COMPORTAMENTO DOS CARBONATOS DE TERRAS RARAS (La, Ce, Pr, Nd, Sm) EM MEIOS CARBONATO DE AMÔNIO E CARBONATO DE AMÔNIO/HIDRÓXIDO DE AMÔNIO.

IPEN-DOC: 2218

Carlos Alberto da Silva Queiroz e Alcidio Abrão

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN/CNEN - Caixa Postal ll049-Pinheiros, 05499 - São Paulo

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

RESUMO

Geralmente encontra-se anunciado na literatura que os carbonatos do grupo do cério (La,Ce,Pr,Nd e Sm) são insolúveis em água e em carbonato de amônio, enquanto as terras do grupo do itrio (Dy,Ho,Y,Er,Tm,Yb e Lu) são insolúveis em água e solúveis em carbonato de amônio.

Embora a química dos carbonatos de terras raras(TR) seja muito importante, tanto para precipitar como para solubilizar as TR, inexistem informações mais claras e coerentes sobre o sistema terras raras/carbonato. Pelo contrário, as informações chegam mesmo a ser desencontradas.

Neste trabalho apresentam-se os resultados dos estudos de solubilização dos carbonatos de terras raras leves em carbonato de amônio e em temperatura. Procurou-se fazer a otimização da dissolução visando-se conhecer o ponto de solubilização máxima, para o que exploraram-se os seguintes fatores: l) adição de cloretos de TR sobre a solução de carbonato de amônio; 2) concentração do carbonato de amônio; 3) temperatura; 4) mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio e 5) concentração da solução de TR.

ABSTRACT

Generally it is reported in the literature that the carbonates of the cerium group (La,Ce,Pr,Nd,and Sm) are insoluble in water and in ammonium carbonate, while the rare earth elements of the yttrium group (Dy,Ho,Y,Er,Tm,Yb and Lu) are insoluble in water but soluble in ammonium carbonate.

Although the chemistry of the rare earth(RE) carbonates is of considerable importance, to precipitate or to solubilize the RE, there is no clear and coherent information concerning the rare eaths/carbonate system.

In the present investigation the authors report the results of solubilization of light rare earth carbonates in ammonium carbonate and temperature. The optimization was search envisaging to know the maximum solubilization of the RE carbonates with emphasis at the following parameters: l) addition of RE chloride over the ammonium carbonate solution; 2)

PTC out - dez 93

ammonium carbonate concentration; 3)temperature; 4) mixture of ammonium carbonate/ammonium hinhydroxide and 5) RE chloride concentration.

INTRODUÇÃO

Os carbonatos de terras raras(TR) são sais pouco solúveis em água. De meio aquoso se cristalizam com moléculas de água, p.ex.$La_2(CO_3)_3.8H_2O$.

Geralmente encontra-se anunciado na literatura que os carbonatos do grupo do cério (La,Ce,Pr,Nd e Sm) são insolúveis em água e em carbonato de amônio, enquanto as terras do grupo do ítrio (Dy,Ho,Y,Er,Tm,Yb e Lu) são insolúveis em água e solúveis em carbonato de amônio.

Embora sejam conhecidos alguns carbonatos verdadeiros, muitos são sais básicos. Os carbonatos normais podem ser obtidos com mais facilidade por meio da hidrólise dos cloroacetatos correspondentes. Um carbonato bem caracterizado é o de lantânio,acima indicado. Sua estrutura é algo complexa, apresentando o La número de coordenação 10 e o ânion carbonato podendo atuar como ligante uni- e bi-dentado nesta estrutura.

A química dos carbonatos de terras raras é muito importante , tanto para precipitar como para solubilizar as TR. Os carbonatos das TR formam com os carbonatos alcalinos sais complexos mais solúveis que os carbonatos normais.

A adição de hidrogenocarbonato de sódio a uma solução de terras raras e acerto do pH para 5-6 produz um precipitado gelatinoso de carbonatos.Com suficiente envelhecimento o sal se torna cristalino. A composição, neste caso, corresponde ao carbonato normal,$(TR)_2(CO_3)_3.x\ H_20$. A precipitação com carbonato de sódio também leva aos carbonatos normais, mas uma vez que o pH é mais elevado, podem se formar alguns carbonatos básicos.Por fervura da suspensão dos carbonatos resulta a hidrólise, com eliminação de CO_2 e a composição se aproxima dos carbonatos básicos $TR(OH)CO_3$ [l,2].

O uso de excesso de carbonato ou precipitação pela adição da solução das TR ao carbonato de sódio (ou outro carbonato alcalino) resulta na formação de carbonatos duplos[3], como p.ex., $2\ La_2(CO_3)_3.3\ Na_2CO_3.\ 20\ H_20$,
$La_2(CO_3)_3.K_2CO_3.l2\ H_20$ e $La_2CO_3.NH_4CO_3.4\ H_2O$,
sendo que muitos destes compostos ainda não foram suficientemente caracterizados. Tanto os carbonatos normais como os carbonatos duplos de terras raras apresentam um grau consideravel de solubilidade em carbonatos alcalinos, especialmente em carbonato de potássio, provavelmente devido à formação de complexos.

Vários pesquisadores trabalharam sintetisando carbonatos de terras raras [4-20]. O carbonato de neodímio octahidratado foi preparado por dissolução do óxido em pequeno excesso de ácido tricloroacético e subseqüente decomposiçao por aquecimento, no qual os autores [21,22] demonstraram a seqüência:

demonstraram a seqüência:
$(NdOH)CO_3$ ------->$(NdO)_2CO_3$----> Nd_2O_3, em temperaturas de 410 a 636°C, respetivamente.

O sistema terras raras-carbonato é muito importante não só do ponto de vista analítico, como também industrial. Taketatsu [23] estudou este sistema e procurou a concentração mínima de carbonatos de amônio e potássio para dissolver completamente o precipitado de carbonato de TR e determinou ainda os coeficientes de distribuição dos complexos em resina aniônica.Fez os experimentos de dissolução a 20°C e determinou a taxa de dissolução das TR em função da concentração dos carbonatos, que variou de 0,05 a 1,0M. Observou que as massas de TR dissolvidas aumentam com a concentração do carbonato e com o aumento de Z, exceto para Ce, Y e Sc. Os carbonatos de Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y e Sc são dissolvidos completamente em K_2CO_3 nas concentrações aproximadas de 0,55-0,45-0,35-0,30-0,25-0,15 e 0,10M, respetivamente. O precipitado de lantânio não pode ser dissolvido completamente mesmo em K_2CO_3 1M.Cério é oxidado na solução de carbonato de amônio ou de potássio, portanto seu comportamento difere das demais TR. Em solução de carbonato de amônio mais concentrada que 0,2M cério existe como solução laranja-amarelada, mas em concentração acima de 0,4M em K_2CO_3 êle se dissolve completamente no início e reprecipita quando deixado várias horas em repouso.

Taketatsu [24] estudou ainda a dissolução das TR em hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de potássio e carbonato de amônio, bem como o comportamento dos complexos aniônicos por troca iônica.Quando um excesso de bicarbonato de potássio é adicionado à solução de cloreto ou nitrato de TR, primeiro se forma o precipitado de bicarbonato de TR que depois se dissolve parcial ou completamente pela agitação. As massas de TR dissolvidas aumentam com o aumento da concentração de bicarbonato e com Z crescente, exceto para Ce e Y. Como já foi dito, cério é parcialmente oxidado nas soluções de bicarbonato e seu comportamento difere das demais TR. Estes resultados são semelhantes aos obtidos com carbonato de potássio. Contudo, os precipitados das TR leves (La,Pr e Nd) são pouco solúveis mesmo em bicarbonato 1,8M. As TR pesadas (Dy,Er,Y) são facilmente dissolvidas mesmo em baixas concentrações de bicarbonato .Assim, os precipitados de Sm, Gd, Dy, Er e Y são dissolvidos completamente em soluçào de bicarbonato mais concentrada que aprox. 1,95-1,20-0,60-0,40 e 0,25M, respetivamente. A variação das massas de TR dissolvidas em bicarbonato de potássio é bem diferente daquelas em carbonato de potássio. Pode-se mesmo esperar que se consiga um fracionamento explorando este fato.

Taketatsuo [25] continuou estes estudos e determinou os coeficientes de distribuição entre os carbonatos de TR e resina aniônica, usando uma solução de carbonato pouco mais concentrada do que o mínimo exigido para a dissolução. Quando um excesso de K_2CO_3 é adicionado à solução de cloretos de TR forma-se um precipitado de carbonato básico, o qual é parcial ou totalmente dissolvido por agitação. Como vimos cério é oxidado a Ce-IV, por isso não foi estudado por Taketatsu. Confirmou êle que a solubilidade das TR em carbonato de potássio aumenta com a concentração deste e com o Z. A solubilidade do Y está entre Ho e Er, sendo mais semelhante ao Er do que ao Ho. A solubilidade das TR, especialmente as pesadas, depende da concentração do carbonato de potássio. A solubilidade de La e Pr é baixa, razão pela qual estes elementos náo foram estudados pelo autor, que variou a concentração de K_2CO_3 até 1,0M.

Sinha [26] explorou a solubilidade de Eu(III) em carbonato de potássio para a determinação de pequenas quantidades de európio por espectrofluorimetria. Firsching [27]determinou os produtos de solubilidade dos carbonatos de TR a 25°C, encontrando que o mais

solúvel é o carbonato de lantânio (pK = 29,9l), seguido do carbonato de érbio (pK = 28,25) e o menos soluvel o carbonato de escândio (pK=35,77). Concluiu que a solubilidade dos carbonatos de TR é tão baixa que os produtos de solubilidade e os produtos das atividades são essencialmente os mesmos.

Para dar um exemplo local da importância do sistema TR-carbonato em escala industrial cita-se o fracionamento mais tradicional aplicado por Krumholz na Orquina Ind.Quimicas Reunidas, S.Paulo, cujos sucessores Administração da Produção da Monazita (APM) e Nuclemon, operando a Usina Santo Amaro, em S.Paulo, para a exploração industrial da monazita, até recentemente comercializavam frações de TR como *carbonatos de terras raras, carbonato de neodímio-85, carbonatos de terras raras de baixo teor em cério (low cerium carbonate, LCC), carbonato de didimio-45, carbonato de didimio-50, carbonato de neodímio-85* e *carbonato de ítrio-85*.

Tomida[28] estudou o comportamento cromatográfico das TR em meio carbonato em coluna de alumina, cuja distribuição é função do pH, da concentração de carbonato e do íon da TR. Comparou-se o comportamento das TR neste sistema com a retenção em resinas aniônica forte, catiônica forte e catiônica fraca.

Dantas e Abrão[29] estudaram a determinação dos complexos de TR em meio carbonato, por espectrofluorimetria, cujos complexos são soluveis em carbonato formando espécies aniônicas. Seis terras raras apresentaram fluorescência no meio carbonato: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. Cério, que é fortmente fluorescente em meio ácido, já em meio carbonato é oxidado a Ce(IV), que não fluoresce.

Inexistem informações mais claras e coerentes sobre o sistema terras raras-carbonato. Pelo contrário, as informações chegam mesmo a ser desencontradas. Por exemplo, os textos de Quimica Analitica mais antigos e clássicos, como o Treadwell [30] fazem referência sobre o comportamento das TR com os carbonatos alcalinos. Mencionam, p.ex. que o carbonato de lantânio precipitado com carbonato de amônio é soluvel no excesso de carbonato e que, com o envelhecimento, cristaliza o carbonato de amônio e lantânio. O praseodímio tem o mesmo comportamento. Neodimio e samário têm reações análogas. O carbonato de ítrio precipitado com carbonato de amônio é facilmente soluvel no excesso de reagente e depois de muito tempo se separa o sal duplo $Y_2(CO_3)_2.2\ (NH_4)CO_3.2\ H_2O$. O carbonato de ítrio precipitado com carbonatos de potássio ou de sódio também é facilmente soluvel no excesso. Depois de algumas horas se separa o sal duplo correspondente. 0 carbonato de erbio obtido com carbonato de amônio se comporta como o correspondente de ítrio, com a diferença que não ocorre precipitação com o envelhecimento. O mesmo se afirma para o uso de carbonato de sódio e de potássio. O texto informa ainda que o carbonato de cério obtido com o uso de carbonato de amônio ou de sódio é insoluvel no excesso de reagente.

Os autores apresentam neste trabalho, como contribuição à quimica dos carbonatos de terras raras, os resultados de extensa pesquisa sobre o comportamento destes compostos em carbonato de amônio.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

1. Carbonato de amônio. Usou-se sal de grau analitico, com o qual se prepararam soluções de 400, 300, 200, 100 e 50 g/L em água desmineralizada.

2. Hidróxido de amônio e outros reagentes convencionais eram de grau analitico.

3. Cloretos de Terras Raras. Prepararam-se as soluções das diversas terras raras dissolvendo-se os óxidos de elevada pureza (La 99,99;Ce 99,99;Pr 85;Nd 99,99 e Sm 99,9%, obtidos no IPEN/CNEN /S.Paulo) em ácido clorídrico, evaporando-se a solução até consistência xaroposa e redissolvendo os cloretos em água. A partir das soluções estoque fizeram-se as diluições de acordo com a demanda.

PROCEDIMENTO

Como norma geral o plano de trabalho visou conhecer a solubilidade dos carbonatos das terras raras leves em função do excesso de carbonato de amônio, à temperatura ambiente (20-25°C). 0 procedimento padrão compreendeu a adição da solução de terras raras sobre uma aliquota da solução de carbonato de amônio, sob agitação constante, até o aparecimento de precipitado permanente. A técnica consistiu em adicionar a solução de TR com o auxilio de uma bureta sobre a solução de carbonato de amônio previamente colocada num copo. Ao aparecer a primeira turvação, que indica já a precipitação dos carbonatos, interrompe-se a adição dos cloretos de TR. A concentração das soluções de TR foi mantida em 10 g R_2O_3/L e as concentrações da solução de carbonato de amônio foram 400, 300, 200, 100 e 50 g/L, usando-se em cada experimento uma aliquota de 25 mL de carbonato.

Estudou-se também a solubilidade dos carbonatos das terras raras em carbonato de amônio(400 g/L) em função da temperatura, em 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Numa outra série de experimentos procurou-se conhecer a solubilidade dos carbonatos de terras raras em meio carbonato de amônio-hidróxido de amônio. Neste caso, sobre 10 gramas de carbonato de amônio adicionou-se um determinado volume de hidróxido de amônio para aumentar o pH da solução. A esta mistura adicionou-se, como antes, o cloreto de terras raras até aparecimento de precipitado permanente(turbidez).

Estudou-se ainda o efeito da concentração das terras raras, usando-se soluções de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 g R_2O_3/L., adicionadas com o auxilio de bureta sobre a solução de carbonato de amônio(400 g/L) e carbonato de amônio(10g)/hidróxido de amônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Solubilidade dos carbonatos de TR Leves em carbonato de amônio 400 g/L, à temperatura ambiente (20-25°C). Concentração do cloretos de TR adicionados: l0 g/L.

Pela Figura l vê-se a tendência da variação do volume máximo de solução de cloretos de TR adicionado sobre a solução de carbonato de amônio.

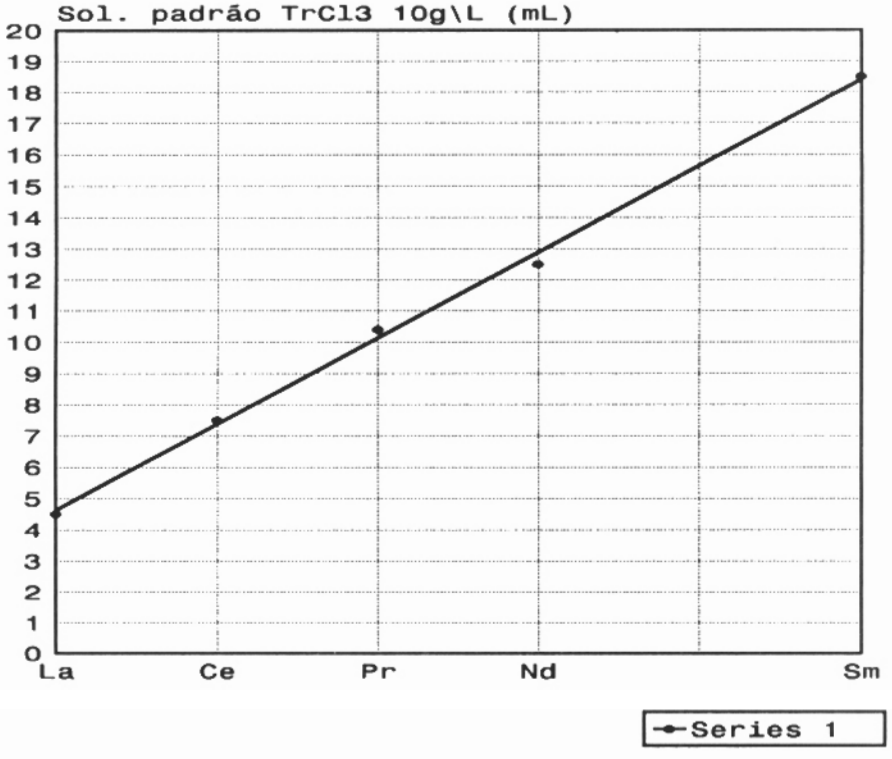

Fig. 1 : Variação do volume de solução padrão de $TrCl_3$ 10g\L adicionado ao carbonato de amônio (400g\L).

Observa-se pela Tabela I que a solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio aumenta do lantânio ao samário, sendo que os valores do Pr e Nd São próximos.

Tabela I

Solubilidade dos Carbonatos de TR Leves em Carbonato de Amônio 400 g/L, a 25°C. Cloretos de TR adicionados; 10 g/L

TR	Volume Adicionado (mL)	Solubilidade (g/L)
La	4,5	1,50
Ce	7,5	2,31
Pr	10,5	2,96
Nd	12,5	3,33
Sm	18,5	4,25

2. Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração de carbonato de amônio, à temperatura ambiente (20-25°C). Concentração dos cloretos de TR: 10 g/L

Observa-se pela Tabela II e Figura 2 que a solubilidade dos carbonatos de TR aumenta progressivamente com a concentração do carbonato de amônio e cresce do lantânio ao samário.

Novamente nota-se que a diferença de solubilidade entre praseodimio e neodimio é minima.

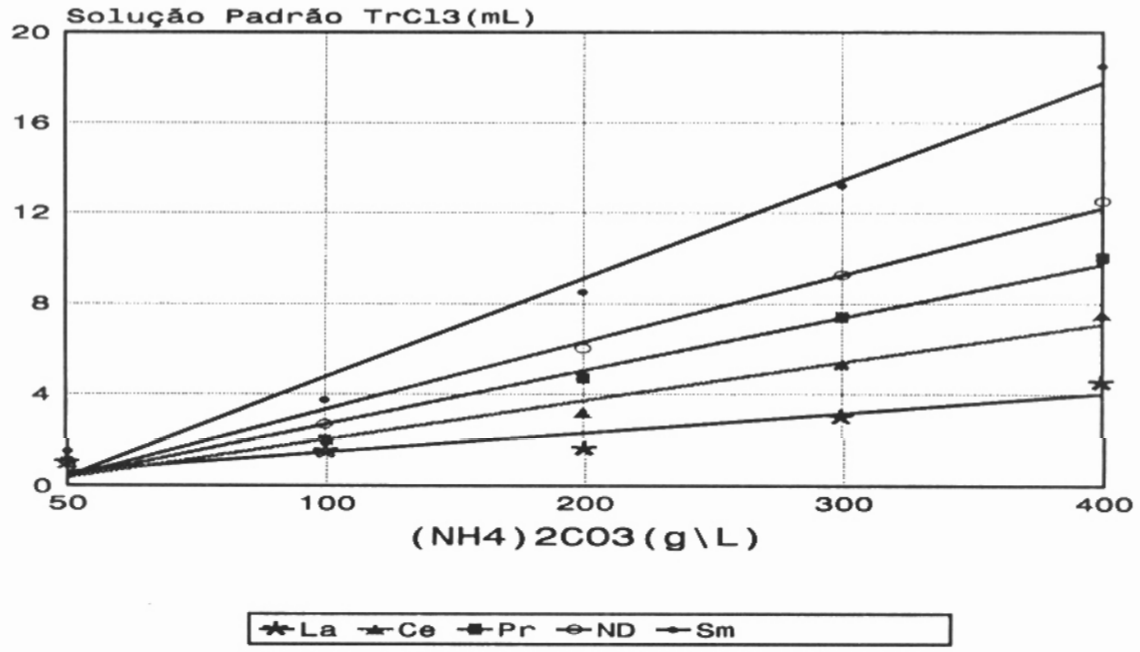

Fig. 2 : Variação do volume de solução padrão $TRCl_3$ 10g\L adicionado concentração de $(NH_4)_2CO_3$.

Tabela II

Solubilidade dos Carbonatos de TR em Função da Concentração do Carbonato de Amônio, a 25°C. Cloretos de TR Adicionados: 10 g/L.

Carbonato de amônio (g/L)	Solubilidade carbonatos TR (g/L)				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
50	-	0,2	0,31	0,38	0,57
100	0,2	0,38	0,74	0,97	1,30
200	0,6	1,13	1,58	1,94	2,54
300	1,07	1,75	2,28	2,70	3,46
400	1,50	2,31	2,86	3,33	4,25

3. Solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio de 400 g/L em função daTemperatura.Concentração dos cloretos de TR adicionados: l0 g/L.

Observa-se pela Tabela III e Figura 3 a variação da solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura.

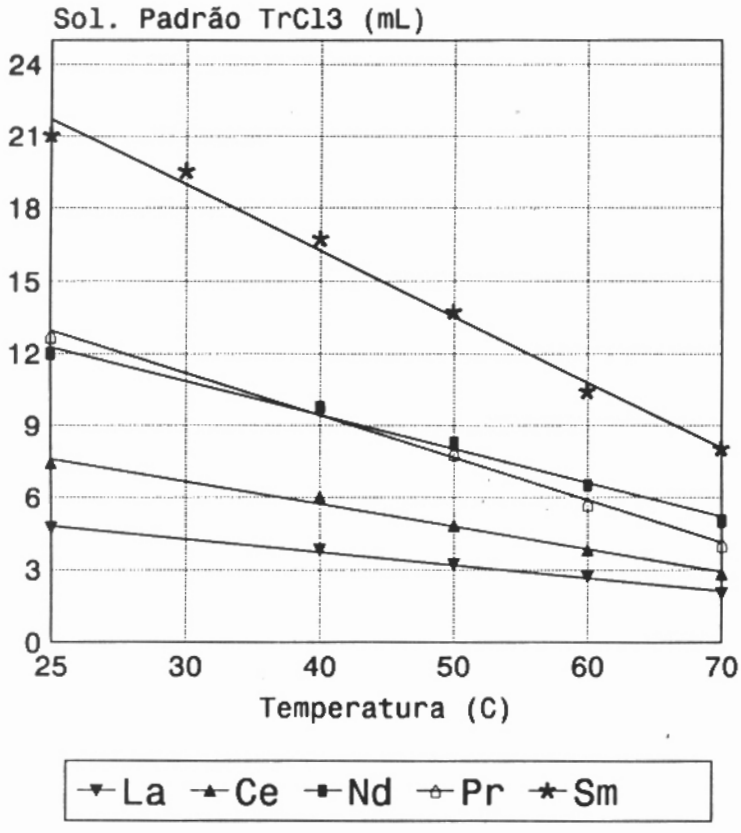

Fig. 3 : Variação dos volumes de solução padrão de $TrCl_3$(10gR_2O_3/L) com a temperatura em meio $(NH_4)_2CO_3$ (400g\L) para os elementos: La, Ce, Pr, Nd e Sm.

Tabela III

Solubilidade dos Carbonatos de TR leves em Carbonato de Amônio 400 g/L em Função da Temperatura. Cloretos de TR adicionados: l0 g/L.

Temperatura	Vol.Adicionado (mL)					Solubilidade (g/L)				
(°C)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	4,7	7,4	12	12,7	21	1,50	2,31	2,96	3,33	4,25
40	3,8	6,0	9,7	9,8	16,5	1,32	1,94	2,81	2,82	4,00
50	3,2	4,8	8,2	7,8	13,5	1,13	1,61	2,48	2,37	3,51
60	2,7	3,8	6,5	5,8	10,4	0,97	1,32	2,06	1,89	2,93
70	2,0	2,8	5,0	4,0	8,0	0,74	1,00	1,67	1,38	2,42

Pelos valores da Tabela III e Figura 3 observa-se claramente que a solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio diminui progressivamente com o aumento da temperatura.

4. Solubilidade dos Carbonatos de TR Leves na Mistura Carbonato de Amônio/Hidróxido de amônio.

Observa-se pelos valores apresentados na Tabela IV que a solubilidade dos carbonatos de terras leves aumenta quando se adiciona hidróxido de amônio à solução de carbonato de amônio, mantendo-se também a tendência já observada de que a solubilidade cresce do lantânio ao samário. Pelos valores da Tabela IV nota-se que a solubilidade dos carbonatos de TR é maior na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio quando comparado com a solubilidade das mesmas terras no carbonato de amônio.

Tabela IV

Solubilidade dos Carbonatos de TR Leves no Sistema Carbonato de Amônio(400g/L)e no sistema hidróxido de amônio / carbonato de amônio (400g/L) Cloretos de TR adicionados: l0 g/L. Temperatura ambiente(20-25^{o}C).

Sistema	Vol.Adicionado (mL)					Solubilidade (g/L)				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
$(NH_4)_2CO_3$	4,7	7,4	10	12,7	18	1,58	2,28	2,86	3,37	4,19
$NH_4OH/(NH_4)_2CO_3$	6,5	11,4	16	20	28,5	2,06	3,13	3,9	4,51	5,33

Também pela Figura 4 pode-se observar a influência da adição de hidróxido de amônio ao carbonato de amônio, contribuindo para o aumento da solubilidade dos carbonatos de TR.

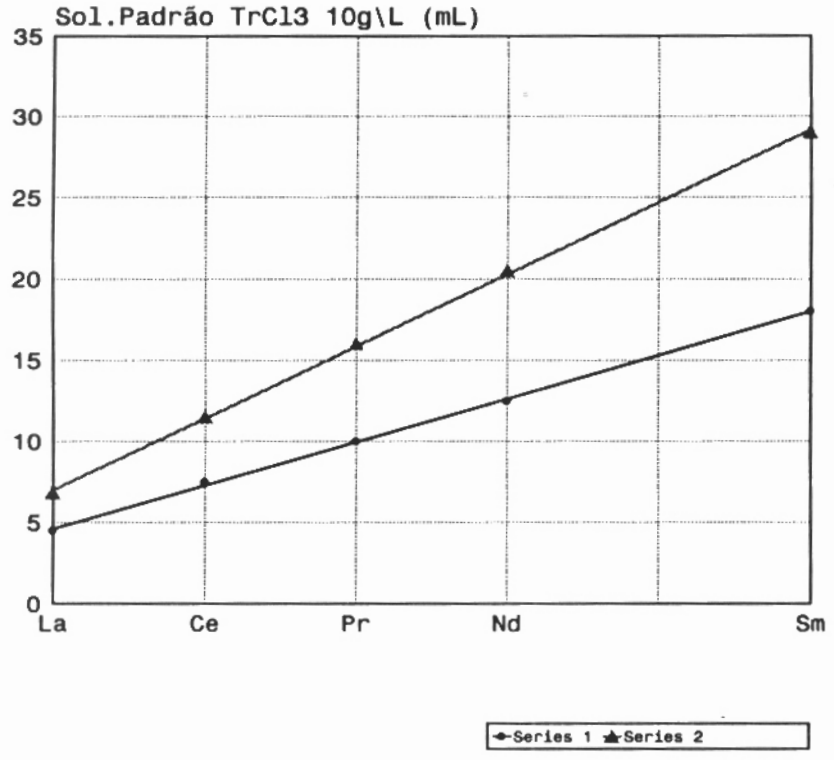

Fig. 4 : Comparação dos volumes de solução padrão $TrCl_3$ 10g\L nos sistemas $(NH_4)_2CO_3$ (400 g\L) e $NH_4OH/(NH_4)_2CO_3$ (400/L).

5. Efeito da Concentração das TR na Solubilização dos Carbonatos de TR em Carbonato de Amônio/Hidróxido de Amônio.

Examinando-se as Figuras 5,6,7 e 8 nota-se que o aumento da concentração dos cloretos de terras raras leves contribui para o aumento da solubilização dos correspondentes carbonatos na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio. Para o samário e neodimio a solubilização aumenta em função da concentração de Sm e Nd até 70 g/L, diminuindo em seguida. Para praseodimio e cério este efeito é notado até 40 g/L, depois a solubilidade diminui.

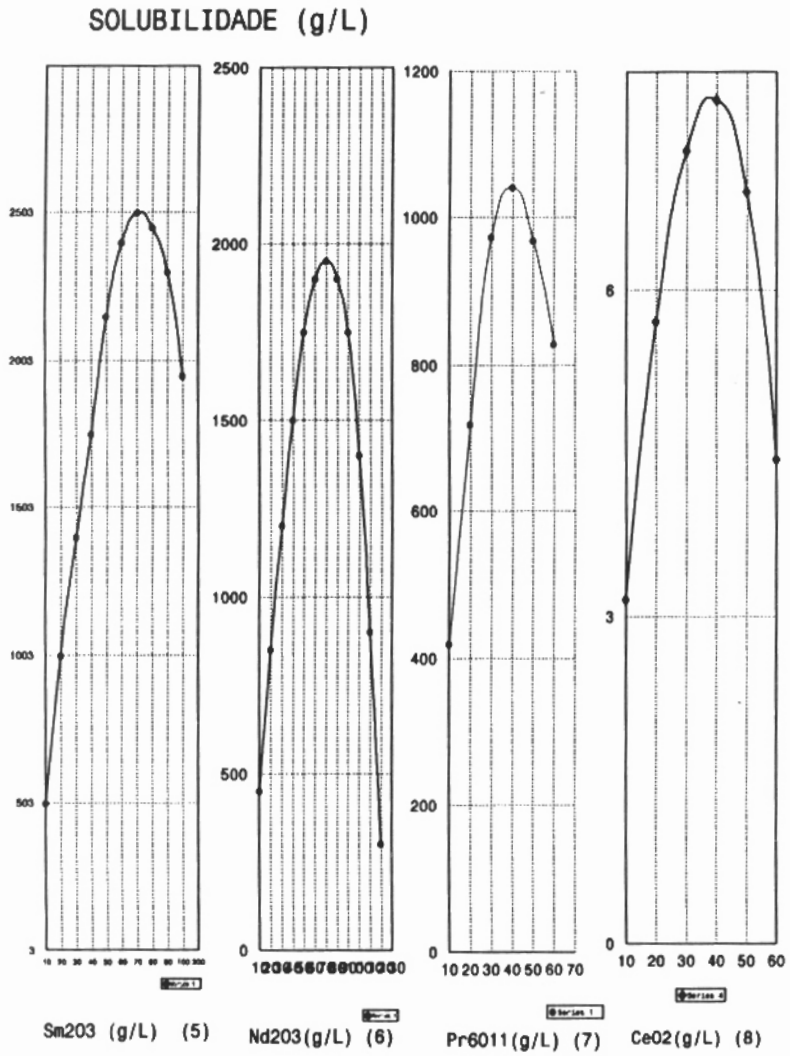

Fig. (5)(6)(7)(8) : Comportamento da solubilidade dos carbonatos de terras leves em função da concentração de terras raras no sistema $NH_4OH/(NH_4)_2CO_3$

REFERÊNCIAS

[l] Fischer,W., Muller, J., and Niemann, K.E., Z.anorg.allgem. Chem.63(l955) 282.

/2/ Press,J., and A.Dussik, Z.anorg.allgem.l3l(l923) 175

/3/ Meyer,R.J., Z.anorg.Chem., 4l(l904)97

/4/Yamaguchi,Q.Kimigiura and K.Shimizu,Z.anorg.allgem.Chem.,5l4, (l984) 205.

/5/ Jaffe,H.W.,Meyrowiiz,R.;Evans,W.T.Jr.,Am.Mineral 36(l953)74l

/6/ Pecora,W.T., Kerr,J.H.,Am.Mineral36(l953)ll69

[7] Ambrozhii, W.N., Luchinikova, B.S., Sidorova, M.I., Zh. Neorg.Khim., 5 (l960) 366.

/8/ Ross,S.D.,Goldsmith,J.A.,Spectrochim.Acta A20(l964)78l

[
9] Pannetier, G., Nataf,J., Dereine,A., Bull.Sc.Chim.Fr.2, (l965) 3l8.

l0/ Charles,R G., J.Inorg.Nucl.Chem.27(l965)l498

/11/Sastry,R.L.N.,Yoganarisimhan,S.R.,Mehrota,P.N.,Rao,O.N.R., J.Inorg.Nucl.Che.28(l966)ll65

/12/Shing,D.R., Brick,H.A., Inorg.Chem.7(l968)l340

/13/Tselik,I.N.;ShvartsmanV.Ya;Fedorenko,V.D.; Russ.J.Inorg.Chem.l3(l968)53

/14/Caro,P.E., Lamaitre-Blaise,M.,Acad.Sci.,Ser.C.267(l968)l594

/15/Caro,P.E., Lamaitre-Blaise,M.,Acad.Sci.,Ser.C269(l970)677

[l6]Caro,P.E., Lamaitre-Blaise,M., Dexpert, H., Sawyer, J., C.R.Acad.Sci.Ser.(C272(l97l)57.

/17/Wakita,H.;Nagashima,K.:Bull.Chem.Soc.Japn.45(l972)2476

/18/Tareen,J.A.K.;Kutty,T.R.N.,J.Cryst.Growth 50(l980)527

/19/Nagashima,K.,Wakita,H.,Mochizuki,A.,Bull.Chem.Soc.Jpn., 46 (l973) l52.

/20/Hinode,Hirofumi, Renu Sharm and Leroy Eyring, Journal of Solid State Chemistry 84(l990)l02-ll7.

/21/Head,E.L. and C.H.Holley,Jr., in "Rare Earth Research"(K.Norres,ed.)vol.2, 5l,Gordon & Breach, New York, (l964).

/22/Saluski,M.L. and L.L.Quill,J.Amer.Chem.Soc.,72(l950)3306

/23/Taketatsu,Tomitsugu, Bull.Chem.Soc.Japan, 35(1962)1573-1576

/24/Taketatsu,Tomitsugu, Bull.Chem.Soc.Japan, 36(1963)549-53

/25/Taketatsu,Tomitsugu, Analytica Chimica Acta, 32(1965)40-45

/26/Sinha,S.P. - Fresenius Z.Anal.Chem.(1982)

/27/Firsching, F.Henry and Javad Mohammadzadel, Journal of Chemical and Engineering Data, 3(1986)40-42.

/28/Tomida,E.K., Public.I.Q.USP()1975)

/29/Dantas,E.E.Keiko e A.Abrão, Anais da Assoc.Bras.Quimica, 33(1-4) (1982)43-46.

/30/ Treadwell, F.P, Tratado de Quimica Analitica, Analisis Qualitativo, Manuel Marin, Editor, Barcelona,1944, p.556- 571.