

OBTENÇÃO DE OXIDOS DE LANTANIO E NEODIMIO
PARA USO COMO PADRÕES ESPECTROQUIMICOSCarlos Alberto da S. **Queiroz**, Ana Maria Figueiredo
e Alcídio AbrãoINSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049-Pinheiros, 05499 - São Paulo

RESUMO

Apresentam-se neste trabalho os procedimentos para a tecnologia de obtenção de óxidos de neodímio e lantânio de elevada pureza e qualidade para uso como padrões espectroquímicos.

Na preparação do óxido de lantânio combinaram-se as técnicas de precipitação fracionada no sistema $\text{NH}_3/\text{ar}/\text{H}_2\text{O}_2$ e refino por cromatografia em resina de troca catiônica. Iniciando-se pela precipitação fracionada obteve-se um concentrado enriquecido 90% em lantânio, a partir de uma fração de carbonatos de terras raras de baixo teor em cério. Completou-se a purificação por troca catiônica, obtendo-se um óxido de lantânio de pureza $\geq 99,99\%$.

A partir também de uma fração de carbonatos mistos de terras raras enriquecida em neodímio, usou-se somente a tecnologia de troca catiônica com duas eluições sucessivas e EDTA como eluente. Na primeira eluição obteve-se um óxido de neodímio com pureza da ordem de 95%. Numa segunda eluição conseguiu-se um óxido de neodímio de pureza $\geq 99,99\%$.

Deu-se grande ênfase ao controle analítico para certificar-se da qualidade dos dois óxidos, usando-se os métodos espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de emissão com plasma e análise por ativação neutrônica.

ABSTRACT

Preparation of Lanthanum Oxide and Neodymium Oxide for
Use as Spectrochemical Standards

A simple procedure combining hydrolytic fractionation and ion exchange chromatography for the preparation of spectrochemical pure lanthanum and neodymium oxides has been developed.

For the preparation of lanthanum oxide the techniques of hydrolytic precipitation using the $\text{NH}_3/\text{air}/\text{H}_2\text{O}_2$ for removal of cerium, then a second precipitation using only a stream of air/NH_3 for the precipitation of praseodymium, neodymium and samarium, and final refining by cationic ion exchange were applied. Starting with a low cerium carbonate rare earths fraction an enriched 90% lanthanum concentrate was obtained. The refining was done by cationic ion exchange chromatography and ammonium salt of EDTA as eluant, a final $\geq 99.99\%$ pure lanthanum

oxide was obtained.

For neodymium the work was initiated from a mixed rare earth carbonate enriched in neodymium and applying only the cationic ion exchange chromatography with two successive elutions with ammoniacal EDTA. With the first elution a neodymium oxide 95% pure was prepared. Using this neodymium 95% for the loading of the cationic resin and elution with ammoniacal EDTA a final neodymium oxide of $\geq 99.99\%$ purity was obtained.

The analytical control for the quality assurance of lanthanum and neodymium oxide used the techniques of atomic absorption spectroscopy, emission plasma spectroscopy (ICP) and instrumental neutron activation analysis.

INTRODUÇÃO

As aplicações dos elementos das terras raras (TR), incluídos escândio e ítrio, tendem a se diversificar cada vez mais e, como consequência, as especificações de pureza dos óxidos correspondentes são cada vez mais exigentes.

Em países industrializados, com destaque para os Estados Unidos, França, Japão e Alemanha, que já dominam a tecnologia de separação e purificação das TR, acrescentando-se mais recentemente a China, que entrou agressivamente no mercado, várias áreas de aplicação das TR vem sendo desenvolvidas. Como destaque citam-se Química de Coordenação, Compostos Organo-Metálicos, Fósforos, Catálise heterogênea e homogênea, Química do Estado Sólido, Química Analítica e Ambiental, Biologia e Medicina, Laser e Supercondutividade.

Oxidos de terras raras com pureza igual ou superior a 99% ainda são de difícil aquisição no País, dependentes de importação. O IPEN/CNEN, S. Paulo, já dispõe de tecnologia para obtenção de alguns dos óxidos de TR de elevada pureza, em quantidades para atender, pelo menos em parte, a demanda interna dos próprios pesquisadores em várias áreas de trabalho. Atualmente, procura-se completar o desenvolvimento para a obtenção de óxidos de elevada pureza para uso como padrões primários de terras raras, procurando-se atingir o nível dos padrões espectroquímicos importados.

Em pesquisa anterior [1] obteve-se dióxido de cério para uso como padrão espectroquímico com pureza de 99,9%, combinando-se as técnicas de precipitação fracionada do cério(IV) e refino por cromatografia de troca catiônica. Separou-se o cério das demais terras raras no sistema $\text{NH}_3/\text{ar}/\text{H}_2\text{O}_2$. Transformou-se o precipitado de hidróxido de cério(IV) em cloreto de cério(III), completando-se a purificação por cromatografia em coluna de resina catiônica e sal de amônio de EDTA como eluente.

Na presente investigação associaram-se também as técnicas de precipitação fracionada das TR no sistema NH_3/ar usando-se como material de partida uma solução de cloreto de terras raras virtualmente isenta de cério. Obteve-se assim um concentrado com

teor de 90-95% em lantânio. Dissolveu-se este concentrado com ácido clorídrico, prosseguindo-se com o refino numa coluna de troca catiônica e sal de amônio de EDTA como eluente, obtendo-se como produto final La_2O_3 de pureza 99,99%.

Fez-se a purificação do neodímio usando-se somente a cromatografia de troca iônica em resina catiônica forte, a partir de um concentrado de 80% em Nd_2O_3 e 15% em Pr_6O_{11} , fornecido pela Nuclemon Minerio Quimica, S.Paulo. Usou-se como eluente sal de amônio do EDTA. Fez-se a caracterização analítica dos óxidos para certificá-los como padrões.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

Concentrado de lantânio

Usou-se uma fração enriquecida em lantânio e neodímio, proveniente da industrialização da monazita, fornecida pela Nuclemon Minerio Quimica, S.Paulo, apresentando a seguinte composição:

Tabela I

Composição Média dos Carbonatos de Terras Raras

| Elemento | Oxido (%) |
|----------|-----------|
| La | 42-47 |
| Ce | 3-7 |
| Pr | 6-9 |
| Nd | 30-34 |
| Sm | 4-5 |
| Gd | 2-4 |
| Y | 1-3 |

Concentrado de Neodímio e Praseodímio

Usou-se uma fração enriquecida em neodímio e praseodímio, também proveniente da monazita, fornecida pela Nuclemon Minerio Quimica, S.Paulo, com a seguinte composição:

Tabela II

Composição Média dos Carbonatos de Nd e Pr

| Elemento | Oxido (%) |
|----------|-----------|
| Nd | 85 |
| Pr | 9,5 |
| Sm | 2,5 |
| La | 1 |
| Ce | 1 |
| Gd | 0,5 |

Peróxido de Hidrogênio - 30% (130 vol.)

Sal de amônio do EDTA. Preparou-se uma solução estoque de concentração 300 g EDTA/L, dissolvendo-se o ácido com hidróxido de amônio.

Resina Catiônica S-100, Bayer, 50-100 mesh, usada na forma amônio.

Sistema de Colunas - Instaladas quatro colunas (100 cm x 5 cm diâmetro), em série, contendo cada uma 2 litros de resina, com capacidade para retenção de 170-200 g R_2O_3 cada coluna.

Procedimento

Lantânio

Tratamento da fração carbonato de TR

Dissolveu-se o carbonato de terras raras com ácido clorídrico 1:1, adicionando-se controladamente, em pequenas porções, o carbonato sobre o ácido, a quente, sob agitação constante. Terminada a dissolução filtrou-se para separação de algum insolúvel e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria [2], via oxalato e calcinação a óxido.

Separação do Cério

Separou-se o cério na mistura dos cloretos por precipitação hidrolítica do Ce(IV) por adição controlada e simultânea de H_2O_2 e NH_3 , sob agitação [3]. Neste experimento usou-se solução de cloretos de TR de concentração 100 g R_2O_3/L e pH 6. Elevou-se a temperatura da solução a $60^\circ C$, iniciando-se então o gotejamento do peróxido de hidrogênio 30% (130 volumes). Gerou-se o fluxo de amônia (NH_3) pela passagem controlada de ar comprimido através da solução de hidróxido de amônio. Terminada a precipitação do cério, observada periodicamente durante o experimento em pequenas alíquotas filtradas e analisadas rapidamente para saber se a reação estava completa, separou-se o precipitado por filtração [3]. No precipitado determinou-se o teor de cério e a taxa das outras terras raras arrastadas por coprecipitação.

Enriquecimento do Lantânio

Usando-se o filtrado do cério, procedeu-se como para a separação do lantânio usando a mesma técnica que para o cério, porém, sem a adição do peróxido de hidrogênio. Obtiveram-se várias frações, separadas decorridos períodos que variaram de 2 a 4 horas de precipitação. Usou-se fluxo de NH_3 obtido pelo arraste em ar comprimido através de uma solução de NH_4OH 1M [3]. Obteve-se, em cada fração, aproximadamente 27 g de óxido com teor de 90% em La_2O_3 , a ser usado posteriormente, após dissolução em HCl, para a purificação final por cromatografia de troca iônica.

Enriquecimento do Neodímio

Tratamento da fração carbonato de TR(Neodímio)

Dissolveu-se o carbonato de terras raras enriquecido em neodímio com ácido clorídrico 1:1, adicionando-se controladamente, em pequenas porções, o carbonato de TR sobre o ácido, a quente, sob agitação constante. Terminada a dissolução filtrou-se para a separação de algum insolúvel e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria [2,3], via oxalato e calcinação a óxido. A seguir, diluiu-se a solução dos cloretos de TR para se ter uma concentração de 10 g/l em R_2O_3 , ajustando-se o pH a 2. Fez-se a carga na coluna de resina com vazão de 6 mL/minuto, lavando-se depois a resina com água desmineralizada. Para o enriquecimento da fração neodímio (passando de 85 para 95%) fez-se a eluição com EDTA amoniacal.

Purificação Final de Lantânio e Neodímio por Troca Iônica

A partir dos concentrados de La_2O_3 95% e de Nd_2O_3 95%, ainda por troca catiônica, obtiveram-se os óxidos La_2O_3 99,99% e Nd_2O_3 99,99%. Aqui também, como na fase inicial de enriquecimento, fez-se a sorção das terras raras na resina usando-se uma solução de cloretos de La e de Nd de 10 g/L (óxidos), pH 2 e vazão de 6 mL/minuto.

Apresentam-se na Figura 1 as principais fases de purificação do lantânio e na Figura 2 as principais fases de purificação do neodímio, respectivamente

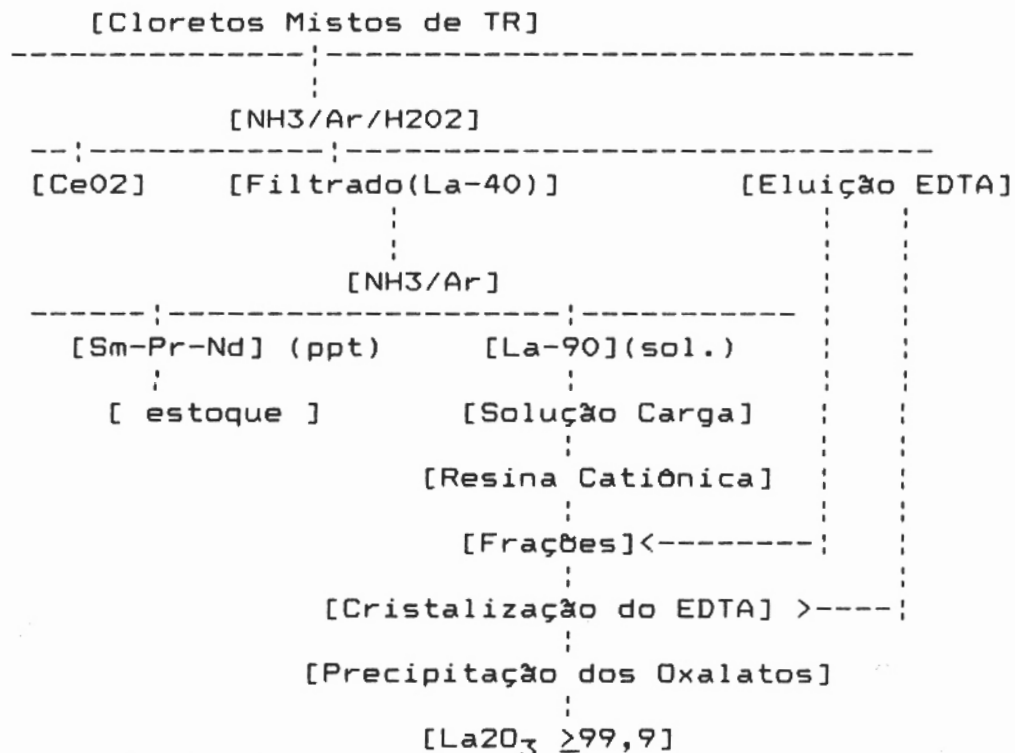


Figura 1. Principais Fases de Purificação de Lantânio

[Concentrado de Carbonato de Neodímio]

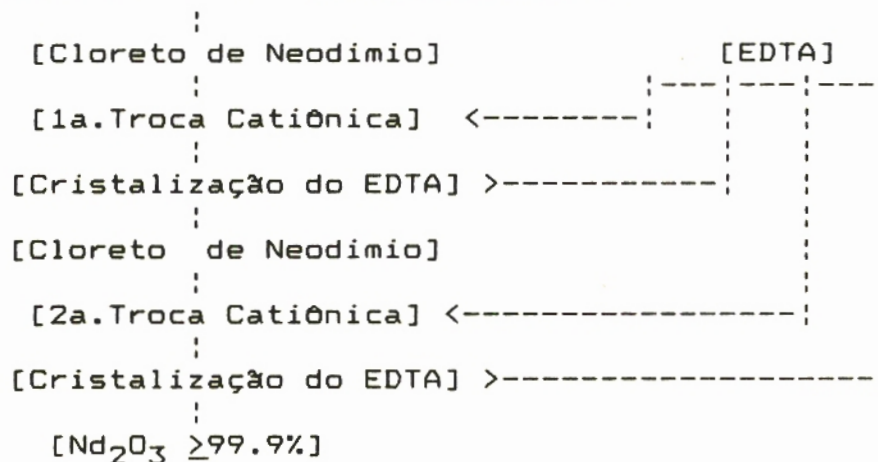


Figura 2. Principais Fases da Purificação de Neodímio

Caracterização Analítica

Durante os experimentos de separação do cério por precipitação hidrolítica, acompanhou-se a evolução da separação usando-se um teste simples para o cério. A uma pequena aliquota do filtrado adicionava-se NH_4OH 1:1 até o início da precipitação dos hidróxidos, a quente, adicionando-se então gotas de H_2O_2 : uma coloração amarelo-laranja indicava a presença do cério. Com um pouco de treino o teste se torna muito sensível e o próprio operador se sente seguro durante o experimento aplicando este simples ensaio.

Nos experimentos de enriquecimento de lantânio tomavam-se aliquotas dos filtratos isentos de cério, os quais eram evaporados e retomados com HNO_3 1:1 e novamente evaporados [2]. Retomavam-se os nitratos com água, aquecia-se e precipitava-se com ácido oxálico. Calcinava-se o oxalato a 900°C , em mufla, durante 2 horas. Esfriava-se em dessecador e pesava-se.

As frações constituídas por hidróxidos também eram tratadas com ácido para a completa dissolução e depois precipitadas com ácido oxálico e, de maneira idêntica, obtinham-se os óxidos.

Para o controle das diversas fases do processo, fez-se a determinação das outras terras raras como impurezas acompanhantes do elemento principal por espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP) a partir dos óxidos, os quais eram aliqüotados e dissolvidos [4]. Em todos os experimentos, para a determinação de TR traços nas frações puras fez-se extenso uso da técnica ICP, usando-se métodos já padronizados no IPEN/CNEN, S. Paulo [4].

Durante os experimentos de fracionamento por cromatografia nas colunas de resina catiônica, separava-se o EDTA

de cada fração por cristalização do ácido livre (EDTA) acidificando-se o eluido com ácido clorídrico até pH 1. Separava-se o EDTA por filtração. Aliquotas dos filtrados eram transformados em oxalato e óxidos. Controlava-se assim, em todos os experimentos, o balanço de massa.

No caso do lantânio, a simples inspeção visual do óxido já era uma indicação de sua pureza, uma vez que os prováveis acompanhantes eram cério, que contribuía para colorir o óxido com um leve tom amarelo, e o praseodímio, que tornava o óxido com tons escuros.

Fez-se a determinação de traços de outras terras raras como impurezas, nos óxidos La_2O_3 e Nd_2O_3 , ambos com pureza de 99,9%, usando-se a técnica da análise por ativação com nêutrons, descrita a seguir.

Análise por Ativação com Nêutrons

O método usado para o controle analítico dos óxidos de lantânio e neodímio foi a análise instrumental por ativação com nêutrons [5-7]. Esta técnica, dada a sua alta sensibilidade e por possibilitar a determinação de vários elementos simultaneamente, tem sido empregada na análise de impurezas em óxidos de terras raras de alta pureza [6].

O método consiste na irradiação com nêutrons, em um reator nuclear, de amostras e padrões, dando origem aos isótopos radioativos. A radiação gama induzida é medida em um espectrômetro de raios gama e comparada à radiação dos padrões. Cada radioisótopo possui características de emissão próprias (meia-vida e energia dos raios-gama), sendo a intensidade da radiação emitida diretamente proporcional à quantidade do isótopo induzido.

O procedimento adotado baseou-se no trabalho de Saiki e Lellis [7]. As amostras de óxidos de lantânio e neodímio, na forma de pó, foram pesadas em cápsulas de polietileno de alta pureza e submetidas à irradiação com nêutrons térmicos no reator IEA-R1 do IPEN. Juntamente com as amostras, foram irradiadas aliquotas de soluções de concentração conhecida dos elementos das terras raras analisados, preparadas por dissolução de óxidos de TR de grau de pureza espectrográfica (Johnson Mattheys Chemicals Limited) em ácido nítrico diluído, pipetadas sobre pedaços de papel de filtro de aproximadamente 1 cm^2 sob lâmpada de raios infravermelhos.

As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro ORTEC do tipo GEM, de resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do cobalto-60, acoplado a um microcomputador IBM/PS2, contendo uma placa ACE CARD 8K ORTEC e eletrônica associada. O tempo de contagem das amostras foi da ordem de 90 minutos. A análise dos espectros de raios gama foi feita por meio do programa VISPECT, desenvolvido na Divisão de Radioquímica do

IPEN.

Para a determinação dos elementos La, Pr, Sm, Ho e Lu no óxido de neodímio uma amostra de aproximadamente 20 mg foi irradiada por 30 minutos em um fluxo de nêutrons de $5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. As medidas da atividade gama foram realizadas 24 horas após a irradiação. Determinou-se o limite de detecção, nas condições da análise, para os elementos Eu e Tb, irradiando-se aproximadamente 100 mg de óxido de neodímio durante 8 horas em um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ e fazendo-se as medidas da atividade gama 30 dias após a irradiação. Aplicou-se o critério de Currie [5].

Para a análise do óxido de lantânio irradiou-se uma amostra de 80 mg durante 8 horas em um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, cuja atividade foi medida 35 dias após a irradiação. Desse modo determinaram-se os teores de neodímio e cério e o limite de detecção para o európio.

RESULTADOS

Na Tabela III apresentam-se os resultados para um experimento tipo na obtenção de óxido de lantânio de pureza espectrográfica, para uso como padrão.

Tabela III

| Condições de Eluição e Balanço de Massa na Obtenção Experimental de Oxido de Lantânio de Pureza Espectroquímica | | | | |
|---|-------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Carga: 250 g R_2O_3 | | | | |
| Cloretos de Terras Raras(lantânio) : 10 g/L | | | | |
| Eluente: EDTA amoniacal | | | | |
| Fração | Vol.EDTA(L) | Tempo Eluição(h) | R_2O_3 acumulado(g) | La_2O_3 (%) pureza |
| 1 | 8 | 24 | - | - |
| 2 | 11 | 24 | - | - |
| 3 | 19 | 72 | 4,3 | impuro |
| 4 | 7,5 | 24 | 12,3 | impuro |
| 5 | 4,5 | 24 | 12,8 | impuro |
| 6 | 9 | 24 | 20,3 | impuro |
| 7 | 23 | 72 | 42,0 | impuro |
| 8 | 6 | 24 | 47,5 | impuro |
| 9 | 7 | 24 | 53,9 | impuro |
| 10 | 7 | 24 | 58,9 | ≥95 |
| 11 | 7,5 | 24 | 63,5 | >99 |
| 12 | 241 | 816 | 238,0 | >99 |

Na Tabela IV apresentam-se as condições de eluição do neodímio, obtido na primeira operação colunar, a partir do concentrado de Nd_2O_3 85% e Pr_6O_{11} 15%.

Tabela IV

Condições de Eluição e Balanço de Massa na Obtenção Experimental de Óxido de Neodímio 95%.

Carga: 300 g R_2O_3
Cloretos de TR para a carga: 10 g R_2O_3/L
Eluente: EDTA amoniacal

| Fração n ^o | Volume (L) | Tempo (h) | R_2O_3 (g) | R_2O_3 acumul.(g) | Nd_2O_3 (%) |
|--------------------------|---------------|--------------|-----------------|------------------------|------------------|
| 1 | 49 | 144 | 13 | 13 | 74,3 |
| 2 | 51 | 140 | 33 | 46 | 95,5 |
| 3 | 60 | 116 | 42 | 88 | 95,3 |
| 4 | 11 | 56 | 14 | 102 | 97,9 |
| 5 | 50 | 288 | 30 | 137 | 95,0 |
| 6 | 30 | 264 | 11 | 148 | 96,9 |
| 7 | 54 | 168 | 38 | 186 | 96,4 |
| 8 | 55 | 96 | 35 | 221 | 95,4 |
| 9 | 25 | 72 | 17 | 238 | 95,1 |
| 10 | 15 | 168 | 12 | 250 | 97,2 |

Apresenta-se na Tabela V o comportamento de eluição da coluna carregada com neodímio obtido na primeira eluição (foram usadas as frações mais puras).

Tabela V
Purificação de Neodímio por Troca Catiônica (2a. operação)
na Ausência de Ion Retentor

| Fração | R ₂ O ₃ (g) | Sm(%) | Pr(%) | Nd ₂ O ₃ (%) |
|--------|-----------------------------------|-------|-------|------------------------------------|
| 1 e 2 | - | - | - | - |
| 3 | 0,28 | - | - | - |
| 4 | 0,42 | 64 | - | 26 |
| 5 | 0,27 | 30 | - | 58 |
| 6A | 0,22 | 19 | - | 77 |
| 6B | 0,52 | 19 | - | 77 |
| 7 | 0,93 | 12 | - | 85 |
| 8 | - | 5 | - | 93 |
| 9 | 0,97 | 1 | - | 95 |
| 10 | 0,52 | - | - | 99 |
| 11 | 0,97 | - | - | 99 |
| 12 | 4,3 | - | - | >99 |
| 13 | 8,1 | - | - | >99 |
| 14 | 14,4 | - | - | >99 |
| 15 | 11,9 | - | - | >99 |
| 16 | 9,7 | - | - | >99 |
| 17 | 19,0 | - | - | >99 |
| 18 | 18,6 | - | - | >99 |
| 19 | 9,3 | - | - | >99 |
| 20 | 43,1 | - | - | >99 |
| 21A | 14,4 | - | - | >99 |
| 21B | 10,0 | - | - | >99 |
| 22 | 15,68 | - | - | >99 |
| 23 | 3,4 | - | - | >99 |
| 24 | 3,3 | - | - | >99 |
| 25 | 5,29 | - | 26,4 | 66 |

Os resultados da determinação de impurezas em óxidos de lantânio (Tabela VI) obtidos por meio de análise por ativação com nêutrons mostraram que o óxido La₂O₃-IPEN(A) preparado como descrito no presente trabalho tem pureza de 99,99%. A pureza desta amostra é melhor que do óxido de lantânio (La₂O₃-M) preparado em trabalho anterior, no qual não se usou separação prévia do cério. Mesmo assim, estes dois óxidos obtidos nos laboratórios do IPEN apresentaram teores de impurezas menores que os padrões usados para comparação (óxido BDH, pureza 99,9%).

Tabela VI
Determinação de TR-impurezas em Oxidos de Lantânio
por Ativação Neutrônica.

| Elemento | Amostras La ₂ O ₃ | | |
|----------|---|-------------------|---------------|
| | IPEN(M) (ppm) | IPEN (A) (ppm) | BDH* (ppm) |
| Ce | 87±8 | 6±1 | 478±48 |
| Pr | - | - | - |
| Nd | 37,7 | 15±3 | 135±52 |
| Sm | 46,7 | | 103±19 |
| Eu | 1,3±0,1 | <0,1 | 8,8±0,1 |
| Tb | 1,3±0,1 | n.a. | 5,5±0,2 |
| Yb | <1,1 | n.a. | |
| Sc | 0,17 ±0,02 | n.a. | |

* Certificado de análise do Oxido de Lantânio de pureza 99,9%, procedência BDH, The British Drug Houses Limited. n.a.=não analisado.

Na Tabela VII apresentam-se os resultados das determinações de TR-impurezas por análise por ativação com nêutrons numa amostra de óxido de neodímio preparado pela técnica descrita no presente trabalho.

Tabela VII
Determinação de TR-impurezas por Ativação Neutrônica
em Oxido de Neodímio. Amostra: Nd₂O₃-IPEN (99,99%)

| Elemento | Teor (ppm) |
|----------|------------|
| La | 46 ± 1 |
| Pr | 6,6 ± 1,5 |
| Sm | 59 ± 2 |
| Eu | < 0,1 |
| Tb | < 0,2 |
| Ho | < 0,2 |
| Lu | 44 ± 1 |

CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS

Os autores comprovaram, uma vez mais, que é perfeitamente factível a purificação dos elementos de terras raras pela cromatografia de troca catiônica sem o uso de ion retentor (p.ex. Cu⁺⁺). Foi o método usado neste trabalho para a obtenção experimental de óxidos de lantânio e neodímio de pureza 99,99% para uso como padrões espectrográficos.

A simplificação do procedimento, que dispensa o uso do ion cisalhador, aliada ao emprego de resinas comumente usadas para o tratamento de água (resinas catiônicas tipo forte) é muito significativa, tornando mais fácil a purificação das TR com relevante diminuição de custos.

Comprovou-se a elevada pureza dos óxidos de lantânio e praseodímio, cujos teores em outras terras são bastante baixos, como demonstraram as análises via ativação com nêutrons e tamb[em por espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP).

Estes dois óxidos já vêm sendo usados como padrões, substituindo os padrões correspondentes importados.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao MsC. Luiz de Paula Reino e Dr. Antonio Roberto Lordello, da Coord. de Caracterização de Materiais do IPEN, pelo grande número de determinações realizadas, como também ao Quim. Carlos Alberto Luiz Silva, pelo acompanhamento e interesse demonstrado durante os experimentos.

REFERÊNCIAS

- [1] Queiroz, C.A.S.; Hespanhol, E.C.B. e Abrão, A., "Obtenção de Dióxido de Cério para Uso como Padrão Espectroquímico", Anais do IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 5-9 Julho 1992. Rio de Janeiro, 1992, P.307-10, volume 1. Publicação ABEN.
- [2] Vickery, R.C., Analytical Chemistry of the Rare Earths, Oxford, Pergamon, 1961.
- [3] Queiroz, C.A.S., Sood, S.P. e Abrão, A.; "Separação de Cério e Fracionamento das Terras Raras a Partir dos Cloretos Mistos. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord. Química das Terras Raras: Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, S. Paulo, 19-11 Nov. 1981, São Paulo, ACIESP, 1982, P.200-24. (Publicação ACIESP 36-1).
- [4] Reino, L.C.P. e Lordello, A.R.; "Determinação de Elementos Lantanídicos em Óxidos Puros de Lantânio, de Samário e de Gadolínio por Espectrometria de Emissão com Plasma", Publicação IPEN-317(1990).
- [5] Currie, L.A., "Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Anal.Chem. 40(3): 586-593, 1968.
- [6] Kubota, M.; "Activation Analysis of Gadolinium Impurity in High Purity Europium Oxide. J.Nucl.Sci.and Technol. 38(8) 449-453, 1976.
- [7] Saiki, M.; Lellis, L. de O.; "Aplicação do método de análise por ativação à determinação de impurezas em óxidos de terras raras produzidos no IPEN-CNEN/SP. Publicação IPEN-173, CNEN/SP, julho 1988.
- [8] Queiroz, C.A.S. e Abrão, A.; "Obtenção de Neodímio e Lantânio de Alta Pureza a Partir de Uma Mistura de Cloretos de Terras Raras. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord. Química de

Terras Raras: Anais do 8^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 Out., 1993. São Paulo, ACIESP, 1984, P.57-75. Publicação ACIESP 44-1.