,76	14,80	7,40	26,77	14,72	59,50
26 - 29	5,44	29,53	16,55	7,90	3,90	23,93	13,16	66,80
30 - 32	7,16	29,24	16,39	-	-	8,70	4,79	45,10
33 - 35	13,08	34,16	19,15	-	-	4,66	2,56	51,90
36 - 43	41,40	53,01	29,72	-	-	3,97	2,18	98,50
TOTAL	71,01	178,40		202,00		181,81		633,22
								633,60

Experiência 10

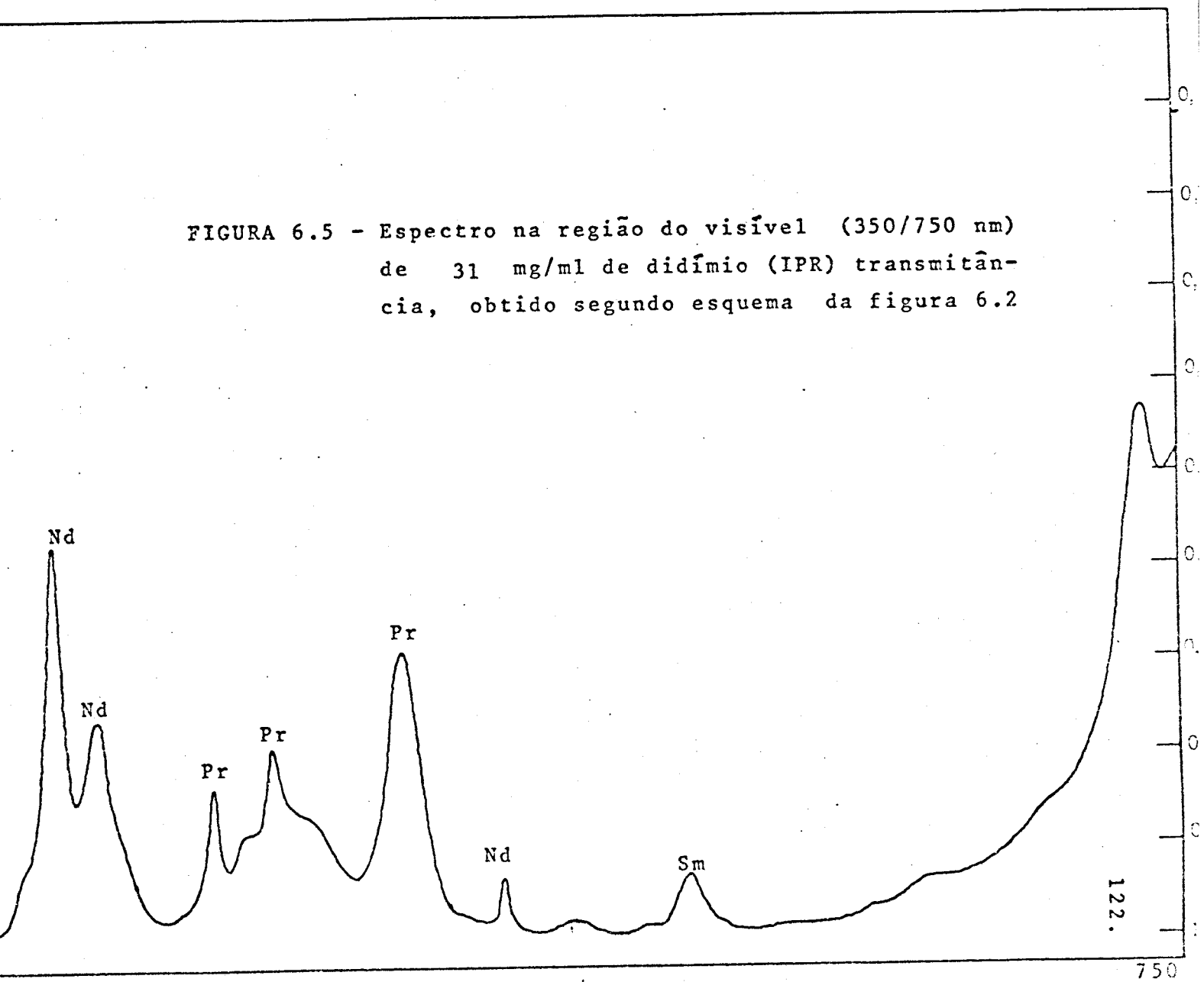
Nesta experiência não se fez uso de resina de troca iônica, mas unicamente a separação gravimétrica do cêrio pelo método descrito em 3.3.1.3. A figura 6.5 mostra o espectro do didímio na região do visível, e a tabela 6.13 os percentuais dos elementos analisados.

T A B E L A 6.13

Análise de uma amostra de TR separando o cêrio do didímio pelo método ZAORZERSKII e analisando cada uma das partes

7,55 g de TR (44,2% de CeO ₂)	
<u>Óxido de cêrio: 3,82 g</u>	<u>Didímio: 3,80 g</u>
Análise	Análise
CeO ₂ = 90,4%	CeO ₂ = 3,8%
Sm ₂ O ₃ = 2,7%	Sm ₂ O ₃ = 12,3%
Nd ₂ O ₃ = 2,4%	Nd ₂ O ₃ = 34,0%
Pr ₆ O ₁₁ = 1,0%	Pr ₆ O ₁₁ = 9,3%
La ₂ O ₃ = 3,1%	La ₂ O ₃ = 40,0%

FIGURA 6.5 - Espectro na região do visível (350/750 nm) de 31 mg/ml de didímio (IPR) transmitância, obtido segundo esquema da figura 6.2



APÊNDICE 1

Na tabela 6.14 estão resumidas as análises efetuadas em três amostras de terras raras com os teores dos componentes dos lantanídeos variando entre amplos limites.

T A B E L A 6.14

Resultados da análise de amostras diversas

$\%$	Did. (SP)	Did. (IPR)	OTR	MÉTODO
Sm_2O_3	10,6	12,3	6,0	N.A.
Nd_2O_3	60,5	35,0	19,0	ESPEC.
Pr_6O_{11}	22,0	9,3	5,0	ESPEC.
CeO_2	1,3	3,8	44,5	TIT.
La_2O_3	5,9	40,0	23,4	N.A.

N.A. = neutron ativação

ESPEC = espectrofotometria

TIT = titulométrico.

7. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

7.1. DISCUSSÃO

Sabe-se pelos resultados obtidos em trabalhos anteriores (6, 7, 25, 51, 52, 53, 54, 55), que os íons complexos formados entre as TR e as espécies dissociadas do ácido cítrico, H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ e Cit^{3-} apresentam pequenas diferenças entre suas constantes de dissociação, resultando numa separação bastante pobre e tediosa. Tornava-se necessário, então, usar agentes complexantes mais enérgicos, cujas constantes variassem o mais amplamente possível. Para conseguir resultados que oferecessem boa separação em menor tempo de eluição, poder-se-ia aumentar a concentração do íon citrato ou a força iônica da solução eluente pela adição de algum composto conveniente. Neste trabalho, preferiu-se associar o ácido cítrico ao ácido acético, de forma que a associação de ambos pudesse conduzir à separação das terras raras em condições mais favoráveis.

Para estudar a separação que estava sendo proposta, foi usada uma amostra de "cloreto de TR", cuja composição média está na tabela 6.1, além de duas outras, ambas denominadas didímio com as siglas (SP) e (IPR). O didímio (SP) estava rotulado: -60% de Nd_2O_3 e -20% de Pr_6O_{11} , e o didímio (IPR) sem qualquer referência.

Os dados da tabela 6.2 permitiram, com relativa facilidade, reconhecer qualitativamente e com muita sensibilidade, três dos lantanídeos, mesmo que estivessem em mistura.

Com os valores da tabela 6.3 fez-se uso da equação 3.5 para os cálculos de concentração a partir dos dados espectrofotométricos.

Nos comentários do item 6.3, mostrou-se a importância dos testes preliminares realizados; permitiram eles sugerir principalmente o pH que seria usado nas experiências subsequentes.

Assim, na Experiência 1, fez-se um estudo comparativo de cinco soluções: a solução de Shibata, o ácido cítrico a 0,1%, o ácido acético e as soluções Z e Z' baseadas na solução de Shibata. Os resultados mostraram (tabela 6.4) que tanto Z como Z' podiam funcionar como agentes complexantes segundo os valores de VBT e VTE. A resina usada foi escolhida arbitrariamente entre a 50W - X12 e 50W - X8.

Pela tabela 6.5, o pH = 4 mostrou-se o mais viável porque não exigia nem pequenos e nem grandes volumes de eluentes. Das relações A:B experimentadas neste pH, as diferenças entre o VBT e o VTE mostraram-se bastante significativas para 10 mg de neodímio: 770, 600, 375, 260, 40 e 28 ml, respectivamente. Os dois últimos e os dois primeiros valores acabariam por cair nas condições de pequenos e grandes volumes, os quais estariam fora dos objetivos do trabalho porque um volume pequeno significaria discriminação pequena e um volume grande competiria com o método de Spedding, onde são exigidos grandes volumes para as separações.

A tabela 6.6 mostra o efeito da concentração de ácido acético no volume gasto do eluente, isto é, quanto menor a concentração, maior o volume a ser usado na eluição. Daí a necessidade de encontrar uma relação entre o

ácido cítrico e o ácido acético favorável à separação.

Como os D_k não variam com a massa de resina e o volume do eluente, para uma mesma amostra (6), o valor do equilíbrio (tabela 6.7) pode ser aplicado a operações em coluna. Os diferentes valores experimentais encontrados para o coeficiente de distribuição e fatores de separação mostram:

- que é possível separar as TR usando o eluente proposto;
- que a presença de urânio e tório não constitui um problema de separação de algumas das TR (Ho, Er, Eu, Sm, Nd e Pr), isto porque os valores de D_k e α_B^A encontrados eram bem distintos. A importância desses dados está relacionada à separação dos produtos de fissão;
- que é praticamente inviável qualquer separação do La, Ce, U e Th pelo método usado. Observou-se, entretanto, que em $\text{pH} > 7$ a capacidade de complexação do eluente torna-se bem maior que a da resina, a ponto desses elementos serem eluídos sem qualquer discriminação;
- que existe uma relação entre o D_k e o raio iônico, crescendo a adsorção pela resina com o aumento do raio iônico (tabela 2.3), confirmando estudos já anteriormente efetuados (26).

Pela experiência realizada com o eluente Z' em amostra contendo grande quantidade de cério, é aconselhável retirá-la antes por algum dos métodos difundidos na literatura para melhor ser aproveitada a capacidade da coluna. Ademais, o cério pode ser facilmente retirado porque possui estado quadrivalente. O método usado neste tra

balho (3.3.1.3) foi escolhido pela facilidade de operação. Assim, as figuras 6.1 e 6.4 servem como orientação nas tentativas de separar as terras raras.

Para testar o método de separação proposto, utilizou-se primeiramente uma mistura de samário, neodímio e praseodímio, agregando Sm^{153} para melhor seguir o curso da eluição. Os resultados apresentados nas tabelas 6.8 e 6.9 mostraram a viabilidade do método sem, contudo, ter-se conseguido neodímio puro. O máximo conseguido foi de 84,5% de pureza, contrastando com valores puros de samário e praseodímio.

O dimensionamento da coluna é um dos fatores mais importantes em separações (4.3.2). Uma coluna pequena com grande carga obviamente discrimina muito pouco a mistura adsorvida pela resina. Nas experiências realizadas, prejudicou-se esta discriminação em função do tempo gasto para realizá-la. A experiência 6, tabela 6.10, mostra que, para uma quantidade de resina bem maior que a massa fixada, resulta uma separação nítida entre os dois elementos usados: o samário e o lantânio. Pode-se dizer então que nos casos em que houve somente enriquecimento seria possível uma separação efetiva se a relação entre a massa da resina (mais especificamente, sua geometria) e a massa do elemento fixado não ocupasse mais que 5% da resina (4.4.2). A elevação do pH > 7 na fração nº 24 fez com que o La aparecesse nas duas frações seguintes, o que vem mostrar a importância do pH na capacidade de complexação do eluente.

Na experiência 7, foi usado o didímio (SP) e uma resina de granulometria menor. A figura 6.2 mostra um comportamento de troca muito parecido, em sua forma, com a curva de distribuição gaussiana (figura 4.6) quer dizer,

uma eluição em condições de não equilíbrio; foi dividida em regiões para melhor caracterizar os resultados.

As análises mostraram que foi possível obter frações puras. A figura 6.3 representa o espectro do didímio antes de sofrer o processo de separação.

Na Experiência 8, foi tentado separar o cloreto de TR, usando coluna com maiores dimensões, com a mesma resina da experiência anterior e massa do sal (TRCl_3) em quantidade maior. Foi possível conseguir separações bastante favoráveis entre os elementos que primeiramente são eluídos: samário, neodímio e parte do praseodímio. Os outros elementos restantes (outra parte do praseodímio, o cério e o lantânio), pelo grande volume de eluente gasto, 2.775 ml, para a fração cério-praseodímio, tabela 6.11, exigiriam praticamente o mesmo volume por ter ainda massa igual de cério e lantânio fixada na resina. Por isso, alterou-se a solução eluente: fez-se passar ácido clorídrico 1:1 e após 550 ml, não mais foi constatada qualquer TR. A solução HCl teve um caráter de teste, funcionando positivamente, com a vantagem de, após retirar o excesso do mesmo, a resina já estava em condições de receber nova carga.

Com a Experiência 9, foi possível mostrar que o uso do eluente Z' em amostra contendo érbio, hólmio, európio e samário, se não proporciona uma separação nítida entre eles, pelo menos favorece um certo enriquecimento, conforme os dados da tabela 6.12.

A Experiência 10 serviu para mostrar a possibilidade de separar o cério dos outros componentes da mistura, sem usar resina trocadora de íons, além de permitir testar novamente os métodos analíticos em amostras que con

tivessem esse elemento em quantidades bem variadas. O cêrio foi determinado volumetricamente, o samário e o lantânio, por ativação neutrônica e o neodímio e praseodímio por espectrofotometria. No caso do óxido de cêrio, usou-se cubeta de largura de 2 cm.

No Apêndice 1 fez-se um resumo das três amostras analisadas: o óxido de terras raras obtido por precipitação com oxalato, o didímio isolado do óxido de terras raras (IPR) e o didímio conseguido em SP.

7.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para analisar as amostras de terras raras recorreu-se à espectrofotometria, à ativação neutrônica, à volumetria, à gravimetria e à polarografia.

A técnica espectrofotométrica continua sendo a mais simples e útil, para a maioria dos elementos lantanídeos. No caso particular dos elementos que foram usados neste trabalho, o lantânio é o único que não apresenta pico de absorção em qualquer região do espectro. No que tangue às interferências, estas ocorrem em maior ou menor grau, dependendo dos elementos em mistura (tabela 6.3) e dos picos escolhidos para cálculo da concentração (3.4.1.1). Não foi objeto de estudo qualquer tentativa de dosagem nas regiões do ultra-violeta e infra-vermelho próxima, mas unicamente na região do visível. Desta forma, foi possível dosar o érbio, o hólmio, o samário, o neodímio e o praseodímio. O cêrio, apesar de não apresentar picos de absorção, interfere em todas as determinações, sendo muito sensível na região do ultra-violeta, com um pico em 253 nm e uma absorvidade molar de 755 litros/mol.cm (36). Desta forma, é aconselhável evitar a presença do cêrio nas determi

nações na região do visível.

Outro fato que merece atenção é a sensibilidade do método que varia de elemento para elemento; aqueles com pequena absorvidade molar, numa dada região de comprimento de onda, exigem maior massa para sua detecção. Por esta razão, e porque o trabalho estava sendo realizado em escala de laboratório, foi necessário, muitas vezes, reunir as frações para conseguir massas capazes de fornecer alturas de picos que estivessem na região de mínimo erro.

A tabela 3.3 resume as características nucleares de alguns dos elementos lantanídeos. Considerando tais valores, procurou-se não somente usá-los como método analítico, mas também como meio de seguir o percurso de um dado elemento através da resina. Considerando que os fotopicos do neodímio e do európio superpõem-se ao do samário, e o fotopico do praseodímio ao do lantânio, procurou-se usar os elementos marcados da maneira mais conveniente possível. Assim, foram usados isótopos marcados de samário (Sm^{153}), praseodímio (Pr^{142}) e lantânio (La^{140}) em experiências distintas ou quando a situação permitia. Na Experiência 5, seguiu-se o Sm^{153} até a fração nº 13, pois fora irradiado antes. Da fração nº 8 a 15, fez-se irradiação dos óxidos obtidos e foi possível dosar o praseodímio através do Pr^{142} .

Na Experiência 6, irradiou-se previamente o samário e o lantânio, efetuando-se posteriormente a separação. Como os fotopicos são bem distintos (0,104 e 1,6 MeV), foi possível seguir a eluição com muita precisão. Na Experiência 9, a atividade do Sm^{153} mostra que antes de sua eluição total ocorreram as do érbio, hólmio e parte do euró -

pio. A unidade de atividade foi considerada arbitrária por que o programa inserido na calculadora HP fornecia a área centrada nos fotopicos.

Não houve interesse em determinar o cério por ativação neutrônica pelas facilidades encontradas no método volumétrico; entretanto, é possível fazê-lo.

O conteúdo do elemento irradiado determinou-se por comparação das atividades das amostras com as atividades dos padrões.

O método volumétrico foi usado exclusivamente para a dosagem do cério. É simples, rápido e preciso, e não exige separação prévia das outras terras raras. Também pode ser usado em amostras de baixos e grandes teores.

Para a determinação do conteúdo total de terras raras, o método gravimétrico do oxalato é universalmente aceito, não obstante a solubilidade de alguns oxalatos, em particular dos oxalatos de terras ítricas, serem mais acentuadas.

A polarografia tornou-se útil (tabela 6.12) exclusivamente no caso do európio, apesar da possibilidade de aplicá-la ao cério. Não obstante ser trabalhosa, justificou-se sua aplicação pela precisão das medidas constatada na Experiência 9.

7.3. CONCLUSÃO

As experiências que foram realizadas mostraram ser possível melhorar as condições de eluição do ácido cí

trico 0,1% em associação com o ácido acético, particularmente nas amostras de terras cêricas. Foi possível conseguir frações puras de samário, neodímio e praseodímio a partir de amostras complexas e usando quantidades da ordem de gramas. Entretanto, para uma otimização do processo, seria necessário efetuar estudo mais cuidadoso das dimensões da coluna, da relação resina-amostra, do pH e da vazão do efluente. Além disso, as separações foram conduzidas usando um único tipo de eluente, mas ficou provado que um aumento de pH acelera a complexação das TR e nenhum estudo foi realizado no sentido de verificar com mais exatidão esse comportamento. Acrescente-se ainda que, nas frações enriquecidas, poder-se-ia pensar em repassá-las em uma nova coluna ou então fazer uso de algum solvente orgânico apropriado capaz de melhor separá-las.

No que se refere aos VBT obtidos nas diversas experiências, fez-se paralelamente testes no sentido de aproveitá-los em novas eluições, obtendo-se resultados análogos aos dos eluentes recém preparados, mas havendo necessidade de acertar o $\text{pH} = 4$.

Apesar do método ter sido testado unicamente em escala de laboratório, por analogia com os trabalhos de Spedding e colaboradores, é de se esperar que tenha alguma viabilidade em larga escala.

Do aspecto analítico, conclui-se que:

1. o samário pode ser dosado pela reação (n, γ) mesmo em presença de lantânio e cêrio, e também por espectrofotometria;
2. o neodímio, praseodímio, hólmio e érbio podem ser dosados por espectrofotometria, uma

vez que apresentam valores de absorptividades molar em alguns picos, bem elevados. Em concentrações menores, seria possível por ativação neutrônica, mas haveria necessidade de separação;

3. o európio pode ser rigorosamente dosado por polarografia, em pequenos e grandes teores;
4. o cério por um simples método titulométrico de oxi-redução, é possível dosá-lo com grande precisão e reprodutibilidade;
5. o conteúdo total deve ser dosado pelo método oxalato, ressalvando-se aqueles casos de maior solubilidade.

B I B L I O G R A F I A

1. COTTON, F.A. & WILSON, G. Advanced inorganic chemistry. New York, J.Wiley, 1962
2. PLANE, R.A. & HESTER, R.E. Elements in inorganic chemistry. New York, W.A. Benjamin, 1965
- * 3. KRUMOLTZ, P.; BRILL, K.; BEHMOIRAS, J.; GOTTDENKER, F.; LIMA, F.W. Brazilian practice in the separation of rare earths. I: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 2, 1958. Proceedings... Geneva, United Nations, 1958 V. 28, p. 184-95
- * 4. TOPP, N.E. Chemistry of rare earths Elements. New York, Elsevier, 1965
5. PASCAL, P., ed. Scandium, yttrium, éléments des terres rares, actinium. In:— Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1959, V. 7, fasc. 1
6. TOMPKINS, R. & MAYER, W. Ion exchange as a separation method. III. Equilibrium studies of the reactions of rare earth complexes with synthetic ion exchange resins. J. Am. Chem. Soc., 69: 2859-61, 1947
7. TOMPKINS, E.R.; KHYM, J.X.; COHN, E.E. Ion exchange as a separation method. I. The separation of fission produced radioisotopes, including individual rare earths, by complexing elution from amberlite resin. J. Am. Chem. Soc., 69: 2769-77, 1947
8. INCZÉDY, J. Analytical applications of ion exchangers, London, Pergamon, 1966

9. STAMPER, J.W. & CHIN, E. Rare earth elements. In: Estados Unidos. Bureau of Mines. Mineral facts and Problems. Washington, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1970, p. 681-96
10. SAMUELSON, O. Ion exchange separation in analytical chemistry. New York, J. Wiley, 1963
11. GERASIMOVSKII, V.I. Geochemistry of the rare earth elements. In: RARE earth elements. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1960, p. 7-26
12. BOYD, G.E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion exchange equilibria. J. Am. Chem. Soc., 69: 2818-36, 1947
13. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. J. Am. Chem. Soc., 72: 2349-54, 1950
14. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. V. Investigations with one tenth per cent. citric acid ammonium citrate solutions. J. Am. Chem. Soc., 72: 2354-61, 1950
15. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. VI. Conditions for effecting separations with Nalcite HCR and one tenth per cent. citric acid-ammonium citrate solutions. J. Am. Chem. Soc., 73: 4840-7, 1951
16. SPEDDING, F.H. & POWELL, J.E. The separation of rare earths by ion exchange. VII. Quantitative data for the elution of neodymium. J. Am. Chem. Soc., 76: 2545-9, 1954
17. RUSSEL, R.G. & PEARCE, D.W. Fractionation of rare earths by zeolite action. J. Am. Chem. Soc., 65: 595-600, 1943

18. NACHOD, F.C. & SCHUBERT, J. Ion exchange technology. New York, Academic Press, 1956
 19. SHIBATA, M.; TANABE, I.; OKUDA, K.; KADOTA, K. The separation of the cerium-group rare earth elements by ion exchange using a citrate-acetate mixed solution as eluting agent. Bull Chem. Soc. Japan, 41: 2627-31, 1968
 20. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, McGraw Hill, 1962
 21. LEDERER, E. & LEDERER, M. Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1953
 22. STEWART, D.C. & KATO, D. Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30: 164-72, 1958
 23. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. I. Cerium and yttrium. J. Am. Chem. Soc., 69: 2777-81, 1947
 24. WALTON, H.F. Ionic exchangers. Scientific American, 183: 48-51, 1950
 25. HARRIS, D.H. & TOMPKINS, E.R. Ion exchange as a separation method. II. Separations of several rare earths of the cerium group (La, Ce, Pr e Nd) J. Am. Chem. Soc., 69: 2792-800, 1947
 26. KETELLE, B.H. & BOYD, G.E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV. The separations of the yttrium group rare earths. J. Am. Chem. Soc., 69: 2800-12, 1947
 27. MAYER, S.W. & TOMPKINS, E.R. Ion exchange as a separation method. IV. A theoretical analysis of the column separations process. J. Am. Chem. Soc., 69: 2866-74, 1947
-

28. BOYD, G.E.; MYERS, Jr.S.; ADAMSON, A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non equilibrium conditions. J. Am. Chem. Soc., 69: 2849-59, 1947
29. TRÉMILLON, B. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Paris, Gauthier Villars, 1947
30. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. II. Neodymium and praseodymium. J. Am. Chem. Soc., 69: 2786-92, 1947
31. ABRÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo, IEA, 1972
32. SPEDDING, F.H. Large scale separation of rare earth salts and the preparation of the pure metals. Disc. Faraday Soc., 7: 214-31, 1949
33. ZAOZERSKII, I.N. & PATKIN, P.N. Isolation of cerium from the rare earth elements and its production in pure form. In: RARE earth elements. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1960, p. 50 -6
34. SPEDDING, F.H. & JAMES, D.B. The separation of rare earths. J. Chem. Ed., 37: 629-33, 1960
35. AMEROZHII, M.N. Concerning the problem of chemical control of the purity of R.E.E. compounds of the cerium sub group. In: RARE earth elements. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1960, p. 196-202
- X 36. WOYSKI, M.H. & HARRIS, R.E. The rare earths and rare-earth compounds. In: KOLTHOFF, I.M. et alii., ed. Treatise on analytical chemistry. New York, J.Wiley, 1963. V. 8, pt II, p. 1-146
pt II
37. CROUTHAMEL, C.E. & MARTIN, Jr., D.S. The solubility of ytterbium oxalate and complex ion formation

- in oxalate solutions. J. Am. Chem. Soc., 72: 1382-86, 1950
38. SANDERSON, R.T. Chemical periodicity. New York, Reinhold, 1962
39. AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964
40. VICKERY, R.C. Analytical chemistry of the rare earths. New York, Pergamon, 1961
41. ERDEY, L. Gravimetric analysis. London, Pergamon, 1965. Part 2
42. BANKS, C.V. & KINGMAN, D.W. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. An. Chim. Acta., 15: 356-63, 1956
43. SILVERNAIL, W.L. & GOETZINGER, N.J. Rare earth elements. In: KIRK & OTTMER, Encyclopedia of chemical technology. New York, J. Wiley, 1968, V. 17, p. 143-68
44. REILLEY, C.N. & SAWYER, D.T. Experiments for instrumental methods. New York, Mc Graw Hill, 1961
45. KORKISCH, J.; HAZAN, I.; ARRHENIUS, G. Adsorption behaviour of the rare earths and some other element on a strong-base anion exchange resin from nitric acid-alcohol media. Talanta, 10: 865-77, 1963
46. KOLAT, R.S. & POWELL, J.E. Acetate complexes of the rare earth and several transition metal ions. Inorg. Chem., 1: 293-96, 1962
47. KIYOE, UMEDA. Separação de elementos das terras raras individuais, por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca iônica. São Paulo, 1973 (Tese apresentada a Escola Politécnica

da USP, para obtenção de grau de Mestre em Engenharia).

- X 48. KRUMHOLTZ, P. & GOTDENKER, F. The extraction of thorium and uranium from monazita. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 1955. Proceedings... New York, United Nations, 1956, V. 8. p. 126-8
49. POWELL, J.E. & SPEDDING, F.H. The separation of rare earths by ion exchange. Trans. Met. Soc. AIME, 215: 45763, 1957
50. DOUGLAS, B.E. & MC DANIEL, D.H. Concepts and models of inorganic chemistry. London, Blaisdell, 1965
51. BOYD, G.E.; ADAMSON, A.W.; MYERS, Jr., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. J. Am. Chem. Soc., 69: 2836-48, 1947
52. FREILING, E.C. Ion exchange as a separation method. IX. Gradient elution theory. J. Am. Chem. Soc., 77: 2067-71, 1955
53. SPEDDING, F.H. et alii. The separation of rare earths by ion exchange. III. Pilot plant scale separations. J. Am. Chem. Soc., 69: 2812-8, 1947
54. SPEDDING, F.H. & POWELL, J.E. The separation of rare earths by ions exchange. J. Am. Chem. Soc., 76: 2550-7, 1954
55. MAYER, S.W. & FREILING, E.C. Ion exchange as a separation method. VI. Column studies of the relative efficiencies of various complexing agents for the separations of lighter rare earths. J. Am. Chem. Soc., 75: 5647-9, 1953