

MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS, COM SEPARAÇÃO
PRÉ-IRRADIAÇÃO SEGU DA DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA.
APLICAÇÃO AOS PADRÕES BRASILEIROS BB-1 E GB-1.

A.L. Alcalá¹, A.M.G. Figueiredo¹, L.S. Marques², R. Astolfo²

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Divisão de Radioquímica
Caixa Postal 11.049 - 01000 - São Paulo, Brasil.
2. Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo
Departamento de Geofísica
Caixa Postal 30.627 - 01051 - São Paulo, Brasil.

ABSTRACT

In order to determine the rare earth elements (REE) in rocks, by neutron activation analysis, a group separation, before irradiation, was developed.

The Brazilian geological standards CD-1 and GD-1, provided by Instituto de Geociências da Universidade da Bahia, were analyzed.

The method was based on acid digestion of the samples, cation exchange separation with a Dowex 50WX8 column and coprecipitation of the REE with calcium oxalate. Interferents like U, Th, Ta and Fe were eliminated.

The concentration values of ten REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb and Lu) were determined. The analysis of Pr brought a contribution to the knowledge of the REE contents in these geological standards, since there are not yet results in the literature.

The other REE data obtained were compared with literature values and some discrepancies are discussed.

RESUMO

Foi desenvolvido um método de separação dos elementos terras raras (ETR), prévio à irradiação, para a determinação destes elementos em rochas, por análise por ativação com neutrons.

Foram analisados os padrões geológicos brasileiros DD-1 e GB-1, fornecidos pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.

O método consistiu na digestão ácida das rochas, retenção dos ETR em uma resina Dowex 50WXB, posterior eluição com HCl 6M e coprecipitação dos ETR com oxalato de cálcio. Desse modo, interferentes como U, Th, Ta e Fe foram eliminados.

Determinaram-se dez elementos da família (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb e Lu). A determinação de Pr constitui uma contribuição importante ao conhecimento do teor dos ETR nesses padrões, desde que ainda não existem resultados na literatura. Os valores obtidos para os demais ETR foram comparados com os dados já existentes e algumas discrepâncias são discutidas.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) têm sido muito utilizados em estudos geoquímicos visando aplicações tanto de importância econômica (Neary & Highley, 1984), como também em investigações petrogenéticas (Allègre & Minster, 1978; Hanson, 1980; Haskin, 1984; Le Roex, 1987).

Diversas técnicas analíticas são empregadas para a determinação desses elementos químicos em amostras geológicas. Entretanto, o método de ativação neutrônica associado à espectrometria de raios X e gama, empregando-se detectores de alta resolução, destaca-se dos demais por apresentar uma série de vantagens que fazem com que essa técnica seja aplicada em um grande número de laboratórios.

A análise por ativação neutrônica fornece resultados com elevada precisão e exatidão, apresentando também alta sensibilidade e grande rapidez (Henderson & Williams, 1981; Potts, 1983; Vaccinzellos et al., 1986). Esta técnica permite determinar simultaneamente, em medidas puramente instrumentais, em geral oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) presentes a níveis de traços (Henderson & Pankhurst, 1984; Marques et al., 1989). Por requerer pequenas quantidades (aproximadamente 100 mg) de material para análise, o método é bastante apropriado para determinações em minerais (Luhr & Carmichael, 1980; Villemant et al., 1981; De Pieri et al., 1984).

Entretanto, o método de análise por ativação neutrônica instrumental apresenta limitações quando é de interesse determinar um maior número de elementos da família ou nos casos em que as concentrações dos ETR são muito baixas (inferiores a 0,1 ppm). Além disto, quando há interferências espectrais acentuadas, absorção da radiação gama pela amostra, saturação do sistema de detecção devido à alta atividade X e gama induzida e interferências provocadas pela formação de produtos de fissão do urânio, torna-se necessário efetuar um processamento químico pré ou pós-irradiação.

Neste trabalho é apresentado um método de separação química pré-irradiação, semelhante ao proposto por Voldet & Haerdi (1976) que se baseia na retenção dos ETR em uma resina de troca iônica com posterior eluição e precipitação dos oxalatos. A aplicação deste método permite tanto aperfeiçoar a qualidade dos resultados de medidas instrumentais, como também analisar elementos de difícil determinação sem tratamento químico da amostra, como por exemplo praseodímio e hólmio.

O processo de separação estabelecido foi aplicado na análise de padrões geológicos brasileiros DD-1 e GB-1 (UFBA) que apresentam, até o momento, poucos resultados para as concentrações dos ETR (Outra, 1984; Figueiredo & Marques, 1989).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de se aplicar o método de separação pré-irradiação dos ETR a amostras geológicas, foi necessário estabelecer as melhores condições experimentais para retenção e eluição destes elementos. Para tanto,

alguns dos ETR separadamente, com o objetivo de se construir suas curvas de eluição.

2.1. Estabelecimento do método de separação pré-irradiação

Os ETR escolhidos para o estabelecimento do método foram os elementos La, Eu e Yb, respectivamente representantes dos ETR leves, intermediários e pesados. Desse modo, pode-se estimar o comportamento de todo o grupo dos lantanídeos. O elemento Yb foi escolhido ao invés do Lu devido às suas características nucleares mais favoráveis para o uso como traçador radioativo.

2.1.1. Preparação das Soluções de Traçadores Radioativos

Cerca de 2 mg dos óxidos de cada um dos elementos (La, Eu e Yb) foram acondicionados separadamente em envelopes de alumínio, colocados em recipientes apropriados para uso no reator IEA-R1 e irradiados por 8 horas em um fluxo de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹. Desse modo foram obtidos principalmente os radioisótopos ¹⁴⁰La ($t_{1/2}$ = 40,3 h), ¹⁵²Eu ($t_{1/2}$ = 12,2 a), ¹⁶⁹Yb ($t_{1/2}$ = 30,6 d) e ¹⁷⁵Yb ($t_{1/2}$ = 101 h).

Após um tempo de resfriamento de 1 dia (para o La) e de cerca de 5 dias (para o Yb e Eu), foram preparadas soluções dos elementos irradiados por dissolução a quente dos seus óxidos em HCl 0,1 M. As concentrações das soluções obtidas foram da ordem de 0,2 mg/ml.

As concentrações das soluções foram escolhidas de modo que uma alíquota de 1,0 ml da solução de traçador produzisse uma atividade da ordem de $1,5 \times 10^6$ contagens por minuto em um detector de raios gama de NaI(Tl) acoplado a um analisador monocanal. Esta atividade foi suficiente para acompanhar o radioisótopo durante o processo cromatográfico.

2.1.2. Preparação da Coluna de Troca Iônica e da Solução Carga

A resina utilizada foi a Dowex 50WX3 (200-400 mesh, 15 mm de diâmetro, 120 mm de altura) previamente acondicionada em HCl 4M.

Com o objetivo de reproduzir as condições encontradas na análise de uma amostra geológica, a solução carga foi preparada a partir de uma amostra de rocha, dissolvida conforme o processo descrito a seguir (vide item 2.2.1). Isto foi feito pois os resultados obtidos somente com as soluções de traçadores poderiam não ser representativos, devido a outros elementos presentes na matriz.

Desse modo, foram preparadas três soluções, cada uma contendo 1 ml da solução de cada traçador, adicionado a 5 ml da solução de HCl 0,1M obtida ao final do processamento de dissolução da rocha (vide item 2.2.1).

2.1.3. Construção das Curvas de Eluição

As soluções preparadas, cada uma contendo um dos traçadores radioativos, foram percoladas na coluna, com uma vazão de 0,5 ml/min. A eluição foi feita com 170 ml de solução de HCl 6M.

Para a construção das curvas de eluição, foram tomadas alíquotas de 1 ml, a cada 2 ml de eluído. Essas alíquotas foram medidas no detector de NaI(Tl). A partir das atividades determinadas, foram estabelecidas as curvas apresentadas na figura 1. Desse modo pode-se constatar que, nessas condições, os ETR são totalmente eluídos no intervalo de 10 a 140 ml, iniciando com os pesados e finalizando com os leves.

2.2. Aplicação do método a padrões geológicos

Tendo se estabelecido as melhores condições experimentais para a pré-separação dos ETR, aplicou-se o método na análise dos padrões geológicos brasileiros DD-1 e DD-1.

Todos os reagentes utilizados no processamento foram de grau analítico.

2.2.1. Tratamento das Amostras

Cerca de 200 mg da rocha padrão pulverizada sofreram ataque químico com uma mistura de ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico concentrados (2 ml de cada) em bomba de teflon, por oito horas, em estufa a 90°C.

Após esta etapa, evaporaram-se os ácidos e o resíduo foi retornado em

hidróxido de ferro por adição de hidróxido de amônio concentrado. No caso do padrão GD-1 foi necessário adicionar, nesta etapa, 1 ml de solução de carregador de ferro (1 mg de Fe por ml), para que a precipitação do hidróxido de ferro e, conseqüentemente, a coprecipitação dos ETR fosse quantitativa.

A solução obtida foi centrifugada, o sobrenadante desprezado e o precipitado lavado com água destilada contendo algumas gotas de NH_4OH . O processo foi repetido e o sobrenadante desprezado.

Os hidróxidos foram dissolvidos em HCl diluído, a solução foi transferida para um bequer e evaporada até quase a secura. O resíduo foi retomado em 5 ml de HCl 0,1M.

2.2.2. Cromatografia de Troca Iônica

A preparação da coluna e as condições de percolação e eluição foram descritas no item 2.1.

Conforme estabelecido, foram desprezados os 10 primeiros ml do eluído e os 140 ml seguintes foram reunidos em um mesmo recipiente.

2.2.3. Precipitação dos Oxalatos

A solução obtida na etapa anterior, adicionaram-se 2 ml de solução de nitrato de cálcio de concentração 1 mg/ml. Evaporou-se a solução à secura, retomou-se o resíduo em solução de hidróxido de amônio ($\text{pH} = 5$) e precipitaram-se os oxalatos, adicionando-se 2 ml de solução saturada de ácido oxálico. Centrifugou-se a solução, desprezou-se o sobrenadante e secou-se o precipitado em estufa a 90°C por cerca de 8 horas.

O precipitado de oxalatos obtido foi transferido quantitativamente para cápsulas de polietileno de alta pureza apropriadas para irradiação.

2.2.4. Preparação das Soluções de Padrões de Terras Raras

Como padrão, foram utilizadas concentrações conhecidas dos ETR. Essas soluções foram preparadas pela dissolução de óxidos de ETR de alta pureza em solução de HCl 0,1M, de modo a obter concentrações bem definidas (da ordem de 1 mg/ml). Aliquotas convenientes das soluções preparadas foram pipetadas sobre papel de filtro que foram acondicionados em cápsulas de polietileno idênticas às que foram utilizadas para as amostras.

2.2.5. Irradiação e Contagem

Amostras e padrões foram irradiados conjuntamente, em um mesmo dispositivo de irradiação, durante 8 horas em fluxo de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹.

A determinação dos radionuclídeos foi feita por espectrometria gama, utilizando-se um detector de Ge(Li) de resolução 2,7 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co .

As características nucleares dos elementos analisados, bem como o tempo decorrido entre o final da irradiação e a medida da atividade (tempo de decaimento) para cada elemento encontram-se na tabela 1.

As concentrações dos ETR foram calculadas comparando-se a intensidade da radiação gama característica em cada rocha padrão analisada e nos padrões pipetados. Maiores detalhes sobre o princípio do método podem ser encontrados em Vaccaro et al. (1986), Marques et al. (1989) e Figueiredo & Marques (1989).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os padrões DD-1 e OD-1, utilizando-se o procedimento experimental estabelecido, encontram-se na tabela 2, juntamente com os valores apresentados na literatura (Dutra, 1984; Figueiredo & Marques, 1989).

A determinação do elemento praseodímio, para o qual não existem ainda resultados na literatura, constituiu uma contribuição ao conhecimento do teor dos ETR nos padrões analisados.

Pode-se observar que os resultados obtidos para o padrão DD-1 concordam com os valores já existentes. Para o padrão OD-1 notam-se algumas discrepâncias, principalmente para os ETR pesados, isto poderia ser explicado por uma possível perda nas primeiras frações de eluição, uma vez

terminações efetuadas foram concordantes, se houve uma perda, deve estar relacionada com a composição química deste padrão (granito) muito diferente da do DD-1 (basalto).

Além disso, deve-se ressaltar que este trabalho encontra-se em andamento e que os resultados são preliminares. Deve-se considerar também que, como existem poucos dados na literatura, a incerteza nos valores verdadeiros é ainda relativamente grande.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de pré-separação desenvolvido mostrou-se eficiente, para separação do grupo dos ETR de elementos interferentes no espectro de raios gama, principalmente tântalo, tório e ferro. O primeiro prejudica a análise de Yb e Gd, o tório interfere na determinação de Gd e Tb e o ferro na determinação do Ce.

Além disso, uma vez que o urânio é eliminado no processo de separação pré-irradiação, não há formação dos produtos de fissão ^{140}La , ^{153}Sm , ^{141}Ce e ^{147}Nd (Landsberger, 1986). Estes radioisótopos, por serem os mesmos utilizados para os cálculos de concentração desses elementos, prejudicam as análises quando a concentração de urânio na amostra for relativamente elevada (May & Pinte, 1984).

Uma vez livre das interferências, obtiveram-se espectros de raios gama menos complexos, observando-se de forma qualitativa apenas a presença de Sc, Ca (devido a adição deste elemento como carregador) e Na (em pequenas quantidades).

Além das vantagens já citadas, o método de separação desenvolvido é simples e rápido, possibilitando o processamento de várias amostras simultaneamente.

Em relação à separação radioquímica (após a irradiação), o método apresenta a vantagem adicional de se evitar o manuseio de material radioativo (no caso, a amostra irradiada), não requerendo a utilização de laboratórios equipados para essa finalidade. Além disso, a pré-separação permite determinar elementos que produzem radioisótopos de meias vidas relativamente curtas, como por exemplo praseodímio e hólmio, que não podem ser determinados nas separações radioquímicas convencionais, já que os radioisótopos decaem significativamente durante o processamento.

Para a determinação do elemento Dy, cujo radioisótopo ^{165}Dy apresenta meia vida de 2;36 h, poderão ser efetuadas irradiações curtas (até 30 minutos). Após um tempo de decaimento de cerca de 10 dias as mesmas amostras poderão ser reirradiadas, por 8 horas, possibilitando a determinação dos demais ETR.

Já que os elementos Gd e Tm formam, no processo de ativação, radioisótopos de meias vidas bem mais longas (^{153}Gd - $t_{1/2} = 236$ d; ^{170}Tm - $t_{1/2} = 128$ d) poderão ser efetuadas medidas após um tempo de decaimento de cerca de 2 meses. Este tempo é suficiente para o decaimento do ^{153}Sm , principal interferente nessas determinações.

O trabalho encontra-se ainda em fase de desenvolvimento, pretendendo-se efetuar um maior número de análises, para aprimorar a qualidade dos resultados, bem como realizar a determinação de outros ETR, como por exemplo Gd, Dy e Tm.

5. AGRACECIMENTOS

Um dos autores, A.L. Alcalá, agradece à CAPES pela concessão da bolsa de estudos a nível de mestrado. Este trabalho contou com o apoio financeiro da FINEP.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEORE, C.J. & MINSTER, J.F. (1978) Quantitative models of trace element behaviour in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38: 1-25.
- DE PIERI, R.; GREGNANIN, A.; STELLA, R.; VALENTINI, M.T.G. (1984) Coefficienti di distribuzione cristallo-liquido dei minerali nelle

- DUTRA, C.V. (1984) Método para determinação de traços e subtraços de terras raras em rochas por espectrometria de plasma (ICP) - Aplicação em petrogênese. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia - Rio de Janeiro, 4:4792-4805.
- FIGUEIREDO, A.M.G. & MARQUES, L.S. (1989) Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian geological standards GD-1 and GD-1 by neutron activation analysis. *Geochim. Bras.*, no prelo.
- HANSON, G.N. (1980) Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8:371-406.
- HASKIN, L.A. (1984) Petrogenetic modelling. Use of rare earth elements. In: P. Henderson (ed.) *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, p.115-152.
- HENDERSON, P. & WILLIAMS, G.T. (1981) Application of intrinsic Ge detectors to the instrumental neutron activation analysis for rare earth elements in rocks and minerals. *J. Radioanal. Chem.*, 67:445-452.
- HENDERSON, P. & PANKHURST, R.J. (1984) Analytical chemistry. In: P. Henderson (ed.) *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, p.467-499.
- LANDSDERGER, S. (1986) Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis. *Chem. Geol.*, 57:415-421.
- LE ROEX, A.P. (1987) Source regions of mid-ocean ridge basalts: evidence for enrichment processes. In: M.A. Menzies & C.J. Hawkesworth (eds.) *Mantle metasomatism*. Academic Press Inc., p.389-422.
- LUHR, J.F. & CARMICHAEL, I.S.E. (1980) The Colima Volcanic Process, Mexico. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 71:343-372.
- MARQUES, L.S.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A. (1989) Geoquímica analítica dos elementos terras raras. Aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. In: *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM, no prelo.
- MAY, S. & PINTE, E.G. (1984) Dosage par activation neutronique des terres rares dans des roches uranifères. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 81:273-281.
- NEARY, C.R. & HIGHLEY, D.E. (1984) The economic importance of the rare earth elements. In: P. Henderson (ed.) *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, p.423-466.
- POTTS, P.J. (1983) Gamma ray photopeak interferences found in the instrumental neutron activation analysis of silicate rocks. *J. Radioanal. Chem.*, 79:363-370.
- VASCONCELLOS, M.B.A.; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; REQUEJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. (1986) Alguns aspectos do problema da análise por ativação dos lantanídeos. Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1:1-19.
- VILLEMANT, B.; JAFFREZIC, H.; JORON, J.L.; TREUIL, M. (1981) Distribution coefficients of major and trace elements; fractional crystallization in the alkali basalt series of Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:1997-2016.
- VOLDET, P. & HAERDI, W. (1976) Determination of europium and dysprosium in rocks by neutron activation and high-resolution X-ray spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 87:227-231.

LEGENDAS DAS TABELAS E DA FIGURA

Tabela 1 - Características nucleares dos elementos analisados. Energia dos raios gama utilizados nos cálculos e tempo de decaimento para as contagens.

Tabela 2 - Resultados preliminares para a concentração dos ETR nos padrões geológicos brasileiros DD-1 e OD-1.

Figura 1 - Curvas de eluição referentes aos elementos La, Eu e Yb.

Tabela 1

ELEMENTO	RADIOISÓTOPO	MEIA VIDA	ENERGIA (keV)	DECAIMENTO (d)
La	^{140}La	40,3 h	328,6 486,8 1595,4	2
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4	10
Pr	^{142}Pr	19,2 h	1575,5	2
Nd	^{147}Nd	11,1 d	531,0	10
Sm	^{153}Sm	47,1 h	103,2	2
Eu	^{152}Eu	12,2 a	121,8 344,2 1407,5	10
Tb	^{160}Tb	73 d	298,6 879,4	10
Ho	^{165}Ho	26,9 h	80,6	2
Yb	^{175}Yb	101 h	396,1	6
	^{169}Yb	30,6 d	177,0 197,8	10
Lu	^{177}Lu	6,75 d	113,0 208,4	10

h = horas; d = dias; a = anos

	PADRÃO BB - 1			PADRÃO GB - 1		
	Este Trabalho	Figueiredo & Marques(1989)	Dutra (1984)	Este Trabalho	Figueiredo & Marques(1989)	Dutra (1984)
La	34,0 ± 0,8	32 ± 2	31,8	60 ± 5	66 ± 3	63
Ce	65 ± 2	68 ± 4	63,3	94 ± 2	119 ± 4	108
Pr	7,4 ± 0,6	---	---	12 ± 1	---	---
Nd	34 ± 3	32 ± 5	32,7	34 ± 3	38 ± 6	39
Gm	5,9 ± 0,8	6,7 ± 0,6	8,1	5,4 ± 0,1	6,6 ± 0,5	7,8
Eu	1,5 ± 0,1	1,60 ± 0,09	1,6	0,71 ± 0,02	0,98 ± 0,05	0,97
Tb	0,9 ± 0,1	0,88 ± 0,07	---	0,23 ± 0,06	0,40 ± 0,02	---
Ho	0,89 ± 0,03	---	1,2	0,34 ± 0,05	---	0,35
Yb	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,5	0,40 ± 0,06	0,73 ± 0,09	0,61
Lu	0,40 ± 0,06	0,42 ± 0,04	0,34	0,05 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,079

Curvas de eluição de La, Eu, Yb

