

BR7801650



**APLICAÇÃO CONJUNTA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E DILUIÇÃO  
ISOTÓPICA À DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DE  
TERRAS RARAS EM ÓXIDO DE ÍTRIO**

**Laura Tognoli Atalla**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 012**

**JANEIRO/1977**

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 012

MARÇO/1976

**APLICAÇÃO CONJUNTA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E DILUIÇÃO  
ISOTÓPICA À DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DE  
TERRAS RARAS EM ÓXIDO DE ÍTRIO**

Laura Tognoli Atalla

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Ciências" – Orientador Prof. Dr. Fausto Walter Lima.  
Apresentada e defendida em 2 de abril de 1970,  
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

**APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JANEIRO/1975.**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

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

### **PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

### **SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

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

---

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

## ÍNDICE

	Página
RESUMO .....	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	6
I – Método de Diluição Isotópica .....	6
II – Análise por Ativação .....	9
III – Associação da Análise por Ativação ao Método da Diluição Isotópica .....	10
<b>CAPÍTULO III</b>	
MÉTODO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS .....	12
I – Troca Iônica pela Técnica do Íon de Retenção .....	12
II – Modificações Introduzidas no Método .....	13
<b>CAPÍTULO IV</b>	
PARTE EXPERIMENTAL .....	15
I – Verificação da Influência do pH, no Coeficiente de Distribuição (Kd) .....	15
II – Análise do Óxido de Ítrio .....	17
II.1 – Determinação de lantanídeos previamente adicionados .....	18
II.2 – Determinação de lantanídeos originariamente presentes .....	24
II.3 – Determinação de disprósio .....	24
<b>CAPÍTULO V</b>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	32
<b>APÊNDICE I</b>	
Dados Nucleares dos Radioisótopos dos Elementos de Terras Raras, Formados por Reação (n, $\gamma$ ) .....	38
<b>APÊNDICE II</b>	
Constantes de Estabilidade de Complexos de EDTA com Terras Raras, Ítrio e com os Cátions de Retenção .....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40

# APLICAÇÃO CONJUNTA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E DILUIÇÃO ISOTÓPICA À DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS EM ÓXIDO DE ÍTRIO\*

Laura Tognoli Atalla

## RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, um método para determinar os elementos de terras raras, em matriz constituída por um desses elementos. O método é aplicado para o caso em que a matriz é constituída por uma amostra de óxido de ítrio.

Nas separações químicas, adota-se a técnica das resinas trocadoras de íons e eluição com agente quelante (ácido etilenodiaminotetraacético, na forma de seu sal amônio). As variantes introduzidas por F. H. Spedding e colaboradores e por P. Krumholz e colaboradores, usando íon de retenção, são utilizadas para as separações.

O método consiste na aplicação de diluição isotópica e a seguir análise por ativação, para determinar a quantidade de elemento recuperada.

Discutem-se a sensibilidade, precisão e exatidão do método.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

As investigações analíticas, no campo das terras raras, têm sido motivadas principalmente por dois fatores: a necessidade de meios seguros para determinar a composição de misturas de elementos de terras raras, bem como a composição de minérios das terras, e a necessidade da obtenção dos elementos puros para o estudo de suas propriedades físicas e químicas e posterior aplicação em vários campos.

Geralmente, os trabalhos sobre lantanídeos incluem o ítrio e o escândio, por causa da semelhança de suas propriedades, apesar desses dois elementos não pertencerem a esse grupo.

A química analítica dos lantanídeos tem sido largamente explorada mas continua sendo objeto do maior interesse, por parte dos analistas, por causa das dificuldades oferecidas pela grande semelhança do comportamento químico dos elementos desse grupo, cujas aplicações estão tendo um crescente desenvolvimento.

O ítrio, em particular, está sendo usado na preparação de ligas ferrosas e não ferrosas. Como exemplo, podem ser citadas a liga de ítrio e ferro (YIG, "yttrium iron garnets"), mencionada em trabalho de Nash<sup>(1)</sup> e usada como elemento de ressonância em circuitos integrados de microondas, em

---

(\*) A redação deste trabalho seguiu as recomendações de "How to write scientific and technical papers, B/ S. F. Treatise - The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1958, reprinted 1960.

lasers, moduladores de luz e circuitos ultrasônicos; outro é um composto de ítrio e cobalto ( $YCo_5$ )<sup>(2)</sup>, cujas propriedades mostram ser esse um dos melhores materiais magnéticos permanentes, já obtidos.

A aplicação do ítrio na preparação de fósforos de terras raras também é importante, se bem que a previsão de um mercado extraordinário para esses fósforos, na televisão em cores, não se tenha concretizado nas proporções em que era esperado.

De um modo geral, na preparação das ligas e dos fósforos exige-se ítrio ou óxido de ítrio de alta pureza. No YIG, por exemplo, para que se possa avaliar os efeitos dos vários aditivos ("dopings"), é preciso ter certeza de que não existam impurezas presentes, num nível que possa afetar as propriedades do cristal.

Outra aplicação do óxido de ítrio puro é na fabricação de conversores termoiônicos, por causa de sua grande resistência ao calor. Experiências feitas, com esses conversores, mostraram que a presença de impurezas afeta apreciavelmente essa resistência.

Recentemente, óxido de ítrio começou a ser usado na confecção de cadinhos refratários para redução de óxido de urânio a urânio metálico, com carvão. O urânio obtido nessa operação fica contaminado com cerca de 100 partes por milhão de ítrio, de que se pode avaliar a importância da pureza do óxido de ítrio usado nesses cadinhos, principalmente quanto à presença de európio, samário, gadolínio e disprósio que prejudicariam o uso do urânio para fins nucleares.

A publicação trimestral "Rare Earth Information Center News", editada pelo "Ames Laboratory" (Iowa State University), em colaboração com a Divisão de Informações Técnicas da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos, chama a atenção no número de junho de 1969, sobre as possibilidades futuras das aplicações dos lantanídeos puros, encarando com otimismo o progresso de sua industrialização, em virtude da grande variedade de suas aplicações.

Por ser exigido um grau de pureza sempre maior dos lantanídeos, em vista dos fins a que se destinam, os métodos analíticos foram se aprimorando, no sentido de aumentar a sensibilidade de detecção das impurezas presentes.

Como o presente trabalho não tem finalidade de comparar métodos analíticos, não foi feito um estudo crítico dos vários métodos possíveis de serem utilizados para análise dos lantanídeos.

Esses métodos já se acham suficientemente descritos e comentados, na literatura sobre o assunto<sup>(3,4,5)</sup>, e um estudo comparativo dos mesmos constituiria, por si só, um tema para dissertação.

A aplicação da análise por ativação para esse tipo de problema, isto é, análise de terras raras puras, ainda não foi muito explorada. Há vários trabalhos publicados nesse sentido, mas nenhum deles examina, com apresentação de resultados, a possibilidade de determinar todos os lantanídeos presentes em concentração baixa, em matrizes desse grupo.

Mesmo para o caso de análise de terras raras em minérios (isto é, a matriz não ser constituída por um dos elementos do grupo), muitos trabalhos, em que se aplica análise por ativação, se limitam à determinação de alguns lantanídeos.

Entre estes, merece ser citado o trabalho de Cobb<sup>(6)</sup>, interessante por se tratar de análise não destrutiva e usar o detetor de Ge-Li para obtenção dos espectros de raios gama; apesar de usar um equipamento de contagem, em que a resolução é bem maior que com cristais de NaI(Tl), Cobb obteve resultados somente para lantânio, cério, samário, európio, disprósio, itérbio e lutécio e não para o grupo todo.

Outro trabalho, mais recente, é o de Michelsen e Steinnes<sup>(7)</sup>, mas em que pese o título se referir à determinação de vários elementos do grupo, são apresentados resultados experimentais só para európio e térbio.

No caso da análise de matrizes constituídas por um dos lantanídeos, o problema é mais difícil, em virtude da predominância de um dos elementos de um grupo, em que todos têm comportamento químico muito semelhante

Cornish<sup>(8)</sup> analisou óxido de samário puro, por ativação, obtendo resultados para túlio, itérbio, térbio, gadolínio e európio, mas o próprio autor não pode explicar a falta de concordância entre análises de térbio (37 e 14 partes por milhão). A concordância obtida para as determinações de európio foi boa (539 e 557 partes por milhão), mas para os outros elementos só foi apresentado um resultado.

Wong e Voigt<sup>(9)</sup> apresentaram um método de análise de óxido de ítrio por ativação e compararam os resultados obtidos por esse método com os resultados obtidos espectrograficamente. Concluíram que, para quantidades conhecidas de térbio na amostra, os resultados obtidos por ativação são mais concordantes com o valor esperado do que por espectrografia. Entretanto só apresentaram resultados para esse elemento, num nível de 0,02 a 2%, e calcularam que, nas condições de irradiação e contagem adotadas, o limite de detecção para o térbio é de 0,0001%.

Massart e Hoste<sup>(10)</sup> analisaram samário e európio em óxido de gadolínio. A amostra foi irradiada em solução, contendo cobalto como monitor para corrigir o efeito de sombreamento. Os autores reconhecem, porém, que essa correção é válida para os nêutrons térmicos, mas não levam em conta o erro causado pela possível superposição dos picos de ressonância do gadolínio com aqueles do európio, samário ou cobalto. Além disso, na determinação do európio, há interferência da reação  $^{152}\text{Gd}(n,p)^{152}\text{Eu}$ . Como a seção de choque para essa reação é de 0,14 milibarns, a interferência foi considerada desprezível, visto que o teor de európio achado na amostra foi de 31 partes por milhão. Entretanto, esta reação seria significativa, no resultado, se o gadolínio fosse mais puro relativamente ao elemento európio.

Em alguns casos, a análise por ativação apresenta uma extraordinária vantagem sobre qualquer outro método, porque, além de ser praticamente nula a possibilidade de contaminação da amostra com o elemento a ser determinado, permite obter resultados rapidamente, sem destruição do material. Vários trabalhos de Okada<sup>(11,12,13)</sup> foram dedicados a esse tipo de análises, para as quais foi possível usar a atividade induzida em radioisótopos de meia-vida bem curta. Por irradiação de alguns miligramas de óxido de holmio, Okada determinou cerca de 300 partes por milhão de érbio, pela atividade do érbio-167m (2,5 segundos de meia-vida), obtida por irradiação em um fluxo de nêutrons térmicos de  $4 \times 10^{10}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg. Por irradiação de óxido de ítrio, esse mesmo autor obteve simultaneamente resultados para escândio e disprósio, medindo as atividades do disprósio-165m (1,3 minutos de meia-vida) e do escândio-46m (19,5 segundos de meia-vida). Para o escândio e para o disprósio, obteve, respectivamente, os resultados: menor que 0,4 partes por milhão e menor que 2 partes por milhão, sendo provavelmente esses os limites de detecção, nas condições usadas na análise. Por irradiação de óxido de túlio, num fluxo de  $3 \times 10^{11}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg, o próprio Okada determinou simultaneamente 0,06% de itérbio e 5 partes por milhão de disprósio, por meio dos radioisótopos itérbio-177 (6,5 segundos de meia-vida) e disprósio-165m. Nessas condições de irradiação, achou que o mínimo detectável de itérbio, em presença de 5 partes por milhão de disprósio, era 0,01%.

Essas extraordinárias possibilidades oferecidas pela análise por ativação só se aplicam para esses casos em que se obtêm radioisótopos de meia-vida curta e, mesmo assim, limitadas às características nucleares da matriz.

Num trabalho de Meinke<sup>(14)</sup>, foi feito estudo teórico da sensibilidade para vários elementos, quando analisados por ativação, num fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg, sendo os tempos de irradiação 6 minutos, 10 horas e 1000 horas. Meinke mostra que a sensibilidade para seis minutos de irradiação vai de 10 microgramas para o cério (elemento menos sensível) até  $10^{-5}$  microgramas para escândio e európio; para dez horas de irradiação, a sensibilidade é de  $10^{-1}$  microgramas para o cério até  $10^{-7}$  microgramas para európio e, finalmente, para uma irradiação de mil horas, a sensibilidade não se altera muito, porque após um certo tempo (correspondente a cerca de 0,2 vezes a meia-vida), a linearidade aproximada não subsiste.

Examinando esses valores, e os mencionados anteriormente nesta revisão, deve-se admitir que a análise por ativação é o método ideal para as terras raras, quanto à sensibilidade. Além disso, a análise por ativação tem, sobre os outros métodos analíticos para traços, a extraordinária vantagem de poder reduzir ao mínimo a probabilidade de contaminar a amostra com o elemento que está sendo analisado. Essa contaminação, muitas vezes, é introduzida pelos próprios reagentes usados. Como na análise por ativação o tratamento químico da amostra é posterior à irradiação e a análise se baseia na atividade induzida no elemento ou elementos de interesse no caso, a única possibilidade de contaminar o material ficaria dependendo dos cuidados tomados no manuseio necessário para a irradiação.

Outro fator importante, a favor da análise por ativação, é a possibilidade da dosagem de traços de impurezas a partir de massas muito pequenas de amostra. Essa peculiaridade torna esse método analítico extremamente útil sempre que houver pequena disponibilidade de material ou mesmo quando esse é excessivamente caro.

Voltando ao caso específico da dosagem de terras raras, em matrizes de alta pureza, devem ser considerados dois aspectos importantes do problema:

Primeiro, examinando as características nucleares dos lantanídeos<sup>(15)</sup> (ver Apêndice I), observa-se que quase todos os elementos do grupo têm alta seção de choque e, portanto, a irradiação da matriz, cuja massa deveria ser relativamente grande, no caso de ser de alta pureza, causaria sombreamento, isto é, haveria um decréscimo na intensidade do fluxo de nêutrons, da periferia para o centro da massa. Wong e Voigt<sup>(9)</sup> calcularam que, para uma amostra de ítrio metálico, cujas dimensões são de 2 x 4 x 4 milímetros, a redução de fluxo no centro da amostra seria da ordem de 1%, o que não é importante. Entretanto, deve-se procurar evitar, na medida do possível, o efeito do sombreamento e não tentar corrigi-lo por meio de cálculos, pois tais cálculos são sempre precários nos casos práticos<sup>(16)</sup>. Isto porque o espectro de energia dos nêutrons, na maioria dos reatores, abrange um intervalo grande, além da energia térmica. Nessas condições, como muitas reações nucleares têm seção de choque que varia com a energia dos nêutrons e o espectro de energia dessas partículas não é bem conhecido para todas as posições de irradiação, os cálculos para a correção do efeito do sombreamento poderiam resultar incorretos, alterando os resultados. O modo de se contornar o problema é irradiar amostra e padrão nas mesmas condições, isto é, se a amostra for uma solução, o padrão também deve ser uma solução e os dois volumes devem ser iguais; se forem sólidos, amostra e padrão deverão ter a mesma forma e dimensão, na medida do possível. Além disso ambos devem receber o mesmo fluxo de nêutrons o que só se obtém se estiverem muito próximos um do outro.

O segundo ponto importante a considerar é a grande atividade da matriz, comparada com as atividades induzidas nas impurezas. Mesmo os mais modernos equipamentos de contagem não permitiriam análises simplesmente instrumentais, na maioria dos casos. Numa análise de impurezas em európio, cério, samário, gadolínio, etc., enfim em todas as matrizes, cujas seções de choque são altas e há formação de radioisótopos de meia-vida longa, a análise instrumental ainda é impraticável. No caso da matriz ser o ítrio, há formação de ítrio-90 que decai por emissão beta (com meia-vida de 2,7 dias e energia beta máxima de 2,19 Mev), formando zircônio-90, estável. As partículas beta, provenientes do decaimento do ítrio, interagem com o meio (blindagem, próprio contador, etc.) e sua desaceleração produz radiação de freinamento (''bremsstrahlung'') com energia de zero a 2,18 Mev. Em virtude dessa radiação, uma contagem direta das impurezas, tornadas radioativas, torna-se difícil a menos que se espere o decaimento do ítrio, mas com isso os radioisótopos de meia-vida mais curta também já terão decaído e algumas impurezas deixarão de ser detectadas.

Em vista deste segundo ponto considerado, o problema só pode ser solucionado por uma separação química o que constitui uma dificuldade séria, dada a grande semelhança do comportamento químico dos elementos em questão. Uma separação quantitativa de todos os elementos do grupo continua sendo objeto de estudo por parte dos químicos e, em particular, no presente caso, em que um dos elementos (matriz) está em proporção exagerada, em comparação com a concentração dos demais.

Para contornar esse fato, tornou-se necessário lançar mão de um método que permitisse fazer a análise, independentemente da perda de material que pudesse ocorrer durante a separação. Esse método,



a análise por diluição isotópica<sup>(17)</sup>, que será abordado com maiores detalhes no Capítulo II, consiste, em síntese, em adicionar um traçador radioativo de atividade específica conhecida do elemento a ser analisado, à amostra, antes da separação química; recolher em seguida uma fração pura do elemento separado e determinar a nova atividade específica. Para isso é necessário conhecer a massa correspondente a essa fração e para essa determinação podem ser usados os métodos mais convenientes, dependendo do caso em estudo, tais como polarografia, espectrofotometria, gravimetria, etc. Quando, porém, essa massa recuperada está presente no nível de "traços", é preciso adotar um método suficientemente sensível à sua detecção. Conforme já foi visto, a análise por ativação e o método mais conveniente para ser adotado nos casos em que "sensibilidade" é fator preponderante. Entretanto, por ter sido feito um processamento químico antes da irradiação, uma das grandes vantagens da análise por ativação, que é a pequena probabilidade de contaminação, deixaria de existir. A grande sensibilidade desse método, porém por si só, justifica a sua aplicação para determinação daquela pequena massa recuperada no método de diluição isotópica.

A aplicação do método de diluição isotópica para a determinação de terras raras em urânio já foi feita por Lopez e Lima<sup>(18)</sup>. Entretanto, nesse trabalho, são examinadas apenas as terras raras totais, não tendo sido possível, na época, a determinação dos elementos individualmente, posto que a quantidade de terras raras recuperadas, no processamento químico, era determinada por gravimetria.

Entre todos os métodos usados na separação dos lantanídeos, merecem ser destacados os que se baseiam na cromatografia em resinas iônicas que, desde 1947, quando Spedding e colaboradores<sup>(19,20,21)</sup> comunicaram os primeiros sucessos nesse sentido, tiveram um grande desenvolvimento, quer em escala industrial, como na escala de traços.

Vários agentes quelantes têm sido usados como eluentes dos lantanídeos retidos nas resinas iônicas e, já em 1952, Vickery<sup>(22)</sup> publicou um trabalho comparando a ação de vários eluentes, entre os quais ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), na separação dos elementos desse grupo. Por causa da pequena solubilidade do ácido etilenodiaminotetraacético em baixos valores de pH, não é possível fazer as eluições com resinas na forma hidrogênio; em geral, a resina catiônica é condicionada com íon amônio, mas as separações que se conseguem dos elementos das terras raras, por este método, são bastante pobres. Isso levou Spedding e colaboradores<sup>(23,24)</sup> a condicionar as resinas com cations que formam compostos estáveis com o agente quelante. A função desses cations é causar a redeposição da terra rara na resina, depois de ter sido desorcida pelo eluente, de maneira que se torna possível operar com uma faixa ("band") composta de íons adsorvidos e simular o comportamento de um simples deslocamento cromatográfico. Entram em jogo, nesse processo, as constantes de estabilidade dos lantanídeos e do "íon de retenção"<sup>(\*)</sup> com o agente complexante e com a resina. A técnica do íon de retenção foi também usada por Krumholz e colaboradores<sup>(25)</sup> que adotaram zinco em vez de cobre, com ótimos resultados para alguns casos.

Muitos outros eluentes têm sido usados na tentativa de separar as terras raras por troca iônica, mas sempre é obtida apenas uma fração de cada elemento em estado puro, ficando parte misturada com o que é eluído imediatamente antes e parte com o que é eluído logo depois.

Por esse motivo, procurou-se desenvolver o presente trabalho, cujo principal objetivo é verificar a possibilidade de analisar óxido de ítrio pela união dos métodos de diluição isotópica e análise por ativação, usando-se para a separação das terras raras, a cromatografia em resina catiônica, adotando a técnica da resina saturada com cátion de retenção.

A seguir, no Capítulo II, serão apresentadas considerações teóricas sobre os métodos adotados neste trabalho, salientando, em particular, alguns detalhes ligados à análise por ativação de substâncias onde já está presente um traçador radioativo, em virtude de ter sido aplicada previamente a diluição isotópica.

(\*) Denomina-se, neste trabalho, "íon de retenção" como sendo o íon com o qual foi condicionada a resina e que vai contribuir, em virtude do valor adequado de sua constante de estabilidade com o eluente, para uma melhor separação dos elementos que estão sendo eluídos.

No Capítulo III, será feito um resumo da técnica de separação das terras raras, incluindo as modificações feitas para sua aplicação em escala analítica.

A descrição do método analítico aplicado e as tabelas e gráficos, relacionados aos resultados obtidos, constarão do Capítulo IV, onde será apresentado também o método de determinação de disprósio em ítrio, por análise por ativação, sem separação química.

O Capítulo V constará da discussão e conclusões e serão feitos comentários quanto às suas possíveis aplicações para todas as terras raras e para outros materiais que incluem esses elementos.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

#### I – Método de Diluição Isotópica

A análise por diluição isotópica<sup>(17)</sup> é um método tal que prevê, de acordo com o desenvolvimento das fórmulas usadas para os cálculos, a perda de material a ser analisado, durante o processamento analítico<sup>(1)</sup>. Baseia-se essencialmente no seguinte:

Quando há interesse, na determinação de um elemento M existente na amostra que se quer analisar, adiciona-se um radioisótopo  $M^*$ , do elemento M em estudo, à solução da amostra, antes de ser iniciada a análise. A atividade específica  $A'$  do radioisótopo  $M^*$  adicionado (traçador) deve ser conhecida, o que não apresenta problema, porque esse traçador é obtido por irradiação de uma quantidade conhecida que, após essa irradiação, é dissolvida e usada uma alíquota de massa  $a$  para a análise. Outra alíquota, igual à primeira, é transferida para um tubo de contagem para a medida da atividade  $A$ . Tem-se assim:

$$A' = \frac{A}{a} \quad (11,1)$$

Suponhamos que no fim da análise sejam recuperados apenas  $b$  gramas de  $(M+M^*)$  e a essa massa corresponda uma atividade  $B$ . Essa atividade será:

$$B < A \quad (11,2)$$

sendo que, para essa comparação, deve-se levar em conta o decaimento da atividade  $A$ , correspondente ao tempo decorrido entre as medidas de  $A$  e de  $B$ ; ou então, quando se faz a contagem de  $B$ , mede-se também a atividade da segunda alíquota, guardada como padrão. A expressão (11,2) também pode ser escrita:

$$B = r A \quad (11,3)$$

(\*) O método de análise por diluição isotópica foi aplicado, pela primeira vez, por Hevesy e Hobbie, em 1932. (Ver "History of Analytical Chemistry", by F. Szabodvary, Pergamon Press, Oxford 1966).

onde  $r$  é um número cujo valor é:

$$0 < r < 1$$

e corresponde ao rendimento da separação química. A atividade específica do material recuperado será:

$$B' = \frac{B}{b} \quad (11,4)$$

Usando (11,1) e (11,4) a expressão (11,3) pode ser representada por

$$b B' = r a A' \quad (11,5)$$

Se  $x$  era a massa de  $M$  na amostra, à qual se juntaram  $a$  gramas de traçador  $M^*$ , é válida a relação:

$$b = r(x + a) \quad (11,6)$$

O fator de proporcionalidade, em (11,5) e (11,6) é o mesmo, porque, sendo o traçador  $M^*$  de um isótopo radioativo de  $M$ , seu comportamento químico na análise é idêntico e então existe uma correspondência entre a perda de massa e a perda de atividade. É preciso considerar, nesse ponto, que ambos  $M$  e  $M^*$  devem estar na mesma forma química. Eliminando-se  $r$  nas duas últimas equações, obtém-se:

$$x = a \left( \frac{A'}{B'} - 1 \right) \quad (11,7)$$

Por essa fórmula, vê-se que a quantidade  $x$  de  $M$ , existente na amostra, depende exclusivamente do conhecimento da massa  $a$  do traçador adicionado e das atividades específicas  $A'$  e  $B'$ .

Por diferenciação da expressão (11,7) e divisão da expressão obtida, por  $x$ , acha-se o erro relativo que se pode esperar, em análises desse tipo.

$$\frac{dx}{x} = \left( \frac{\partial x}{\partial a} \right)_{A', B'} \frac{a da}{x a} + \left( \frac{\partial x}{\partial A'} \right)_{a, B'} \frac{A' dA'}{x A'} + \left( \frac{\partial x}{\partial B'} \right)_{a, A'} \frac{B' dB'}{x B'} \quad (11,8)$$

O erro relativo de  $a$  é muito pequeno comparado com os erros de  $A'$  e  $B'$  e portanto pode-se desprezar a primeira parcela do segundo membro de (11,8).

A partir de (11,7), podem ser calculados os valores das derivadas parciais que, substituídos em (11,8), vão dar o valor absoluto do erro  $dx/x$ .

$$\left| \frac{dx}{x} \right| = \frac{a}{B'} \frac{A'}{x} + \left( \left| \frac{dA'}{A'} \right| + \left| \frac{dB'}{B'} \right| \right) \quad (11,9)$$

Os erros  $dA'/A'$  e  $dB'/B'$  são decorrentes das determinações das atividades específicas que, como já foi visto, dependem das medidas das atividades totais e das massas  $a$  e  $b$ . Em alguns casos, a massa  $b$  pode ser calculada com boa precisão; resulta daí que  $dA'$  e  $dB'$  são da mesma ordem de grandeza e podem ser tornados iguais, isto é,  $dA'/A' \cong dB'/B'$ , se as atividades A e B forem contadas durante tempos convenientes. Assim:

$$\left| \frac{dx}{x} \right| = 2 \frac{a}{x} \frac{A'}{B'} \left| \frac{dA'}{A'} \right| = 2 \frac{a}{x} \frac{A'}{B'} \left| \frac{dB'}{B'} \right| \quad (11,10)$$

Substituindo-se  $A'/B'$  pelo seu valor obtido de (11,7) resulta:

$$\frac{dx}{x} = 2 \frac{dA'}{A'} \left( \frac{a}{x} + 1 \right) \quad (11,11)$$

Vê-se por esse resultado que o erro depende não só das contagens, mas também da relação  $a/x$ , isto é, da massa do traçador  $M^*$  adicionado, comparada com a massa do elemento  $M$  a ser analisado. Os erros  $dA'/A'$  e  $dB'/B'$  podem ser tornados bem pequenos, porque dependem dos tempos de contagem de A e de B, como já foi dito. De um modo geral, na prática, as contagens são feitas num tempo tal que se possam acumular 10.000 impulsos, pelo menos, a que corresponde um erro máximo de 1%. Então, admitindo-se que  $dA'/A'$  e  $dB'/B'$  sejam 1%, o erro  $dx/x$  vai depender unicamente da relação  $a/x$ . A Tabela II-1 dá o erro percentual de  $x$  em função de  $a/x$ .

Tabela II-1

Erro obtido, em análise por diluição isotópica em função da relação entre a massa do traçador adicionado e a massa do material a analisar

$a/x$	$dx/x$ (%)
9	20
5	12
2	6
1	4
0,2	2,4
0,1	2,2
0,01	2,02

Por esta tabela, pode-se ver que, na análise por diluição isotópica, o erro é menor quando a relação  $a/x$  é pequena. Entretanto, a diminuição do erro é assintótica e uma relação menor que 0,2 não melhora, aprecialmente, a precisão da análise.

Essa é a dedução clássica, baseada na hipótese que a massa  $b$  do material recuperado possa ser determinada com boa precisão pelos métodos clássicos, como, por exemplo, gravimetria. No presente trabalho, a massa  $b$  foi calculada, conforme dito no Capítulo I, por análise por ativação e, por essa razão, devem ser feitas considerações adicionais.

## II – Análise por Ativação

Não cabe, no momento, uma exposição desse método, com detalhes, por estar devidamente divulgado, quer nos periódicos científicos, como nos livros de texto, o que não acontece com o método da diluição isotópica

Em linhas gerais, a análise por ativação se baseia no fato que, irradiando uma amostra do elemento a analisar e um padrão de massa conhecida do mesmo elemento, contemporaneamente, de tal maneira que o fluxo de partículas nucleares seja o mesmo para ambos, as atividades induzidas serão proporcionais às massas, isto é:

$$\frac{A_t}{A_t'} = \frac{M}{M'} \quad (II\ 12)$$

onde

$A_t$  = atividade da amostra

$A_t'$  = atividade do padrão

$M$  = massa da amostra

$M'$  = massa conhecida do padrão

Geralmente, as massas das amostras usadas, nesse tipo de análise, são muito pequenas (alguns miligramas, ou menos), de modo que a proporcionalidade entre a massa e atividade não é perturbada por efeitos secundários.

A fórmula(II,12) aplica-se a materiais puros, de um modo geral, porque, se a amostra for complexa, e as atividades  $A_t$  e  $A_t'$  forem determinadas usando-se cintiladores de NaI(Tl), a superposição dos espectros dos radioisótopos formados impede a determinação das atividades. Se as contagens forem feitas em contadores Geiger então, com mais razão, será praticamente impossível distinguir a atividade devida ao isótopo do elemento a ser analisado, daquela dos demais isótopos presentes.

No caso do ítrio, por exemplo, só é possível determinar, sem separação química, o disprósio, porque esse elemento tem um isótopo de secção de choque altíssima para nêutrons térmicos, que dá origem a um radioisótopo de meia-vida curta. Essas características do disprósio-164 permitem a detecção do elemento, com irradiações muito curtas e a partir de amostras pequenas, em que o efeito do sombreamento é desprezível.

Em virtude da meia-vida ser curta não é possível irradiar amostra e padrão simultaneamente, porque não haveria possibilidade de fazer as duas contagens. Contorna-se o problema por meio de monitores de fluxo convenientes. Em irradiações curtas, alguns microgramas de ouro são suficientes para esta finalidade.

Como já foi dito, são poucas as determinações que podem ser feitas, usando esse método, isto é, contagem direta sem separação química. Geralmente, é necessária tal separação, que é feita preferivelmente, após a irradiação, o que é possível na maioria dos casos.

Aqui, por se tratar de terras raras, a separação teve que ser feita "a priori", visto que foi adotado o método de diluição isotópica que, conforme foi visto, permite perdas no processo, desde que se separem frações puras e se calcule o seu rendimento.

Essas frações são chamadas "puras", mas na realidade o que se subentende e que elas contêm um só elemento do grupo de terras; esse elemento está complexado com o agente quelante usado na eluição e, além disso, também está presente o complexo do íon de retenção.

Para poder aplicar a análise por ativação, o ácido etilenodiaminotetraacético deve ser eliminado e o lantanídeo deve ser separado do íon de retenção (zinco ou manganês). Isto se consegue pela adição de íon férrico e precipitação do hidróxido. Esse tratamento é necessário, visto que partimos do pressuposto que o óxido de ítrio é de alta pureza e portanto a fração recuperada deve ter massa da ordem de microgramas. As terras raras, mesmo em soluções muito diluídas, coprecipitam com o hidróxido de ferro. Para garantir uma boa separação, principalmente de zinco, o hidróxido de ferro foi dissolvido e reprecipitado. O manganês não se separa bem por este método, mas como este elemento dá origem a um radioisótopo de meia-vida relativamente curta, não houve necessidade de maiores cuidados para eliminar sua presença do hidróxido de ferro. Determina-se a atividade do precipitado e compara-se essa atividade com a de um padrão irradiado juntamente com o traçador (ou com a segunda alíquota). Essa comparação permite calcular o rendimento da separação ( $r$ ), para ser usado no método de diluição isotópica.

Nesse ponto, o material está pronto para ser submetido à análise por ativação, porque a presença de ferro (alguns miligramas) não interfere na análise. O ferro foi escolhido como coletor, porque dá origem a dois radioisótopos: ferro-55 e ferro-51 a partir de dois isótopos estáveis do ferro, cujas características nucleares<sup>(15)</sup> são tais que as atividades induzidas são muito baixas, comparadas com as dos elementos das terras raras, mesmo na grande desproporção de massa em que estão presentes.

Convém notar que o material que vai ser irradiado já está ativo, em virtude da presença do traçador e essa atividade deve ser levada em consideração, quando se fizer a comparação das atividades da amostra e do padrão, depois da irradiação para a análise.

### III — Associação da Análise por Ativação ao Método da Diluição Isotrópica.

A associação dessas duas técnicas já foi feita anteriormente por Pauly e colaboradores<sup>(26)</sup>, quando determinaram algumas impurezas em urânio, e também em outros trabalhos realizados na Divisão de Radioquímica, do IEA<sup>(27,28,29)</sup>

Conforme foi visto no item 1 deste Capítulo, é necessária a determinação da massa  $b$  recuperada que, em geral, é muito pequena. Para não limitar, conforme foi dito, a sensibilidade do método à de um processo gravimétrico, por exemplo, ou outro da mesma sensibilidade, esta massa  $b$  foi determinada por ativação. Para isso irradiou-se  $b$  juntamente com o padrão do elemento que estava sendo analisado

Além das grandezas já introduzidas na primeira parte deste capítulo, devem-se considerar também:

$A_p$  = atividade do padrão depois da irradiação para análise

$M_p$  = massa desse padrão

$B_1$  = atividade residual do precipitado, decorrente da presença do traçador

$B_2$  = atividade total do precipitado, depois da irradiação

$B_1$  e  $B_2$  devem ser medidas e calculadas relativamente ao mesmo tempo de decaimento, para que se possa deduzir as fórmulas que seguem

$B_2$  pode ser calculada facilmente a partir da segunda alíquota (padrão), obtida na preparação do traçador. A atividade desse padrão era  $A$  no início da análise e será  $A_1$  no instante em que é feita a medida de  $B_2$ . De (11,3) é fácil concluir que:

$$B_2 = r A_1 \quad (11,16)$$

e, pelas mesmas considerações que levaram à expressão (11,12) pode-se escrever:

$$\frac{b}{M_s} = \frac{B_1 - B_t}{A_s} \quad (11,17)$$

Tirando o valor de  $\underline{b}$  desta equação e substituindo esse valor em (11,7) chega-se à fórmula que permite calcular  $\underline{x}$ , pela associação das duas técnicas

$$x = a \left( \frac{A}{B} \frac{M_s (B_1 - B_t)}{a A_s} - 1 \right) \quad (11,18)$$

O erro  $dx/x$  neste caso, é diferente daquele calculado em (11,11) porque a massa  $\underline{b}$  é determinada por ativação e não se pode admitir então que  $dA'/A' \cong dB'/B'$ , de acordo com as considerações que levaram à expressão (11,10).

Diferenciando  $\underline{B}'$  na equação (11,4) e substituindo em (11,9), com o valor de  $A'/B'$  tirado de (11,7) tem-se que:

$$\left| \frac{dx}{x} \right| = \left( \frac{a}{x} + 1 \right) \left( \left| \frac{dA'}{A'} \right| + \left| \frac{dB'}{B'} \right| + \left| \frac{db}{b} \right| \right) \quad (11,19)$$

onde  $dA'/A' \cong dA/A$  porque  $da/a$  foi considerado desprezível, em vista da precisão com que pode ser calculada a massa  $\underline{a}$ . O valor de  $db/b$  se obtém diferenciando o valor de  $\underline{b}$ , tirado da equação (11,17) e dividindo por  $\underline{b}$ :

$$\frac{db}{b} = \left( \frac{\partial b}{\partial M_s} \right) \frac{M_s}{b} \frac{dM_s}{M_s} + \left( \frac{\partial b}{\partial B_1} \right) \frac{B_1}{b} \frac{dB_1}{B_1} + \left( \frac{\partial b}{\partial B_t} \right) \frac{B_t}{b} \frac{dB_t}{B_t} + \left( \frac{\partial b}{\partial A_s} \right) \frac{A_s}{b} \frac{dA_s}{A_s} \quad (11,20)$$

$$\frac{\partial b}{\partial M_s} = \frac{1}{B_1 \cdot B_t \cdot A_s}; \quad \frac{\partial b}{\partial B_1} = \frac{1}{M_s \cdot B_t \cdot A_s}; \quad \frac{\partial b}{\partial B_t} = -\frac{1}{M_s \cdot B_1 \cdot A_s}; \quad \frac{\partial b}{\partial A_s} = -\frac{1}{M_s \cdot B_1 \cdot B_t}$$

A massa  $M_s$  do padrão pode ser determinada com boa precisão o que permite desprezar o primeiro termo do segundo membro de (11,20); as outras derivadas parciais dão os seguintes resultados:

$$\frac{\partial b}{\partial B_1} = \frac{M_s}{A_s}; \quad \frac{\partial b}{\partial B_t} = -\frac{M_s}{A_s}; \quad \frac{\partial b}{\partial A_s} = -\frac{M_s (B_1 - B_t)}{A_s}$$

Substituindo esses valores em (11,20), simplificando e tomando o valor absoluto do erro relativo na determinação de  $\underline{b}$ , chega-se ao resultado:

$$\left| \frac{db}{b} \right| = \left| \frac{dA_s}{A_s} \right| \left[ \frac{B_1 + B_t}{B_1 - B_t} + 1 \right] \quad (11,21)$$

Dessa expressão conclui-se que esse erro diminui quando a atividade residual  $\underline{B}_t$  do traçador é desprezível diante da atividade  $\underline{B}_1$  induzida na análise; neste caso teríamos:

$$\frac{db}{b} = 2 \left| \frac{dA_s}{A_s} \right| \quad (11,22)$$

Substituindo esse valor na expressão (11,19), obtém-se:

$$\left| \frac{dx}{x} \right| = \left( \frac{a}{x} + 1 \right) \left( \left| \frac{dA'}{A'} \right| + \left| \frac{dB}{B} \right| + 2 \left| \frac{dA_s}{A_s} \right| \right) \quad (11,23)$$

Admitindo-se que todas as contagens sejam feitas de maneira a obter um erro de 1% em cada uma, isto é:

$$\left| \frac{dA'}{A'} \right| = \left| \frac{dB}{B} \right| = \left| \frac{dA_s}{A_s} \right| = 0,01$$

pode-se escrever:

$$\frac{dx}{x} = 4 \left( \frac{a}{x} + 1 \right) \quad (11,24)$$

Verifica-se que o valor absoluto do erro  $dx/x$  em relação a  $a/x$  depende do erro que resulta de quatro contagens: duas já consideradas na diluição isotópica clássica e mais duas decorrentes da análise por ativação, isto é, contagem de  $b$  e contagem do padrão depois da irradiação exigida para a análise. Se os erros dessas contagens forem assumidos como sendo 1%, o valor absoluto de  $dx/x$  é o dobro do obtido numa diluição isotópica clássica. Este caso se aplica favoravelmente para isótopos de meia-vida suficientemente curta, para que não se prolongue demais o tempo necessário para a análise com a espera do decaimento da atividade  $B_1$  do traçador. São também favoráveis os casos em que se usa, como traçador, um radioisótopo diferente daquele usado na análise, como seria na determinação de európio, onde se pode usar como traçador o európio-152-154, de meia-vida longa e, na análise, o európio-152m de 9,3 horas de meia-vida. Como os espectros de raios gama, dos isótopos considerados, são diferentes, é possível calcular a atividade de európio-152m sem interferência da atividade do traçador.

### CAPÍTULO III

#### MÉTODO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

##### I – Troca Iônica pela Técnica do Íon de Retenção

Como a finalidade deste trabalho não era procurar o melhor método de separação das terras raras, não houve preocupação nesse sentido; procurou-se somente adaptar um método já estudado por outros pesquisadores, para as condições exigidas para a análise.

Adotou-se o método da troca iônica, com íon de retenção, face à experiência acumulada por Spedding e colaboradores<sup>(24)</sup> bem como por Krumholz e colaboradores<sup>(25)</sup>, nesse campo.



Esta técnica consiste essencialmente em modificar o comportamento dos complexos de terras raras com EDTA, cuja grande estabilidade provoca a sua passagem direta por resinas saturadas com íons que formam com EDTA complexos de constantes de estabilidade menores. As colunas, usadas até então com resina na forma zrnônio, passaram a ser usadas por Spedding et al., com resina na forma ferro-III, cuja constante de estabilidade com EDTA é  $10^{25}$  bem maior que a dos complexos de terras raras que variam de  $10^{13.06}$  para lutécio a  $10^{14.72}$  (Apêndice II), para lantânio. O eluente, passando pela coluna que deve conter no topo a resina saturada com a mistura de terras raras, forma os complexos correspondentes aqueles elementos de maior constante de estabilidade; esses íons complexados, alcançando a fase resina-ferro, são reabsorvidos, porque há uma troca do ferro pelo lantanídeo que estava complexado. As várias faixas de terras-raras, evidentemente, operam entre si da mesma forma; isto é, quando um complexo mais fraco entra em contato com um cátion com o qual se complexa mais fortemente, ocorre uma troca. Como resultado dessas trocas sucessivas, formam-se zonas onde a pureza individual de cada terra é aproximadamente 100% e existem zonas intermediárias em que dois elementos adjacentes estão misturados.

Em virtude da baixa solubilidade do hidróxido de ferro, Spedding substituiu esse elemento pelo cobre, também com ótimos resultados e sem o inconveniente da possibilidade de obstrução da coluna pela formação de precipitado. O complexo de cobre com EDTA tem uma constante de estabilidade um pouco inferior à do lutécio, mas, na eluição, é preciso considerar as relativas afinidades com a resina. Sendo o lutécio um íon trivalente e o cobre bivalente, o primeiro é mais fortemente ligado à resina que o segundo o que provoca o aparecimento de cobre no eluído antes que o próprio lutécio. A competição dos dois efeitos, afinidade pela resina e estabilidade dos complexos, entra em jogo quanto à ordem de eluição dos vários elementos.

A princípio, tentou-se aplicar, no presente trabalho, o cobre como íon de retenção e, como os experimentos de Spedding foram conduzidos em escala de produção propriamente dita, procuraram-se as melhores condições de coluna, concentração e pH do eluente para uma separação em escala analítica. Os resultados com o cobre não foram satisfatórios como consequência, provavelmente, da alta concentração do eluente usado (5 gramas de EDTA – por litro, pH 8,5), em relação à baixa concentração de cada impureza. Por outro lado, não se podia diminuir muito a concentração do eluente, porque o tempo gasto na separação das impurezas seria exagerado, considerando a meia-vida relativamente curta de alguns traçadores. Por este motivo, tentou-se substituir o cobre pelo zinco, já usado por Krumholz et al.<sup>(25)</sup> em escala industrial, com resultados plenamente satisfatórios conforme se verá.

## II – Modificações Introduzidas no Método

As primeiras provas, feitas com eluente da mesma concentração e pH que havia sido usado para cobre, não foram satisfatórias para a separação de lutécio, itérbio e túlio. Uma tentativa para contornar o problema seria diminuir a concentração do eluente, como no caso do cobre, com o mesmo inconveniente já mencionado de tornar muito longo o tempo para as separações.

A idéia de aplicar um gradiente de concentração e de pH pareceu ser conveniente para separar os três elementos mais pesados, e, em vista dos resultados já obtidos por vários pesquisadores, com o uso dessa técnica Nervik<sup>(30)</sup> aplicou gradiente de pH na eluição de terras raras com ácido láctico e também Falcoff e May<sup>(31)</sup> usaram essa técnica aplicada à eluição dos lantanídeos por meio de ácido  $\alpha$ -hidróxi-isobutírico; Zeligman<sup>(32)</sup> para separar terras raras, obtidas por fissão do urânio, usou ácido  $\alpha$ -hidróxi-isobutírico, aplicando gradiente de concentração, com bons resultados. Deve-se notar portanto que, nos trabalhos mencionados era usado ou gradiente de pH ou gradiente de concentração do eluente.

Essa técnica, de aumentar de modo contínuo a concentração do eluente, foi desenvolvida por Tiselius e colaboradores na Suécia conforme está mencionado no trabalho de May e Falcoff<sup>(31)</sup>; também Williams e colaboradores<sup>(33-36)</sup> publicaram, na Inglaterra, vários trabalhos sobre o uso de gradiente de

concentração dos eluentes, constatando sua utilidade na resolução de vários problemas, entre os quais a separação de elementos de um mesmo grupo químico. Por meio desse processo, há, no início, um deslocamento fraco que vai separar os íons menos fortemente retidos e termina com um eluente suficientemente forte para retirar as substâncias mais fortemente adsorvidas. Uma vantagem dessa técnica cromatográfica é que as faixas, correspondentes aos últimos elementos eluídos, têm larguras da mesma ordem de grandeza que as primeiras. Numa eluição cromatográfica convencional, as larguras das faixas aumentam com a intensidade de retenção do elemento e muitas vezes traços de substâncias altamente adsorvidas escapam completamente à detecção por causa da largura excessiva da respectiva faixa.

Os processos que usam gradiente de concentração de eluentes se baseiam essencialmente em duas concentrações: a (mais fraca) e b (mais forte) de um mesmo eluente, colocado em dois frascos A e B unidos por um capilar. No frasco A, um agitador se incumba da homogeneização contínua da solução. No começo da separação, o eluente que entra na coluna é de concentração a; à medida que a eluição prossegue, o eluente se enriquece com o que está contido em B. Detalhes serão mostrados no Capítulo IV.

Para a separação das impurezas do ítrio, foram feitas inicialmente provas com concentrações variando de 3 a 7 gramas por litro, de EDTA, e pH 8,5, sem melhora sensível na separação de lutécio, itérbio e túlio. Em vista da concentração inicial ser baixa, havia possibilidade de diminuir o pH do eluente, sem provocar a precipitação do ácido etilenodiaminotetraacético. Foram então feitas algumas determinações do coeficiente de distribuição (Kd) de alguns lantanídeos entre a resina na forma zinco e uma solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio de concentração e pH conhecidos, usando-se traçadores radioativos para facilitar o trabalho. Em vista dos resultados, que serão apresentados no Capítulo IV, adotou-se um gradiente de concentração e de pH simultâneos, com variação de pH de 6,0 a 8,5 e também de 5,0 a 8,5.

Mesmo com essa técnica, não foi possível obter lutécio puro; as primeiras frações do eluído apareceram ricas em lutécio e, à medida que a concentração deste diminuía, aumentava a concentração do itérbio, obtendo-se algumas frações puras deste elemento. As separações de túlio, érbio e holmio foram satisfatórias para a finalidade do trabalho. Não foram usados traçadores de disprósio e térbio; o disprósio é um elemento que não dá, por irradiação com nêutrons térmicos, nenhum radioisótopo de meia-vida longa para ser usado como traçador mas, em compensação é fácil de ser determinado em ítrio por análise por ativação direta, conforme será visto. Não foi usado traçador de térbio porque não havia disponibilidade de sais deste elemento, na época do trabalho. Entretanto, pelas separações obtidas, foi fácil concluir que tanto o térbio como o disprósio não seriam separados por esse método, porque a eluição do holmio coincidiu com o fim da eluição do zinco e a seguir foram eluídos todos os outros elementos, do gadolínio ao lantânio, misturados com o ítrio da matriz.

Neste ponto do trabalho, havia dois caminhos a seguir: procurar outro método de separação ou trabalhar com duas colunas, uma para as terras pesadas e outra para as terras leves. Como metade do trabalho já estava resolvida, foi escolhida a segunda alternativa e, para isso, foi preciso escolher um íon de retenção que fosse eficiente para separar as sete terras mais leves, do lantânio ao gadolínio. Observando os valores das constantes de estabilidade dos complexos de vários íons com EDTA, achou-se que o manganês seria o mais conveniente e foi tentado um procedimento análogo ao da separação das terras pesadas, mesma variação de pH e concentração do eluente.

Em nenhuma prova feita foi possível obter gadolínio puro; este elemento era eluído com as terras pesadas do ítrio, logo nas primeiras frações. Mesmo a separação do európio e samário, nem sempre foi tão satisfatória como a do neodímio, praseodímio, cério e lantânio, mas, apesar disso, foi possível a obtenção de resultados para esses seis elementos.

Em todas as provas foi usada resina Dowex 50-X4, 100-200 Mesh. Experimentos feitos, nas mesmas condições, com resina Dowex 50-X8, de mesma granulometria, não melhoraram os resultados quanto à separação das terras raras e só trouxeram o inconveniente de prolongar o tempo da eluição.

Foram feitas duas séries de análises em que se usou, como amostra, 200 miligramas de óxido de ítrio de pureza 99,9%. Na primeira série foi adicionado um miligrama de cada lantanídeo e, na segunda série, 100 microgramas de cada. Uma terceira análise foi feita com o mesmo óxido de ítrio, sem adição de impurezas, por terem sido encontradas discordâncias entre adicionado e achado, para alguns resultados da segunda série de análises com adição.

Os detalhes e resultados do procedimento analítico serão apresentados no Capítulo IV, onde será incluído também o método instrumental de determinação de disprósio em óxido de ítrio, por análise por ativação, se bem que fuja um pouco ao tema principal do presente trabalho que é a associação dos dois métodos, isto é, ativação e diluição isotópica; será incluído para mostrar a eficiência e simplicidade da análise por ativação, na resolução de certos problemas.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo foi dividido em duas partes, porque a técnica adotada, na segunda parte, decorre dos resultados obtidos na primeira.

Na primeira parte, são apresentados os resultados obtidos para a variação do coeficiente de distribuição com o pH, para vários lantanídeos, entre a resina e o etilenodiaminotetraacetato de amônio.

Na segunda parte, descreve-se a aplicação do gradiente de pH e de concentração do eluente, em vista dos resultados obtidos no item anterior. Apresentaram-se também o método e os resultados obtidos em análises de ítrio a que se adicionaram, previamente, massas conhecidas de lantanídeos. O mesmo óxido de ítrio foi também analisado, sem adição de lantanídeos, para investigar a discordância observada, em algumas determinações, onde a massa achada não coincidiu com a massa adicionada.

A determinação instrumental de disprósio em óxido de ítrio foi incluída na segunda parte deste Capítulo, como uma complementação deste trabalho.

Em todas as provas foi usado óxido de ítrio de pureza 99,9%. A pureza dos óxidos de lantanídeos variava de 98 a 99,9%. A resina usada, em todas as determinações, foi a Dowex 50-X4, de granulometria 100-200 Mesh.

Os demais reagentes foram todos de grau analítico, procedentes de firmas tradicionais nesse comércio (Baker, Merck, Carlo Erba).

#### **I – Verificação da Influência do pH, no Coeficiente de Distribuição (Kd) de Alguns Lantanídeos, Entre a Resina (na Forma Cobre ou Zinco) e uma Solução de Etilenodiaminotetraacetato de Amônio**

##### **Reagentes**

- a) – Solução De Etilenodiaminotetraacetato de Amônio – Foi preparada colocando 5 gramas de EDTA em 100 mililitros de água, à qual se adicionou hidróxido de amônio até dissolução completa do ácido. A solução foi transferida para um balão volumétrico de um litro e completado o volume com água e hidróxido de amônio, até obter pH 7.

- b) — **Solução de Ítrio, Complexado com EDTA** — 500 miligramas de óxido de ítrio foram dissolvidos em 20 mililitros de ácido clorídrico 1:5, a quente, e a solução foi evaporada em banho-maria até a secura. O resíduo foi retomado na solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio e levado a 500 mililitros com essa solução e gotas de hidróxido de amônio até pH 7.
- c) — **Soluções de Lantanídeos** — Estas soluções foram preparadas por dissolução de 10 a 50 miligramas de óxidos de lantanídeos em 5 mililitros de ácido clorídrico 1:5 e a solução foi levada à secura em banho-maria. Os resíduos foram dissolvidos com a solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio e os volumes levados a 10 mililitros.
- d) — **Soluções de Traçadores** — Para preparar os traçadores, 100 microlitros de cada solução de lantanídeo foram colocados em papéis de filtro Whatman nº 40 (aproximadamente 1 centímetro de diâmetro) e evaporados. A secagem dos papéis foi feita por meio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos e, depois de secos, os papéis foram dobrados e colocados em envelopes de polietileno e fechados com maçarico a ar quente. Esses envelopes, contendo de 100 a 500 microgramas de cada lantanídeo (como óxido) foram submetidos a irradiações, num fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup> seg, durante períodos de 5 a 30 minutos. Essas variações de massa e de tempo são características das características nucleares do lantanídeo usado como traçador, em cada experiência. Depois da irradiação, o papel com o traçador foi tratado com 10 mililitros de solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio, filtrado para um balão de 100 mililitros e lavado com essa mesma solução até completar o volume. A atividade total de cada solução foi de 10.000 a 20000 impulsos por minuto por mililitro, medida num espectrômetro de raios gama monocanal (Nuclear Chicago — Modelo 1810 com cristal de cintilação, tipo poço de NaI-Tl de 2 x 1,75 polegadas).
- e) — **Resina Condicionada na Forma Cobre ou Zinco** — Depois do tratamento prévio, necessário para o uso de resinas novas, fez-se passar solução de cloreto de zinco a 20% sobre 200 mililitros de resina cotocada em coluna de vidro de 40 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro. Para garantir uma boa saturação da resina, o volume da solução de cloreto de zinco usado foi cerca de quatro vezes o volume teórico necessário para transformar a resina na forma zinco. O mesmo critério foi adotado para obtenção de resina na forma cobre, usando-se, para esse fim, uma solução de nitrato de cobre a 20%.

Parte da resina-zinco e resina-cobre foi secada em estufa a 80°C, durante cerca de 16 horas, para ser usada nas provas que seguem.

#### Método

Em cada determinação foram usados 10 mililitros da solução de ítrio, 10 mililitros da solução de traçador e o volume foi levado a 30 mililitros com solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio e hidróxido de amônio ou ácido clorídrico para obter o pH desejado. A essa solução, colocada em frascos erlenmeyers de 100 mililitros, foram adicionadas 500 miligramas da resina seca e mantida agitação durante 30 minutos. Esse tempo de agitação foi escolhido, após terem sido feitas provas com 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de agitação. Foi observado que a variação no resultado, usando agitação durante 20 e 30 minutos, era desprezível, mas preferiu-se adotar um tempo de 30 minutos, para garantir o equilíbrio. As medidas foram feitas todas à temperatura ambiente.

Para determinação do Kd, a resina foi filtrada e pipetados 2 mililitros de solução, para um tubo de contagem. Em seguida, a resina foi lavada com água e transferida para um tubo de contagem. O coeficiente de distribuição definido como:

$$Kd = \frac{\text{massa de lantanídeo/grama de resina}}{\text{massa de lantanídeo/mililitro da solução}}$$

foi obtido por contagens da resina e de dois mililitros da solução.

$$K_d = \frac{\text{Atividade na resina (por g)}}{\text{Atividade do filtrado (por ml)}}$$

Os resultados para a resina na forma cobre, apresentados na Tabela IV-1, têm mais um sentido comparativo, para mostrar a diferença de comportamento das resinas nas duas formas, cobre e zinco, nas mesmas condições experimentais. Foram apresentados resultados só para itérbio, túlio e érbio no caso da resina-cobre porque, nos seguintes, o erro cometido na determinação era muito grande, em consequência da baixa atividade da solução, depois do equilíbrio. Para a diminuição do erro, seria necessário aumentar muito o tempo de contagem, tanto da solução como da irradiação de fundo ("background"), o que não se justificava, em vista da finalidade, apenas de orientação, dessas determinações.

Tabela IV-1

Varição do  $K_d$  de Alguns Lantanídeos, Entre Resina na Forma Cobre e Zinco e Solução de Etilenodiaminotetraacetato de Amônio, em Função do pH da Solução

TERRAS RARAS	R <sup>2</sup> Cu	R <sup>2</sup> Zn			
	pH 6,0	pH 6,0	pH 6,5	pH 7,5	pH 8,5
Yb	337 ± 6 <sup>(*)</sup>	3,55 ± 0,03	3,22 ± 0,03	2,68 ± 0,03	2,11 ± 0,04
Tm	1581 ± 82	7,01 ± 0,10	5,80 ± 0,11	4,15 ± 0,06	2,40 ± 0,04
Er	2533 ± 262	22,4 ± 0,2	16,57 ± 0,08	9,96 ± 0,04	5,96 ± 0,06
Ho		37,9 ± 0,4	17,97 ± 0,36	12,50 ± 0,09	7,12 ± 0,04
Dy		61,2 ± 1,5	54,24 ± 0,38	40,75 ± 0,29	23,62 ± 0,26
Gd		332 ± 8	181 ± 5	154 ± 4	128 ± 3

(\*) Desvio padrão das contagens.

Todos os resultados foram obtidos à temperatura ambiente pois que a finalidade dessas determinações foi, conforme dito, puramente orientativa, para decidir sobre a necessidade de se adotar uma técnica de gradiente de pH, na separação das terras raras.

Observa-se na Tabela IV-1, que os resultados obtidos para o  $K_d$  em pH 8,5 não favorecem uma boa separação principalmente para itérbio e túlio. A separação é favorecida à medida que se abaixa o pH. Em compensação, uma continuação de eluição com pH 6,0 prolongaria demais o tempo gasto na separação, como se pode ver pelos valores altos do  $K_d$  obtidos para o holmio e érbio, além de exigir o uso de baixa concentração do eluente para evitar precipitação do EDTA, o que contribuiria para aumentar ainda mais o tempo de eluição.

Em vista desses resultados, optou-se pela conveniência da técnica do gradiente de pH e de concentração conforme será apresentado a seguir.

## II – Análise de Óxido de Ítrio

Foram feitas duas séries de provas para testar a exatidão do método, adicionando massas conhecidas de lantanídeos à amostra de óxido de ítrio. A série A foi feita por adição de

1 miligrama e a série B por adição de 0,1 miligrama de cada lantanídeo a 200 miligramas de óxido de ítrio.

A análise propriamente dita do óxido de ítrio foi feita com 200 miligramas de amostra, sem adição de lantanídeos.

## II.1 – Determinação de Lantanídeos Previamente Adicionados

### Reagentes

- a) – **Solução da Amostra de Óxido de Ítrio** – Na preparação dessa solução foram usadas 2,5 gramas de óxido de ítrio. A dissolução foi feita com 50 mililitros de ácido clorídrico 1:5, a quente, e a solução foi levada à secura, em banho-maria. O cloreto de ítrio, assim obtido, foi dissolvido em água, transferido para um balão volumétrico de 250 mililitros e o volume foi completado com água.

Em todas as provas com adição de lantanídeos e análise propriamente dita foram usadas alíquotas desta solução.

- b) – **Soluções de Etilenodiaminotetraacetato de Amônio** – Foram preparadas quatro soluções como em (1 a): a primeira com concentração de 3 gramas de EDTA por litro e pH 6,0 e a segunda com concentração de 7 gramas por litro de EDTA e pH 8,5, para serem usadas na série A. Para a série B e análise do ítrio foram usadas soluções de 1 grama de EDTA por litro e pH 5,0 e de 10 gramas de EDTA por litro e pH 8,5.
- c) – **Resinas** – Além da resina na forma zinco, preparada conforme indicado em (1c), foram usadas resinas condicionadas na forma amônio e na forma manganês. A resina na forma amônio foi obtida por percolação de excesso de solução de cloreto de amônio a 20% e a resina na forma manganês, por percolação de solução de cloreto de manganês, também a 20%.

As resinas, depois de lavadas com água, foram estocadas úmidas.

- d) – **Soluções “Estoque” de Lantanídeos** – Para facilitar a preparação de soluções diluídas, de várias concentrações, foram preparadas soluções dos doze lantanídeos, usados neste trabalho, a partir da dissolução dos respectivos óxidos, com ácido clorídrico 1:5, a quente. As soluções foram levadas à secura em banho-maria e os cloretos resultantes foram dissolvidos com água e levados a volumes de 50 mililitros. A concentração dessas soluções foi de 10 miligramas por mililitro, de cada elemento, levando-se em conta, na preparação, a pureza dos respectivos óxidos.
- e) – **Solução de Mistura de Lantanídeos para as Provas com Adição** – Esta solução foi preparada misturando 0,5 mililitros de cada uma das anteriores, num balão volumétrico de 50 mililitros, completando o volume com água. Sua concentração era portanto de 0,1 miligramas de cada lantanídeo por mililitro.
- f) – **Preparação de Traçadores** – Prepararam-se duas soluções de mistura de lantanídeos, em concentrações diferentes, a partir das soluções estoque (11d). Foram usados volumes convenientes dessas soluções, misturados e diluídos para volumes de 50 mililitros. Dessas novas soluções foram pipetados 100 microlitros, evaporados em papel de filtro circulares com cerca de um centímetro de diâmetro, e secados com lâmpada de raios infravermelhos. Esses papéis foram colocados em envelopes de plástico que, depois, foram fechados com maçarico a ar quente. Para a série A, a irradiação dos traçadores foi

de 8 horas em fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg. Para a série B e análise, a irradiação foi feita durante três períodos de oito horas em dias consecutivos, num fluxo de nêutrons igual ao anterior<sup>(\*)</sup>. As massas dos traçadores usados constam da Tabela (IV-2)

Tabela IV-2

Massas dos Traçadores e dos Padrões Usados nas Provas com Adição (Séries A e B) e na Análise

	SÉRIE A		SÉRIE B e ANÁLISE	
	TRAÇADOR ( $\mu$ g)	PADRÃO ( $\mu$ g)	TRAÇADOR ( $\mu$ g)	PADRÃO ( $\mu$ g)
LUTÉCIO	20	5	2	1
ITÉRBIO	30	5	6	2
TÚLIO	100	10	30	10
ÉRBIO	100	10	100	10
HOLMIO	20	5	5	2
GADOLÍNIO	100	10	100	10
SAMÁRIO	20	2	10	1
NEODÍMIO	100	10	20	2
PRASEODÍMIO	100	10	50	10
CÉRIO	100	10	20	2
LANTÂNIO	50	5	25	2
EURÓPIO	30	10	30	10

g) – **Preparação dos Padrões** – As soluções para a preparação dos padrões, tanto da análise por ativação como para acompanhar os traçadores, também foram obtidas por diluição das soluções estoque (II-d). As soluções foram preparadas numa concentração tal que a massa conveniente para o padrão fosse obtida por evaporação de 10 microlitros. Os onze padrões que acompanharam os traçadores também foram preparados por evaporação em papel de filtro, de modo análogo ao já descrito. As massas dos padrões que acompanharam os traçadores, na irradiação, também constam da Tabela (IV-2). Simultaneamente foram irradiados dois conjuntos iguais de traçadores (um para determinação de terras leves e outro para a determinação de terras pesadas) e os onze padrões respectivos. Os treze envelopes de plástico foram envolvidos individualmente com papel fino de alumínio e condicionados num mesmo dispositivo de irradiação.

#### Aparêlhos

a) – **Contagens** – Para as contagens das frações eluidas foi usado um espectrômetro de raios gama, monocal, Nuclear Chicago 1810, acoplado a um cristal de cintilação NaI(Tl) tipo "poço", de 2 x 1,75 polegadas; nos outros casos foi usado um analisador de 400 canais, "TMC" Modelo 406-2, acoplado a um sistema de detecção análogo ao anterior.

(\*) Para európio usou-se uma solução mantida em estoque, na Divisão Radioquímica, de európio-152-154 (12,5 anos e 16 anos de meia-vida, respectivamente)

- b) – **Colunas** – Para adsorção das terras na resina na forma amônio, usaram-se colunas de 6 milímetros de diâmetro, contendo resinas até uma altura de aproximadamente 12 centímetros. Duas colunas desse tipo foram usadas simultaneamente, para receber as duas amostras, uma para a determinação das terras leves outra para determinação das terras pesadas.

As colunas para a separação das terras tinham 8 milímetros de diâmetro e 50 centímetros de comprimento, uma para a resina na forma zinco e outra para a resina na forma manganês. Cada coluna recebeu a respectiva resina até uma altura de 40 centímetros e sobre esta foi transferida a resina contendo o ítrio, lantanídeos e respectivos traçadores.

- c) – **Sistema Usado para Eluição com Gradiente de Concentração e de pH** – Para a obtenção do gradiente de concentração e de pH foi montado sistema conforme o representado na Figura IV 1, página 21.

O aparelho é semelhante ao usado por Falcoff e May<sup>(31)</sup>, com a diferença que esses autores só trabalharam com os balões B e C, isto é, à medida que um volume de C era usado na eluição, o correspondente à metade desse volume passava de B para C, para manter os níveis iguais; consequentemente, os níveis nos dois balões, pouco a pouco, diminuíam.

No caso do aparelho da Figura IV 1 a compensação do volume que sai de C é feita por igual volume que sai de B para C e também de A para B; assim, o único nível que se altera é o do balão A. Com esse sistema, a variação do pH e da concentração é mais rápida e não há alteração na velocidade da eluição, porque a diferença entre o nível da solução em C e a parte inferior da coluna é constante. Quando o balão A está quase esgotado, mais solução pode ser facilmente recolocada, fechando o orifício F e destampando o balão A.

#### Método

O papel de filtro, contendo os traçadores radioativos, foi colocado num copo de 50 mililitros, atacado com 2 a 3 mililitros de ácido clorídrico concentrado e levado à secar em banho-maria. Ao resíduo foram adicionados 20 mililitros da solução I<sub>A</sub> (200 miligramas de óxido de ítrio), 10 mililitros (1 miligrama de cada lantanídeo) ou 1 mililitro (0,1 miligrama de cada lantanídeo) da solução I<sub>C</sub> e 6 mililitros de európio-152-154. A solução assim obtida, que tinha pH entre 4,5 a 5,0, foi aquecida durante alguns minutos com agitação, filtrada e percolada pela resina na forma amônio, contida na coluna menor. Essa resina, depois de saturada pelo ítrio e terras raras, foi lavada com água e passada para o topo da coluna maior que já devia conter a resina na forma zinco ou manganês. A parte da coluna (2 a 3 centímetros) foi completada com solução do balão C. Adaptou-se então, à parte superior da coluna, o tubo de latex que sai do balão C; este tubo deve estar cheio com a solução de menor concentração (do balão C).

Nas provas feitas com adição de 1 miligrama de cada lantanídeo, os eluentes usados tinham concentração de 3 e 7 gramas por litro de EDTA a pH 6,0 e 8,5, respectivamente. Foram usados 400 mililitros de eluente de menor concentração. Nas provas com adição de 100 microgramas de cada lantanídeo e também nas análises de ítrio, sem adição, foram usados eluentes com 1 e 10 gramas por litro de EDTA e pH 5,0 e 8,5, respectivamente. A velocidade da eluição, para todas as provas, foi de 14 a 16 mililitros por hora, sendo recolhidas frações de aproximadamente 2,5 mililitros de 10 em 10 minutos.

As Figuras IV 2 e IV 3, página 22, mostram os resultados das separações obtidas com os eluentes usados para o caso de adição de 1 miligrama de cada lantanídeo.

Nas eluições feitas, tanto para a Série B como para a análise de ítrio, foi mantido o eluente mais fraco durante as 6 primeiras horas, completado o volume do balão C para 400 mililitros e iniciada



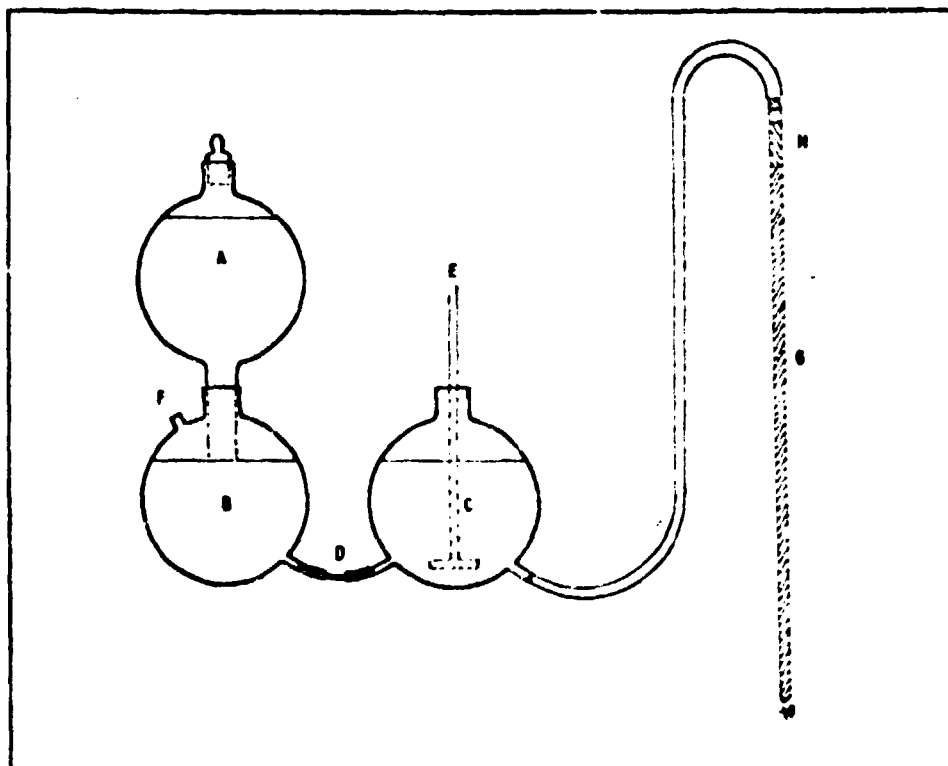


Figura 4.1 – Sistema usado para eluição com gradiente de concentração e de pH

- A e B – Balões de 500 mililitros com eluente de concentração e pH mais elevados
- C – Balão de 500 mililitros com eluente de concentração e pH menores
- D – Capilar
- E – Agitador
- F – Orifício para entrada de ar
- G – Resina na forma zinco ou manganés
- H – Resina saturada com terras raras

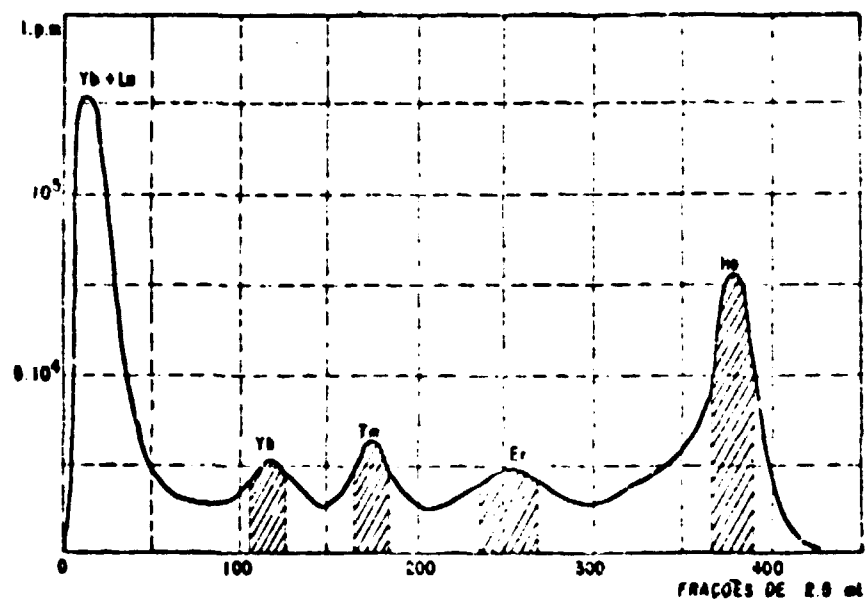


Figura 4.2 – Eluição de terras raras com EDTA–Amônio, de resina Dowex X-4 na forma zinco

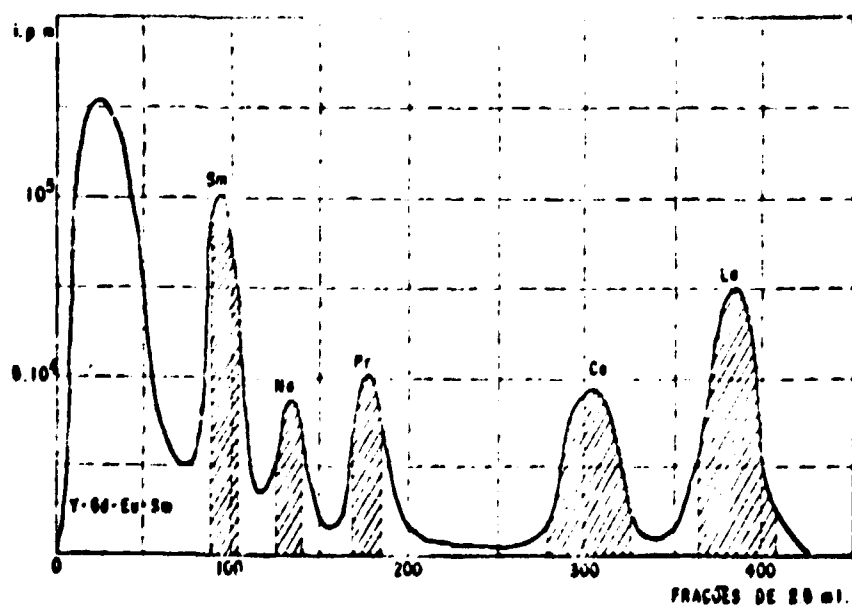


Figura 4.3 – Eluição de terras raras com EDTA–Amônio, de resina Dowex X-4 na forma manganês

então a mistura com o eluente mais concentrado. Não são apresentadas aqui as figuras que representam as separações obtidas nessas eluições, porque são semelhantes às primeiras, com pequenas alterações. Nessas eluições, não foi obtida nenhuma fração com itérbio puro.

À medida que se obtinham as frações eluídas, recolhidas em tubos apropriados de polietileno, eram feitas as medidas da atividade total num espectrômetro de raios gama monocanal, para controlar a sequência da eluição. As frações, em que se notava um aumento de atividade, eram levadas para o analisador multicanal para a observação do espectro. Dessas, eram separadas as frações cujo espectro era característico de um elemento puro. Em vez de serem agrupadas num só conjunto, essas frações puras foram separadas quando a atividade era suficientemente alta, em dois ou três grupos o que permitiu, quase sempre, obter, numa só eluição, mais que um resultado para cada elemento. Cada grupo foi transferido para um copo de 100 mililitros e a solução foi levada à secura em banho-maria. O resíduo foi tratado com 3 mililitros de ácido sulfúrico e ácido nítrico suficiente para destruir a substância orgânica por aquecimento. A seguir foram adicionados 10 mililitros de água, 2 miligramas de ferro (solução de cloreto férrico, com 2 miligramas de ferro por mililitro) e hidróxido de amônio concentrado até precipitação do hidróxido de ferro. O precipitado foi filtrado, lavado com água e redissolvido com 10 mililitros de ácido clorídrico 1:5, quente. O papel foi lavado com três porções de 5 mililitros de água e na solução foi reprecipitado o hidróxido de ferro por adição de hidróxido de amônio. Esse precipitado foi filtrado num papel de filtro Whatman nº 40 de 3 centímetros de diâmetro, lavado com água e secado com lâmpada de raios infravermelhos; em seguida foi dobrado, colocado em envelope de polietileno, passado para um tubo de contagem e sua atividade foi comparada com a do respectivo padrão que acompanhou a irradiação dos traçadores. Essa comparação permitiu o cálculo do rendimento  $\eta$  (Fórmula II-3). O rendimento em todas as separações variou de 5 - 15%, porque parte do elemento ficava misturado, na eluição, com os elementos adjacentes, e também porque o conjunto das frações que continham o lantanídeo puro foi separado em grupos para fazer várias análises.

Assim foram obtidas todas as amostras para serem submetidas à análise por ativação para a determinação da massa  $\mu$ . Para isso, foram preparados os padrões para a irradiação com a mesma técnica já descrita para os padrões anteriores. As massas dos padrões usados na análise por ativação constam da Tabela IV-3.

Tabela IV-3

Massas dos Padrões Usados na Análise por Ativação

	Série A ( $\mu\text{g}$ )	Série B e Análise ( $\mu\text{g}$ )
Lu	10	10
Yb	10	10
Tm	100	10
Er	100	10
Ho	10	2
Eu	1	1
Sm	20	1
Nd	100	10
Pr	100	10
Ce	100	10
La	50	25

Quase todos os elementos puderam ser analisados facilmente por comparação da atividade com a atividade do padrão, aplicando a Fórmula (II,18). A não ser o lutécio, cuja separação do itérbio não foi conseguida e também o európio, cuja determinação foi feita em presença de samário, todos os outros lantanídeos foram obtidos puros o que permitiu a comparação direta dos espectros de energia gama da amostra e do padrão.

A determinação do európio em presença de samário foi possível porque o európio-152m tem um espectro de energias gama em que o pico de 963 Kev é bem pronunciado, enquanto que o samário-153 só apresenta picos em energias baixas.

Os resultados obtidos para as Séries A e B são apresentados na Tabela IV-4. Não estão incluídos o lutécio e o itérbio, nessa Tabela, porque o lutécio não foi obtido puro em nenhuma fração e a técnica para a sua determinação exige uma explicação adicional.

Para o caso do lutécio, a determinação foi possível por subtração do espectro do itérbio. O analisador de 400 canais, usado nessas determinações, permite tais observações, usando 200 canais para a contagem da amostra composta e outros 200 para a contagem de um padrão de massa conhecida do radioisótopo cujo espectro se quer subtrair do primeiro. Esta subtração é quantitativa, isto é, é possível conhecer o múltiplo ou submúltiplo do padrão subtraído; desse modo, além de se obter um espectro puro do lutécio para poder ser comparado posteriormente com o respectivo padrão, pode-se inclusive determinar o itérbio pelo aspecto quantitativo da subtração.

As Figuras IV-4, IV-5 e IV-6, página 25, apresentam os espectros puros de lutécio-177m, do itérbio-169-175 e também da mistura desses radioisótopos.

Conforme pode ser visto nessas figuras, na subtração pode ser usado tanto o lutécio, tomando como orientação o pico de 208 KeV ou pode ser usado o itérbio por intermédio do pico de 396 KeV, porque essas energia são bem características dos espectros em questão. Os resultados para lutécio e itérbio constam da Tabela IV-5.

## II.2 – Determinação de Lantanídeos Originariamente Presentes no Óxido de Ítrio

Os resultados das análises do óxido de ítrio, sem adição de lantanídeos, são apresentados na Tabela IV-6.

Conforme pode ser observado na Tabela IV-4, alguns resultados apresentaram discordância entre "adicionado" e "achado". Por esse motivo, a análise do óxido de ítrio foi feita só para esses elementos, visto que o método apresentado, neste trabalho, ainda não foi estudado para detectar, com precisão razoável, impurezas presentes em porcentagens menores que centésimos de por cento.

## II.3 – Determinação de Disprósio<sup>(\*)</sup>

Conforme dito anteriormente, o disprósio não dá nenhum radioisótopo, por irradiação com nêutrons térmicos, que possa ser usado como traçador, no método da diluição isotópica, em virtude da meia-vida ser muito curta. Entretanto, as características nucleares do disprósio-164 (ver Apêndice I), e o fato de dar origem a um radioisótopo com meia-vida bem curta, em relação à do ítrio-90 (64,5 horas de meia-vida), favorecem extraordinariamente a detecção do disprósio, mesmo usando massas bem pequenas de amostra.

(\*) A primeira determinação de disprósio em ítrio, jamais efetuada, por ativação, o foi por Hevesy e Levi, em 1936 que, com aparelhamento rudimentar e pequenas fontes de nêutrons, puderam analisar cerca de 1% em ítrio (ver F Szabadvary, History of Analytical Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1966)

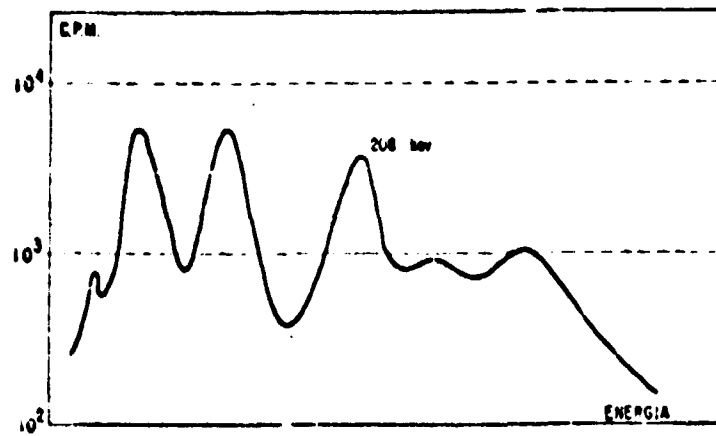


Figura 4.4 – Espectro de raios gama do lutécio-177m

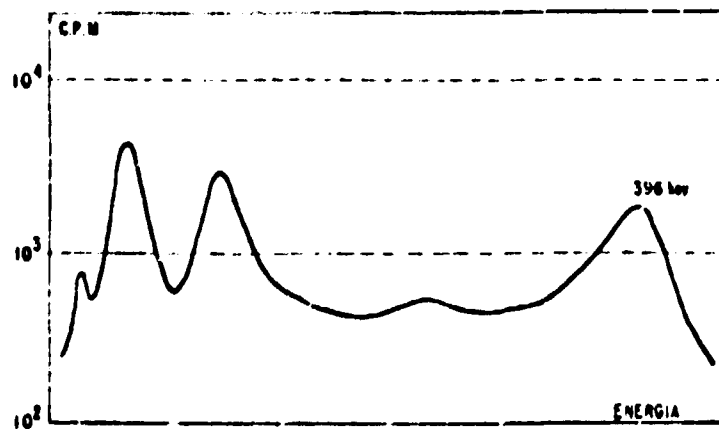


Figura 4.5 – Espectro de raios gama do itrbio-169-175

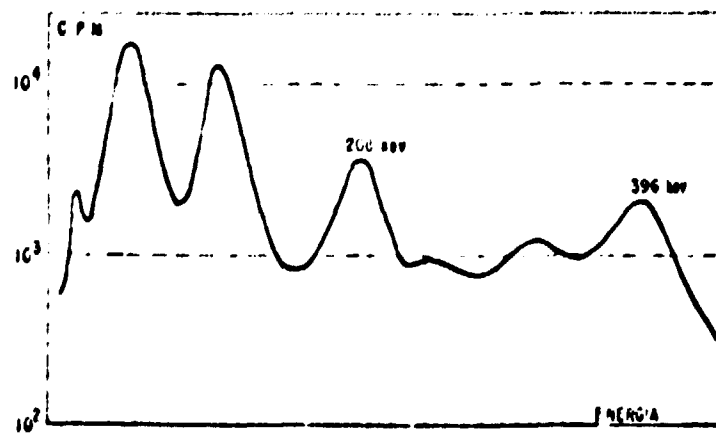


Figura 4.6 – Espectro de raios gama de uma mistura de lutécio-177m e itrbio-169-175

Tabela IV-4

Determinação de Terras Raras em  $Y_2O_3$  (99,9%), ao qual Foram Adicionadas Massas Conhecidas de Lantanídeos

	ADICIONADO %	ACHADO %	ADICIONADO %	ACHADO %
Tm	0,50	0,47 0,57 0,49 <u>0,51 ± 0,05</u> (*)	0,050	0,057 0,051 <u>0,054 ± 0,004</u>
Er	0,50	0,53 0,45 0,47 <u>0,48 ± 0,04</u>	0,050	0,056 0,049 <u>0,052 ± 0,005</u>
Ho	0,50	0,56 0,54 0,51 0,52 <u>0,53 ± 0,02</u>	0,050	0,044 0,049 <u>0,046 ± 0,004</u>
Eu	0,50	—	0,050	0,051 0,051 <u>0,051</u>
Sm	0,50	0,54 0,49 <u>0,51 ± 0,04</u>	0,050	0,090 0,099 <u>0,094 ± 0,006</u>
Nd	0,50	0,61 0,56 <u>0,58 ± 0,04</u>	0,050	0,113
Pr	0,50	0,41	0,050	0,056 0,046 <u>0,051 ± 0,007</u>
Ce	0,50	0,54 0,51 0,49 0,49 0,50 <u>0,51 ± 0,02</u>	0,050	0,045 0,045 <u>0,045</u>
La	0,50	0,44 0,49 0,43 <u>0,46 ± 0,03</u>	0,050	0,047

(\*) Desvios padrões.

**Tabela IV-5**  
 Determinações de Lutécio e Itérbio em  $Y_2O_3$  (99,9%), com  
 Adição de Massas Conhecidas desses dois Lantanídeos

Lu		Yb	
ADICIONADO %	ACHADO %	ADICIONADO %	ACHADO %
0,50	0,51	0,50	0,44
	0,49		0,53
	0,59		0,54
	0,52		0,55
	<u>0,52</u>		0,72
	0,53 ± 0,04		0,63
			<u>0,58</u>
			0,57 ± 0,09
0,050	0,055	0,050	0,058
	0,043		0,055
	0,045		0,055
	0,045		0,062
	0,045		0,052
	0,041		0,054
	0,049		0,064
	0,055		0,047
	0,050		0,043
	0,045		0,052
	0,046		0,042
	0,042		0,060
	0,050		0,052
0,048	<u>0,055</u>		
0,047 ± 0,004	0,054 ± 0,007		

**Tabela IV-6**  
 Determinação de Alguns Elementos Originariamente  
 Existentes no Óxido de Ítrio

	ACHADO %
Sm	0,049 <u>0,053</u> 0,051 ± 0,003
Nd	0,064 <u>0,047</u> 0,055 ± 0,011
Pr	0,009 <u>0,004</u> 0,006 ± 0,003
Ce	0,000 0,002
La	0,000 0,001

A técnica é muito simples e, uma vez obtida a curva de calibração do disprósio, para uma certa posição de irradiação, em relação ao carôco do reator, é possível fazer uma série grande de análises diárias, visto que, para cada análise, são suficientes cerca de 30 minutos.

A condição necessária para ser possível esse tipo de análise é que o material, uma vez irradiado, seja levado com bastante rapidez, para o aparelho de contagem, o que se consegue utilizando o transportador pneumático que leva as amostras irradiadas diretamente do núcleo do reator à sala de contagem em cerca de 15 segundos. Deve ser usado um multianalisador que, neste caso, deve funcionar como um multiescalímetro ("multiscaler"), isto é, são feitas contagens totais, em cada canal, durante um período de tempo predeterminado, sucessivamente, em todos os canais.

O aparelho usado nesta determinação foi o analisador TMC de 400 canais, cujas características já foram dadas neste Capítulo.

A série de contagens obtida é registrada e permite levantar um gráfico em papel semi-logarítmico, relacionando tempo e atividade; pela subtração da contagem residual, depois de decaída a atividade do disprósio-165m, obtém-se uma reta que extrapolada para o "tempo zero", indica a atividade do radioisótopo em questão, no momento em que foi interrompida a irradiação.

Essa atividade é proporcional à massa de disprósio presente na amostra. Nessas irradiações, é necessário o uso de monitores de fluxo, conforme foi mencionado no Capítulo II.

A título de ilustração na Figura IV 7, página 29, apresenta-se a curva de decaimento obtida na irradiação de um miligrama de óxido de ítrio que contém cerca de 0,03% de disprósio.

#### Reagentes

- a) – **Solução de Nitrato de Disprósio, Contendo 1 Miligrama de Elemento por mililitro** – Esta solução foi obtida por dissolução do óxido de disprósio em ácido nítrico, evaporação à secura e dissolução do sal em água. A partir desta solução foram preparadas outras, de menor concentração, de tal maneira que 10 microlitros de cada contenham a massa de disprósio necessário para preparar uma série de padrões.
- b) – **Monitores de Fluxo** – Na separação dos monitores foi usada uma solução de cloreto áurico, contendo 10 miligramas de ouro por mililitro.
- c) – **Solução de Nitrato de Ítrio** – Também foi obtida por dissolução de óxido de ítrio em ácido nítrico conforme foi feito para a solução de nitrato de disprósio. A solução foi preparada na concentração de 20 miligramas de óxido de ítrio por mililitro e, a partir desta, foram preparadas outras de menor concentração.

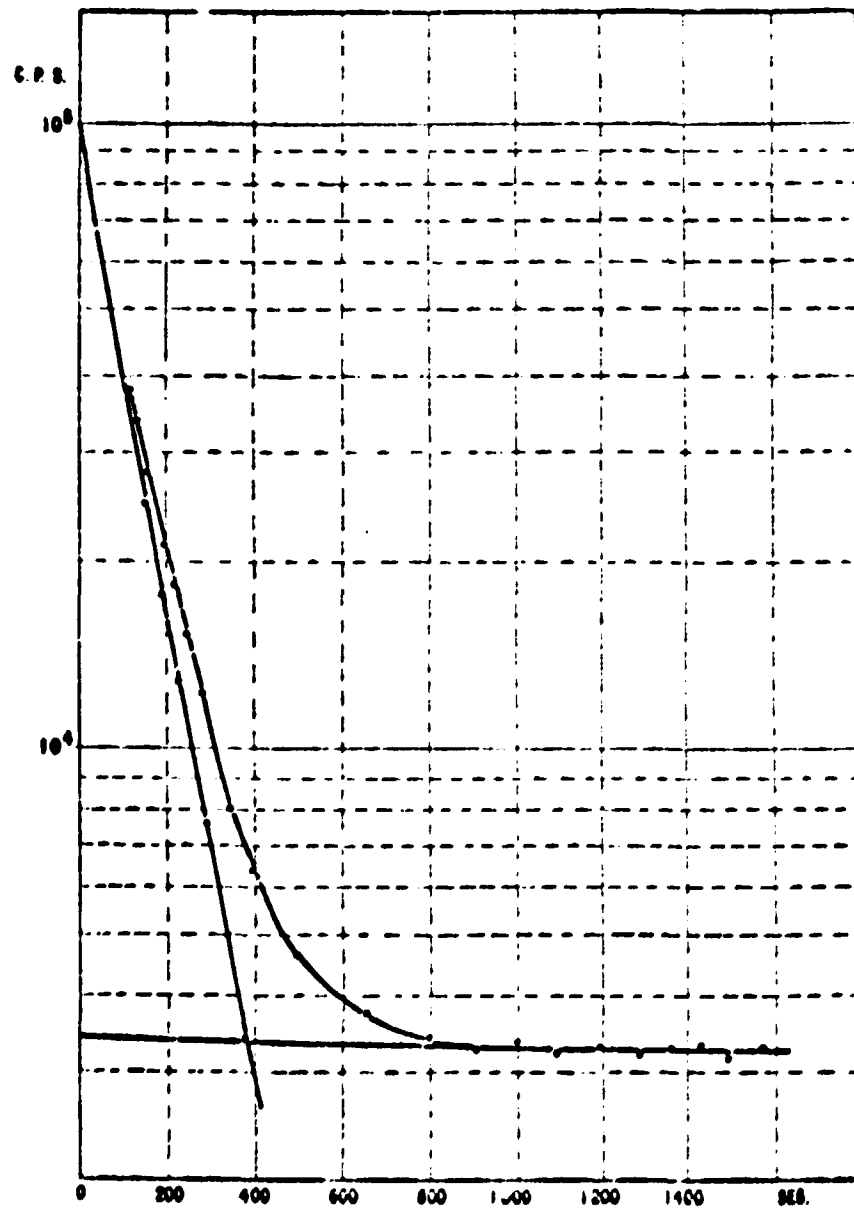
Tanto na preparação da solução de disprósio, como na do ítrio, é preferível dissolver os óxidos em ácido nítrico do que em ácido clorídrico, para evitar a presença de cloro que, por irradiação com nêutrons térmicos, dá o cloro-38 de 37,3 minutos de meia-vida, cuja atividade contribuiria muito para aumentar a atividade residual, depois do decaimento do disprósio-165m.

#### Método

Os padrões de disprósio e os monitores de fluxo foram preparados evaporando 10 microlitros em papel de filtro, com a mesma técnica já descrita neste Capítulo. Para as amostras de ítrio, foram usados volumes de 10 a 100 microlitros, também evaporados em papel de filtro.

As irradiações dos padrões e das amostras foram feitas durante períodos de 1 minuto, em fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg. Imediatamente após a irradiação, o papel de filtro, contendo amostra ou





Tempo de irradiação: 1 minuto  
fluxo de nêutrons:  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.seg

Figura 4.7 – Curva de decaimento do disprósio-165-m contido em 1 miligrama de óxido de ítrio

padrão, e o monitor de fluxo foram colocados em dois tubos de contagem. A contagem das amostras e dos padrões foi iniciada de 1 a 3 minutos após a irradiação. É possível diminuir este intervalo de tempo, entre fim de irradiação e início de contagem, nos casos de radioisótopos de meia-vida mais curta ou no caso de amostras com porcentagem muito baixa de disprósio, para obter melhor precisão.

Como monitor de fluxo, foi usado ouro-198, cujo espectro de raios gama apresenta um pico na energia de 411 Kev.

Os resultados obtidos para os padrões de disprósio, já corrigidos para a variação do fluxo, são apresentados na Tabela IV-7.

Tabela IV-7

Atividade de Padrões de Disprósio

Dy ( $\mu\text{g}$ )	c.p.s.	c.p.s./ $\mu\text{g}$
0,005	1511	302200
0,005	1434	286800
0,010	3194	319400
0,010	2794	279400
0,020	5505	275250
0,020	6286	314300
0,040	12305	307625
0,040	12302	307550
0,060	17890	298166
0,060	18340	305666
0,080	24860	310750
0,080	23765	297062
0,100	30728	307280
0,100	29144	291440

Tempo de irradiação: 1 minuto

Fluxo de neutrons:  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.seg

A atividade específica média, obtida por esses valores, foi de  $300185 \pm 1016$  contagens por segundo, por micrograma de disprósio. Com esses dados é possível construir uma curva de calibração para o disprósio, relacionando massa e atividade. Para o cálculo do resultado das análises pode-se usar tanto a curva de calibração, como o valor calculado para a atividade específica.

Para as determinações de disprósio em ítrio, a técnica adotada deve ser a usada para os padrões. Na Tabela IV-8 são apresentados os resultados para massas diferentes de amostra.

Tabela IV-8

## Disprósio em Óxido de Ítrio

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	c.p.s.	Dy Achado (µg)	Dy %
1	93026	0,309	0,0309
0,8	76913	0,256	0,0320
0,6	58916	0,196	0,0326
0,4	38795	0,129	0,0322
0,2	19448	0,064	0,0320

Tempo de irradiação: 1 minuto

Fluxo de neutrons:  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.seg

Média dos resultados: 0,0319% ± 0,0003%.

Para testar a exatidão do método, foram feitas algumas provas em que se adicionaram massas conhecidas de disprósio ao óxido de ítrio. Essas misturas foram obtidas evaporando, no mesmo papel de filtro solução de nitrato de ítrio e solução de nitrato de disprósio. Os resultados dessa série de provas constam da Tabela IV-9.

Tabela IV-9

Análise de Óxido de Ítrio ao qual se Adicionaram  
Massas Conhecidas de Disprósio

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Dy Adicionado (µg)	Dy Achado <sup>(*)</sup> (µg)
0,2	0,100	0,104
0,2	0,060	0,062
0,2	0,040	0,043
0,2	0,020	0,019
0,2	0,020	0,017
0,2	0,010	0,009

(\*) já subtraída a quantidade de disprósio originariamente presente (Tabela IV-8).

Tempo de irradiação: 1 minuto

Fluxo de neutrons:  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.seg

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O método apresentado neste trabalho provou ser eficiente, em vista dos resultados obtidos nas provas em que foi feita adição de massas conhecidas de lantanídeos (Tabelas IV-4 e IV-5). Quanto aos resultados da Tabela IV-6, referentes à análise propriamente dita do óxido de ítrio, não houve possibilidade de comparação por outro método; entretanto a concordância dos valores obtidos nessa análise, com os apresentados na Tabela IV-4, favorece a aceitação desses resultados, como sendo suficientemente exatos.

Neste trabalho, a não ser para o európio, foram usados traçadores preparados exclusivamente para essa finalidade; no caso, porém, de análises em série, é conveniente estocar radioisótopos de meia-vida longa, o que contribui tanto para facilitar sua utilização imediata, como também para maior precisão nos resultados. A possibilidade de usar radioisótopos diferentes, um de meia-vida longa, como traçador, e um de meia-vida mais curta, para a análise por ativação, é muito vantajosa, porque a atividade do traçador que tem um espectro de raios gama bem definido, não interfere na atividade induzida quando se faz a análise por ativação, em que o radioisótopo formado tem um espectro de raios gama diferente do primeiro.

Em vista da discordância obtida para neodímio e samário, quando foram adicionados 0,05 miligramas desses elementos à amostra de óxido de ítrio (Tabela IV-4), foi feita uma comprovação desses resultados, analisando o óxido de ítrio, sem adição de lantanídeos, em particular para esses dois elementos. Os resultados constam da Tabela IV-6 onde também estão incluídos resultados obtidos para lantânio, cério e praseodímio por se tratar de terras raras separadas na mesma coluna.

É preciso esclarecer mais uma vez, que a finalidade principal de associar análise por ativação e diluição isotópica na detecção dos lantanídeos foi, neste trabalho, a de testar a aplicabilidade do método, na análise desse grupo de elementos. Considerando as características nucleares dos radioisótopos usados como traçadores, as atividades recuperadas nas frações puras e as limitações da diluição isotópica (Parte 3 do Capítulo II), é possível prever, aproximadamente, um limite de detecção para cada elemento do grupo.

Convém insistir num ponto importantíssimo, por causa de sua grande influência na sensibilidade da análise, quando se aplica o método da diluição isotópica: trata-se da atividade específica do traçador. Esta depende, para um elemento genérico M, do fluxo de nêutrons térmicos e do tempo de irradiação, em relação à meia-vida do elemento considerado, além de suas características nucleares. Um tempo de irradiação correspondente a uma meia-vida, resulta em 50% da atividade específica máxima que se pode obter, nas condições de fluxo de nêutrons que o reator oferece, desde que esse funcione em regime contínuo. Um regime de funcionamento de oito horas, com interrupção de dezesseis horas durante a noite em que há decaimento da atividade, para tornar a funcionar durante oito horas e assim por diante, desfavorece a obtenção de atividades específicas altas, principalmente no caso de radioisótopos de meia-vida não muito longa.

Esse esclarecimento tornou-se necessário para as considerações que serão apresentadas a seguir, sobre o limite de detecção que poderá ser alcançado, pelo método proposto, para cada lantanídeo.

**Lantânio** — Na determinação do lantânio foi usado, tanto como traçador, como para análise por ativação, o lantânio-140 (meia-vida 40,27 horas), por ser o único radioisótopo que se pode obter por irradiação com nêutrons térmicos. A porcentagem isotópica do alvo, lantânio-139, é quase 100% e sua seção de choque é suficientemente alta (8,9 barns) para que se possa obter uma atividade específica razoável. Na Tabela IV-2 está indicada a massa de traçador usada na Série B e Análise, isto é, 30 microgramas de lantânio, irradiados durante três dias (três períodos de oito horas).

Observou-se que, mesmo reduzindo essa massa a 10 microgramas, ainda se obteria uma atividade suficiente, nas frações puras, para o cálculo do rendimento da separação. Supondo que a amostra de 200 miligramas de óxido de ítrio tivesse 10 microgramas de lantânio, como impureza, isto é, na hipótese de  $\underline{a}$  igual a  $\underline{x}$ , seria possível determinar 50 partes por milhão de lantânio, com um erro previsto de pouco mais de 8%, porque a atividade do traçador seria quase desprezível, na análise por ativação, isto é, sete dias depois da irradiação do traçador. (Fórmula II, 24 e Tabela II-1).

Uma irradiação contínua de 72 horas daria uma atividade específica, para o traçador, pouco maior que o dobro da obtida nas condições usadas, o que permitiria um limite de detecção da ordem de 20 partes por milhão de lantânio, com a mesma precisão já mencionada.

**Cério** – No caso do cério, o traçador é uma mistura em que predominam o cério-143 (33,4 horas de meia-vida) e cério-141 (32 dias de meia-vida). Na determinação do cério foram usados 20 microgramas de traçador, mas essa massa poderia ter sido reduzida a 10 microgramas ou talvez menos. Admitindo como mínimo, 10 microgramas, o limite de detecção do cério, com precisão razoável, seria o mesmo do lantânio, isto é, 50 partes por milhão. Para a análise por ativação, foi usada a atividade do pico de 293 Kev do cério-143, porque a atividade residual desse radioisótopo era desprezível.

Para um funcionamento contínuo do reator, o limite de detecção poderia ser reduzido a cerca de 20 partes por milhão, como para o lantânio e com a mesma precisão.

**Praseodímio** – O praseodímio, apesar de ser um elemento favorável à obtenção de atividade específica alta, por causa da secção de choque e porcentagem isotópica do praseodímio-141, dá origem a um só radioisótopo por irradiação com nêutrons térmicos, o praseodímio-142, que emite raios gama de energia de 1,575 Mev.

A resolução dos picos de alta energia, em cristais de NaI(Tl) de pequenas dimensões, como o usado nessas análises, não é boa. Por esse motivo, a massa de 50 microgramas de traçador, usada na determinação desse elemento, não pode ser diminuída, dentro das condições experimentais adotadas. Nessas condições, mantendo o critério de precisão de cerca de 8%, não é possível determinar menos que 250 partes por milhão de praseodímio. Um funcionamento contínuo do reator, durante 72 horas, poderia reduzir esse limite a 100 partes por milhão, com a mesma precisão.

**Neodímio** – O único traçador produzido por reação (n, $\gamma$ ) que pode ser usado para esse elemento é o neodímio-147 de 11,1 dias de meia-vida. A massa de 20 microgramas (Tabela IV-2) é a mínima que pode ser usada nas condições adotadas e, mantendo a precisão considerada nos casos anteriores, seria possível analisar 100 partes por milhão desse elemento. A rigor, a precisão seria prejudicada, neste caso, porque a atividade do traçador, num prazo de sete dias, fica reduzida a cerca de 65% da inicial. Considerando a fórmula II,21, o erro relativo de  $\underline{b}$  seria:

$$\left| \frac{db}{b} \right| = \left| \frac{dA_s}{A_s} \right| \left( \frac{2 + 0,85}{2 - 0,85} + 1 \right) = 2,9 \left| \frac{dA_s}{A_s} \right|$$

isto é, o erro, em vez de 8%, passaria a ser da ordem de 12%; essa consideração é válida para o caso em que tanto o traçador como a amostra submetida à análise por ativação sofram irradiações iguais (mesmo fluxo e mesmo tempo). Para irradiações contínuas de 72 horas, o limite seria reduzido a um terço.

No caso do neodímio, seria possível obter boa precisão com irradiações da ordem de duas horas para a análise por ativação, usando a atividade do pico de 211 Kev do neodímio-149 de 1,8 horas de meia-vida; entretanto, a presença de manganês, usado como íon de retenção na separação de terras leves, prejudica a análise, porque mesmo frações de microgramas desse elemento impediriam a determinação do neodímio-149, cuja meia-vida é mais curta que a do manganês-56 (2,58 horas).

**Samário** — A determinação do samário é extraordinariamente favorecida pelas características nucleares do samário-152 para obtenção do samário-153 de 47,1 horas de meia-vida. Na Série B e Análise (Tabela IV-2) está indicado que foram usados 10 microgramas de traçador, mas um micrograma teria sido suficiente para o cálculo do rendimento da separação do samário. A meia-vida do samário-153 também favorece sua determinação, porque a atividade residual é bem baixa diante da atividade induzida na análise por ativação. Pelas mesmas considerações adotadas nos casos anteriores, pode-se concluir que 5 partes por milhão de samário podem ser analisadas com precisão relativamente boa. Com um regime contínuo de operação do reator, o limite de detecção pode ser da ordem de 2 a 3 partes por milhão.

**Európio** — De todos os lantanídeos, o európio é o que pode ser determinado mais facilmente, desde que possa ser separado do ítrio, gadolínio e outros elementos do grupo. O traçador európio-152-154 pode ser preparado com alta atividade específica e a meia-vida longa desses dois radioisótopos permite sua estocagem para uso, quando necessário. O európio-152m de 9,3 horas de meia-vida permite a análise desse elemento, mesmo quando presentes frações de micrograma, com irradiação da ordem de minutos. Além disso, a meia-vida é suficientemente longa para permitir o decaimento do manganês-56. Mesmo sendo baixo o rendimento da separação (da ordem de 5%), é possível determinar décimos até centésimos de partes por milhão de európio, em 200 miligramas de óxido de ítrio, em virtude das características nucleares do európio-151. Tudo depende naturalmente, da atividade específica obtida para o traçador európio-152-154.

**Outras Considerações Sobre os Cinco Elementos Vistos** — O fato de se poder obter radioisótopos desses cinco lantanídeos, por fissão do urânio, aumenta consideravelmente a possibilidade de sua determinação em óxido de ítrio, pelo método proposto. Por fissão podem ser obtidos, com bom rendimento<sup>(37)</sup>, o lantânio-140 (40 horas de meia-vida), cério-141 (32,8 dias de meia-vida), cério-144 (290 dias de meia-vida), praseodímio-143 (13,7 dias de meia-vida), neodímio-147 (11,1 dias de meia-vida), samário-151 (73 anos de meia-vida), európio-156 e európio-155 (respectivamente 14 dias e 1,7 anos de meia-vida).

A adição de traçadores livres de carregador, isto é, em que a massa  $\underline{a}$  é desprezível, elimina a limitação imposta em todas as considerações feitas, para as quais foi considerado  $\underline{x}$  igual a  $\underline{a}$ , para se obter uma precisão da ordem de 8%. Essa mesma precisão, ou mesmo maior, pode ser obtida, levando em consideração somente os limites de detecção, isto é, há possibilidade de se determinar até partes por bilhão desses cinco elementos.

**Hólmio** — As características nucleares de hólmio-165 favorecem a obtenção de um traçador de alta atividade específica para o hólmio. Apesar de sua meia-vida ser de 26,9 horas e de ser o último elemento a ser eluído na coluna de resina-zinco, a massa de 5 microgramas de hólmio, como traçador, pode ser reduzida a 2 microgramas. Isso possibilita analisar 10 partes por milhão de hólmio em 200 miligramas de óxido de ítrio, com a mesma precisão considerada até agora. Considerando um funcionamento contínuo do reator durante 72 horas, esse limite poderia se tornar da ordem de 5 partes por milhão.

**Érbio** — O único radioisótopo de érbio, produzido por reação  $(n,\gamma)$ , que pode ser usado como traçador é o érbio-151 de 7,8 horas de meia-vida; isso torna a determinação desse elemento uma das mais difíceis por esse método, porque requer uma separação relativamente rápida e exige um controle contínuo, porque assim que o érbio começa a aparecer nas frações eluídas, deve ser imediatamente coletado, processado e determinado o rendimento da separação, para não correr o risco de se perder a análise em virtude da atividade ter decaído a um nível tão baixo que o erro introduzido pelas contagens possa ter grande influência no resultado. Massas inferiores a 100 microgramas de traçador não são aconselháveis o que limita a determinação do érbio a 0,05%, em 200 miligramas de óxido de ítrio, dentro da precisão de 8%. Um funcionamento contínuo do reator poderia reduzir esse limite à metade; o único modo, porém, de se poder determinar érbio, em porcentagens menores que a mencionada, seria aumentar a massa da amostra ou então diminuir o tempo de separação na coluna, mas nenhuma investigação foi feita nesse sentido.

**Túlio** – Esse elemento também não é favorecido por esse método de determinação. Por irradiação com nêutrons térmicos só se forma o túlio-170 de 129 dias de meia-vida que pode ser obtido com alta atividade específica, só com um período longo de irradiação. Para 24 horas de irradiação, não é possível usar menos que 30 microgramas de túlio. Esse mesmo período de irradiação, no mínimo, é necessário também para a análise por ativação, porque o decaimento em 10 dias é praticamente nulo.

Considerando a Fórmula 11,21, o túlio é o elemento mais desfavorável, porque no caso de  $\bar{x}$  igual a  $\underline{a}$  e mesmas condições de irradiação para o traçador e análise por ativação, teríamos uma relação de 3:1 de  $B_1:B_2$ . Assim:

$$\left| \frac{db}{b} \right| = 3 \left| \frac{dA_s}{A_s} \right|$$

Essa relação poderia ser diminuída, irradiando mais tempo a amostra para a análise que o traçador mas, neste caso, o próprio ferro usado como carregador também se ativaria e poderia haver interferência no resultado. Haveria uma possível solução para este caso, que seria substituir o ferro por alumínio, como coletor de túlio. A presença de sódio-24 formado por reação (n, $\alpha$ ), a partir do alumínio, não seria tão prejudicial, porque a meia-vida é curta e seria possível esperar o seu decaimento. Com isso, o tempo total para a determinação do túlio, seria um pouco mais de 10 dias.

**Itérbio** – Por ativação do itérbio com nêutrons térmicos, são obtidos vários radioisótopos, entre os quais alguns com meia-vida curta e não serviriam como traçadores, no método apresentado. O traçador, no caso, é constituído por itérbio-99 (33 dias de meia-vida) e itérbio-175 (4,2 dias de meia-vida), com predominância do segundo.

Nas provas com adição de 50 microgramas de itérbio, foram usados 5 microgramas como traçador. Na hipótese prevista anteriormente de  $\bar{x}$  igual a  $\underline{a}$ , isto daria a possibilidade de determinar 30 partes por milhão, nas condições de irradiação descontínua e, no caso de irradiação durante 72 horas, seria possível determinar da ordem de 10 partes por milhão com boa precisão.

**Lutécio** – O lutécio, além de favorecer a obtenção de um traçador de alta atividade específica, por reação (n, $\gamma$ ), é o primeiro elemento eluído, o que facilita a determinação do rendimento da sua separação. Nas provas feitas foram usados 2 microgramas de traçador, mas essa massa poderia ser bem menor. Por considerações análogas àquelas feitas para outros lantanídeos, pode-se concluir que de uma a cinco partes por milhão de lutécio podem ser determinadas facilmente em 200 miligramas de óxido de ítrio.

A Tabela V-1 apresenta um resumo do que foi discutido a respeito dos onze lantanídeos.

O método evidentemente pode ser aperfeiçoado, pois o que foi apresentado, neste trabalho, foram as primeiras investigações. Mais pesquisas serão necessárias, principalmente no sentido de simplificar a separação dos elementos do grupo das terras raras. Entretanto nada se pode prever, nesse sentido, porque envolve determinação de impurezas cujo comportamento químico é igual ao da matriz; como o método exige uma separação química, onde entra em jogo uma grande desproporção de massas, a obtenção de resultados para os elementos, cujas características se assemelham mais às da matriz, é desfavorecida.

Essas considerações são válidas para qualquer matriz do grupo, se bem que, até agora, o método tenha sido aplicado somente para óxido de ítrio. Provavelmente matrizes constituídas de óxido de disprósio ou de térbio devem ter um comportamento análogo ao do óxido de ítrio; o mesmo não se pode esperar de matrizes constituídas por óxidos de neodímio, praseodímio, érbio, túlio, etc., isto é, elementos cuja posição, na eluição, pode prejudicar não só os dois elementos adjacentes, mas outros além desses, em virtude da grande desproporção de massas. Consequentemente, a análise de cada matriz

deve ser um caso particular de estudo, principalmente quanto às condições da eluição para a separação dos lantanídeos.

Tabela V-1

Limite de Detecção, com um Erro da Ordem de 10% para Alguns Lantanídeos, pelo Método Proposto (72 horas contínuas de irradiação)

	Traçador por reação (n, $\gamma$ )	Limite de detecção ( $\mu$ g)	Traçador por fissão	Limite de detecção ( $\mu$ g)
La	La-140	4	La-140	< 0,1
Ce	Ce-141-143	4	Ce-141-144	< 0,1
Pr	Pr-142	20	Pr-143	< 0,1
Nd	Nd-147	7	Nd-147	< 0,1
Sm	Sm-153	0,5	Sm-151	< 0,1
Eu	Eu-152-154	0,01	Eu-155-156	< 0,1
Ho	Ho-166	2	—	—
Er	Er-171	50	—	—
Tm	Tm-170	10	—	—
Yb	Yb-169-175	20	—	—
Lu	Lu-177	0,5	—	—

Fluxo:  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.seg.

O método apresentado poderia, porém ser aplicado com boa possibilidade de sucesso na determinação de terras raras em minérios, em urânio ou outro material de interesse; bastaria adicionar uma quantidade conhecida de óxido de ítrio, como carregador das terras raras, separar o grupo, calcular o rendimento pela massa de ítrio recuperado e prosseguir como se a matriz fosse óxido de ítrio.

Conforme já foi mencionado na introdução, o grupo das terras raras foi analisado por diluição isotópica, em urânio nuclearmente puro<sup>(18)</sup>. O método adotado naquele trabalho exige massa muito grande de amostra, porque a determinação final da massa recuperada b é feita gravimetricamente. A possibilidade de associar análise por ativação àquele método, reduziria a massa de urânio exigida para a análise e permitiria determinar quase todos os elementos do grupo e não apenas as terras totais.

No caso do método adotado para a determinação do disprósio é interessante chamar a atenção sobre a sua simplicidade, exatidão e precisão. Na Tabela IV-9, pode-se observar a concordância entre disprósio adicionado e achado, numa série de seis determinações, onde, em média, o erro é da ordem de 10%. Pelos resultados das análises da Tabela IV-8, pode-se constatar também que a precisão, em termos de desvio padrão, é muito boa e é possível obter ótimos resultados a partir de amostras muito pequenas. Aliás, convém notar que a porcentagem de disprósio (Tabela IV-8), quando foi usado 1 miligrama de óxido de ítrio, é um pouco inferior às demais. A diferença realmente é mínima, por isso esse resultado foi considerado aproveitável; entretanto, para massas maiores que 1 miligrama a tendência é obter valores sempre menores para disprósio. Com 2 miligramas de amostra, por exemplo, foi achado 0.0276 , o que evidencia a influência do "sombreamento", ocorrido durante a irradiação, nos resultados



Por esse motivo, é difícil prever o limite de detecção de disprósio, por esse método, porque depende muito da matriz e das impurezas presentes. No caso específico do óxido de ítrio analisado, seria possível determinar 5 a 10 partes por milhão com precisão razoável.

Deve-se chamar a atenção para duas considerações importantes que devem ser feitas, quando se estuda ou desenvolve qualquer método analítico: exatidão e precisão do método<sup>(\*)</sup>.

A precisão, que traduz a reprodutibilidade do método, pode ser examinada através do desvio padrão de várias determinações. Conforme os dados relacionados nas Tabelas IV-4 e IV-5, pode-se verificar que a precisão dos resultados é muito boa. Tal fato fica perfeitamente evidenciado no caso de lutécio e de itérbio, em que o número de análises foi grande.

Quanto à exatidão que consiste em se obter resultados que traduzem o que realmente a amostra tem de material a ser analisado, é perfeitamente satisfatória, pelo menos para o nível de impurezas examinado neste trabalho, a saber, décimos e centésimos de por cento. Isto fica evidenciado nas Tabelas IV-4 e IV-5, em que se verifica que as quantidades adicionadas são as encontradas. Constituiu exceção o caso do neodímio e samário, quando se adicionaram 0,05% desses elementos à amostra e os resultados foram da ordem do dobro do que deveria ter sido achado.

Esta discordância, entretanto, ocorreu em virtude desses dois elementos já estarem presentes, originariamente, na amostra de óxido de ítrio, em proporção correspondente àquela que foi juntada, isto é, 0,05%, conforme mostra a Tabela IV-6. As proporções dos demais lantanídeos presentes na amostra de óxido de ítrio devem ser suficientemente baixas para não interferir nos casos em que as adições são da ordem de grandeza apresentadas nas Tabelas IV-4 e IV-5.

No presente trabalho, a investigação da sensibilidade limitou-se ao nível de impurezas já mencionado. Entretanto, ficou evidenciado pela Tabela V-1, que o uso de traçadores com maior atividade específica poderá aumentar a sensibilidade do método. Tenciona-se aplicar o método desenvolvido neste trabalho, em determinados tipos de amostras, a serem enviadas ao Instituto de Energia Atômica, em que as proporções de elementos de terras raras poderão ser extremamente baixas.

---

(\*) As noções de exatidão e precisão adotadas estão de acordo com o definido em "Guide for Measures of Precision and Accuracy". Anal. Chem. 40, 2271 (1968)

## APÊNDICE I

Dados Nucleares dos Radioisótopos dos Elementos  
das Terras Raras, Obtidos por Reação (n, $\gamma$ )

Radioisótopo	Meia-vida	% Alvo	$\sigma$ (*) (barns)	Principais Energias (Kev)
57 La-140	40,27h	99,91	8,9	329; 487; 815; 1595
58 Ce-137m	34,4h	0,19	0,6	250
58 Ce-137	8,7h	0,19	6,0	446
58 Ce-139m	55s	0,25	0,04	754
58 Ce-139	140d	0,25	1,00	166
58 Ce-141	32,5d	88,48	0,6	145
58 Ce-143	33h	11,07	1,0	57; 231; 293; 490; 664; 722
59 Pr-142	19,2h	100	12	1575
60 Nd-147	1,1d	17,2	2	91; 275; 319; 440; 531
60 Nd-149	1,8 h	5,7	4	115; 156; 211; 240; 270; 326 423; 540; 655
60 Nd-151	12m	5,6	1,5	116; 139; 256; 1181
62 Sm-145	340d	3,15	0,7	61
62 Sm-151	90a	7,4	100	22
62 Sm-153	47,1h	26,6	210	70; 103; 173
62 Sm-155	21,9m	22,5	5	104; 141; 245
63 Eu-152m	9,3h	47,8	2800	122; 271; 344; 842; 963; 1315; 1389
63 Eu-152	12,2a	47,8	5900	122; 244; 344; 411; 444; 779; 964; 1086; 1407
63 Eu-154	16a	52,2	320	123; 591; 723; 1005; 1274; 1595
64 Gd-153	236d	0,2	<180	70; 97; 103
64 Gd-159	18h	24,9	3,4	58; 226; 305; 347; 363
64 Gd-161	3,73m	21,9	0,8	102; 165; 283; 315; 360
65 Tb-160	73d	100	46	87; 197; 216; 299; 879; 966; 1178; 1200; 1272; 1312
66 Dy-157	8,2h	0,052	~ 3	326
66 Dy-159	144,4d	0,09	100	58
66 Dy-165m	1,25m	28,2	2000	108; 153; 362; 515

(\*) Secção de choque do isótopo alvo.

continua

continuação

Radioisótopo	Meia-vida	% Alvo	$\sigma$ (*) (barns)	Principais Energias (Kev)
66 Dy-165	2,36h	28,2	800	94; 279; 362; 546; 566; 633; 715
67 Ho-166	26,9h	100	64	81; 1378; 1580
67 Ho-166	30a	100	1	81; 184; 280; 712; 752; 810
68 Er-163	75,1m	0,14	2	430; 1100
68 Er-165	10,3h	1,6	1,7	1100
68 Er-167m	2,5s	33,4	12	208
68 Er-169	9,0d	27,07	2	8
68 Er-171	7,8h	14,88	9	112; 296; 308
69 Tm-170	129d	100	150	84
70 Yb-169	33d	0,14	11000	63; 110; 131; 177; 198; 307
70 Yb-175	4,2d	31,84	55	113; 137; 145; 283; 396
70 Yb-177m	6,5s	12,73	0,4	204; 228
70 Yb-177	1,9h	12,73	5,5	122; 138; 150; 1080; 1241
71 Lu-176m	3,69h	97,40	18	88
71 Lu-176	$2,2 \times 10^{10}$ a	97,40	5	88; 202; 306
71 Lu-177	6,74d	2,60	2100	113; 208
71 Lu-177m	155d	2,60	1	113; 129; 153; 174; 208; 228 281; 327; 379; 414; 418

(\*) Secção de choque do isótopo alvo.

Os dados desta Tabela foram tirados de:

- 1) Lederer, C. M., J. M. Hollander and I. Pearlman – "Table of Isotopes" – Copyright by John Wiley and Sons, Inc. Sixth Edition (1967), New York.
- 2) Adams, F. and R. Dams – A compilation of precisely determined gamma transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J. Radioanal. Chem 3, 99 (1969).

## APÊNDICE II

Constantes de Estabilidade de Complexos de EDTA  
com Terras Raras, Ítrio e Cátions de Retenção

Complexo	Log K
(La EDTA) <sup>-1</sup> .....	14,72
(Ce EDTA) <sup>-1</sup> .....	15,39
(Pr EDTA) <sup>-1</sup> .....	15,75
(Nd EDTA) <sup>-1</sup> .....	16,06
(Sm EDTA) <sup>-1</sup> .....	16,55
(Eu EDTA) <sup>-1</sup> .....	16,69
(Gd EDTA) <sup>-1</sup> .....	16,70
(Tb EDTA) <sup>-1</sup> .....	17,25
(Dy EDTA) <sup>-1</sup> .....	17,57
(Ho EDTA) <sup>-1</sup> .....	17,67
(Er EDTA) <sup>-1</sup> .....	17,98
(Tm EDTA) <sup>-1</sup> .....	18,59
(Yb EDTA) <sup>-1</sup> .....	18,68
(Lu EDTA) <sup>-1</sup> .....	19,06
(Y EDTA) <sup>-1</sup> .....	17,38
(Cu EDTA) <sup>-1</sup> .....	18,86
(Zn EDTA) <sup>-1</sup> .....	16,58
(Mn EDTA) <sup>-1</sup> .....	13,47

Os valores acima foram tirados de "Instability Constants of Complex Compounds" – K. B. Yatsimirskii and V. P. Vasilév – Translation Editor: R. H. Prince Ph, D., University of Cambridge – Pergamon Press, 1960 – Printed in Great Britain.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nash, D. L. – Determination of trace amounts of rare earth impurities in yttrium oxide – *Appl. Spectrosc.* 22, 101 (1968).
2. Strnat, K. J., and G. J. Hoffer – An yttrium cobalt permanent magnet-Rare Earth Information Center News – Ames Laboratory (Iowa State University) – 1, 4 (1966).
3. Vickery, R. C. – Analytical chemistry of the rare earths – International Series of Monographs on Analytical Chemistry – General Editors: R. Belcher and L. Gordon – Pergamon Press Inc. Great Britain, 1961.
4. Banks, C. V., and D. W. Klingman – Analytical chemistry of the rare earths; in "The Rare Earths" edited by F. H. Spedding and A. H. Daane – John Wiley and Sons, Inc. – New York, 1961.
5. Fassel, V. A. – Analytical spectroscopy of the rare earth elements in "The Rare Earths" edited by F. H. Spedding and A. H. Daane – John Wiley and Sons, Inc. – New York, 1961.
6. Cobb, J. C. – Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting – *Anal. Chem.* 39, 127 (1967).
7. Michelsen, O. B., and E. Steinnes – Determination of some rare earths in rocks and minerals by neutron activation and gamma-gamma coincidence spectrometry – "Proceedings of the 1968 International Conference of Modern Trends in Activation Analysis" – Gaithersburg, Maryland – October 7-11, 1968 – N.B.S. – Special Publication 312. Issued June 1969.
8. Cornish, F. W. – A preliminary report on the determination of submicrogram quantities of individual rare earths by radioactivation using ion exchange separation – Report AERE CP-1224-Date of manuscript: 4th. September 1953 – Date of declassification: 8th February 1956
9. Wong, K. M., and A. F. Voigt – Activation analysis of rare earths impurities in yttrium – Report IS – 376 Ames Laboratory (Iowa State University) – August 1961.
10. Massart, D. L., and J. Hoste – Activation analysis of rare earths. Part IV – Determination of traces of rare earth impurities in gadolinium oxide -- *Anal. Chim. Acta* 42, 166 (1968)
11. Okada, M. – Rapid analysis of erbium by neutron activation – followed by gamma-ray spectrometry – *Nature*, 188, 52 (1960).
12. Okada, M. – Simultaneous determination of scandium and dysprosium by neutron activation followed by gamma-ray spectrometry – *Nature*, 188, 575 (1960).
13. Okada, M. – Rapid determination of ytterbium in aqueous solutions and in thulium oxide by neutron activation – *Nature*, 191, 1090 (1961)
14. Meinke, W. W. – Sensitivity charts for neutron activation analysis – *Anal. Chem.* 31, 792 (1959)
15. Atalla, L. T. – Dados nucleares de alguns radioisótopos úteis em espectrometria de raios gama e em análise por ativação – Informação IEA nº 10 (Agosto 1968).
16. Bowen, H. J. M. and D. Gibbons – Radioactivation analysis – Oxford – At the Clarendon Press, 1963.
17. Radin, N. S. – Isotope techniques in biochemistry-II – *Nucleonics*, 1, nº 2, 48 (1947).

18. López, A. E., y F. W. Lima – Separación y determinación de tório y tierras raras, al nivel de partes por millon en compuestos de uranio, utilizando el método de dilución isotópica. "Proceedings" da Primeira Conferência Interamericana de Radioquímica – Montevideo, Uruguay – 23 a 26 de julho de 1963 – Union Panamericana – Washington, D. C. 1965.
19. Spedding, F. H., A. F. Voigt, E. M. Gladrow and N. R. Sleight – The separation of rare earths by ion exchange – I – Cerium and yttrium – J. Amer. Chem. Soc. 69, 2777 (1947).
20. Spedding, F. H., A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Buttler and P. Figard – The separation of rare earths by ion exchange – II – Neodymium and praseodymium – J. Amer. Chem. Soc. 69, 2786 (1947).
21. Spedding, F. H., E. I. Fulmer, T. A. Buttler, E. M. Gladrow, M. Gabush, P. E. Porter, J. E. Powell and J. M. Wright – The separation of rare earths by ion exchange – III – Pilot plant scale separation J. Amer. Chem. Soc. 69, 2812 (1947).
22. Vickery, R. C. – Separation of the lanthanons by ion exchange-A comparison of eluants – J. Chem. Soc. 4357 (1952).
23. Spedding, F. H., J. E. Powell and E. J. Wheelwright – The separation of adjacent rare earths with ethylenodiamine tetraacetic acid by elution from an ion exchange resin – J. Amer. Chem. Soc. 76, 612 (1954).
24. Spedding, F. H., J. E. Powell and E. J. Wheelwright – The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenodiamine tetraacetate solutions – J. Amer. Chem. Soc. 76, 2557 (1954).
25. Krumholz, P., K. Bril, S. Bril, J. Behmoiras, F. Gottdenker and F. W. Lima – Brazilian practice in the separation of rare earths – Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy – Geneva, 28, 184 (1958).
26. Pauly, J., E. Sabbioni et F. Girardi – Application de l'analyse par activation pour la détermination des activités spécifiques au cours des dosage par dilution isotopique – Radiochemical methods of analysis – Proceedings of a Symposium, Salzburg, 19-23 October 1964 – (IAEA, Viena 1965).
27. Lima, F. W., and L. T. Atalla – Association of the methods of activation analysis and isotope dilution for determination of copper in high purity gold samples – Apresentado na Reunião da "The American Nuclear Society" – San Juan, Puerto Rico, 4 a 6 de maio de 1969 – "Proceedings" a serem publicados em março de 1970.
28. Atalla, L. T., F. W. Lima – Determination of impurities in pure reagents by association of isotope dilution and activation analysis. Application to the analysis of copper in various reagents – Publicado em "Radiochemical and Radioanalytical Letters", 3, 23 (1970).
29. Lima, F. W., C. M. Silva – Determination of arsenic in germanium by association of isotope dilution and activation analysis – Submetido e aceito para publicação no J. Radioanal. Chem. (Número de março, 1970).
30. Nerwik, W. E. – An improved method for operating ion exchange resin columns in separating the rare earth elements. – J. Phys. Chem. 59, 690 (1955).
31. Falcoff, R. et S. May – Dosage par activation neutronique de toutes les terres rares. Amélioration de la méthode de separation chromatographique avec élution par l'acide  $\alpha$ -hidroxy-isobutirique – Report DPC/PCA/CCA/66-251 JO – Centre d'Études Nucléaires de Saclay (1966).

32. Zeligman, M. M. – Ion exchange separation of fission product rare earths with  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid – Anal. Chem. 37, 524 (1965).
33. Williams, R. J. P. – Gradient elution analysis – Analyst 77, 905 (1952).
34. Chalkley, D. E. and R. J. P. Williams – The nature of inorganic chromatography on cellulose columns – J. Chem. Soc. – Part II, 171R (1954).
35. Bannister, D. W., C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams – Adsorption chromatography and liquid partition of high polymers Anal. Chem. 26, 1451 (1954).
36. Baker, C. A. and R. J. P. Williams – A new chromatographic procedure and its application to high polymers – J. Chem. Soc. Part II, 2352 (1956).
37. Nuclear Engineering Handbook – Etherington, Editor. Mc Graw Hill Book Company Inc., New York (1958).

