

ELEMENTS

M.B.A.Vasconcellos, L.T.Atalla, A.M.G.Figueiredo, L.S.Marques^(*), C.M. Requejo, M.Saiki e F.W.Lima. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP - Caixa Postal 11049 - CEP 05499 - São Paulo - SP.

SUMMARY

Activation analysis of rare earth elements is a very useful technique for qualitative identification and quantitative determination of these elements with good precision as well as good accuracy.

In some cases it is possible to carry out a purely instrumental activation analysis, without chemical separation of each element, using multichannel analysers coupled to semiconductor detectors of Ge(Li) or hiperpure Ge, in order to detect and resolve γ -rays or x-rays in complex spectra. The instrumental technique is rather simple and rapid making possible, in general, the determination of most of the rare-earth elements. Gadolinium, ytterbium and thulium are specially favoured for low energy x-rays spectrometry since the corresponding low-energy spectrum is less complex and less affected by the higher γ -ray energies of interfering elements present in the matrix.

There are some matrixes, such as the ones with high content of Na, Sc, Ta, Th and U, for which purely instrumental activation analysis is not possible, requiring chemical separations of the lanthanide elements. Specially in the case of uraniferous matrixes, a chemical separation of U is required previously to neutron irradiation of samples, since radioisotopes of the rare earth elements are formed by uranium fission. Some of these radioisotopes are the same ones formed by (n, gamma) reactions of the rare-earth elements existing in the matrix.

Techniques applied for separation of interfering elements are in general based on use of ion-exchange resins, solvent extraction and coprecipitation. Application of these techniques are presented as a review of the work done, on activation analysis of rare-earth elements, at the Radiochemistry Division of IPEN-CNEN/SP for many years.

(*) - Instituto Astronômico e Geofísico - USP.

I. INTRODUÇÃO

Os elementos lantanídicos têm apresentado recentemente uma grande variedade de aplicações tanto de importância econômica como no campo de pesquisas científicas, particularmente nas Geociências.

O comportamento desses elementos pode fornecer informações sobre a origem e evolução de suites de rochas, permitindo a elaboração de modelos petrogenéticos quantitativos. Essa aplicabilidade reside no fato de os lantanídeos entrarem seletivamente no retículo cristalino dos minerais, devido à contração no raio iônico com aumento do número atômico e a variações no estado de oxidação de alguns dos elementos da família, como cério e európio, que podem apresentar os estados tetravalente e bivalente positivos respectivamente.

Dentre as técnicas para análise de elementos traços, a análise por ativação com nêutrons (AAN) tem sido a mais utilizada para a determinação de lantanídeos em estudos geoquímicos⁽¹⁾. Na Inglaterra, por exemplo, tais análises se constituem em uma elevada proporção dos programas analíticos em reatores de pesquisa de várias universidades⁽²⁾. Na França, no Laboratório de Análise por Ativação Pierre Sûe, uma porção significativa dos trabalhos de pesquisa e serviços externos consiste na determinação de terras raras em rochas.

O uso preferencial da AAN deve-se à sua alta sensibilidade e à possibilidade de determinar vários lantanídeos simultaneamente, além da incontestável exatidão e confiabilidade dos resultados.

Alguns esquemas incluem procedimentos de análise por ativação apenas instrumental desses elementos, mas a ativação da matriz e as interferências de muitos elementos presentes em materiais geológicos limitam o método instrumental à determinação de não mais do que cerca de 10 lantanídeos, na melhor das hipóteses.

Além disso, como salienta Potts⁽³⁾, os dados analíticos obtidos por pesquisadores menos experimentados têm apresentado graus inferiores de exatidão. Um dos fatores que têm contribuído para isso é um conhecimento inadequado das muitas interferências entre picos que podem ocorrer nos espectros de raios gama altamente complexos obtidos na medida de rochas irradiadas.

Embora a análise por ativação instrumental seja amplamente aplicada na determinação de lantanídeos para estudos geoquímicos, ela não consegue resolver todos os problemas envolvidos. Em particular, quando se deseja determinar o conteúdo de todos os lantanídeos, o uso de separações radioquímicas é indispensável.

Muitos dos processos de separação radioquímica desenvolvidos empregam ciclos de precipitação fluoretos/hidróxidos de terras raras⁽⁴⁾, precipitação dos oxalatos⁽⁵⁾ e adsorção em precipitados pré-formados⁽⁶⁾. O uso de resinas trocadoras de íons também está bastante disseminado, como por exemplo, a retenção dos lantanídeos em resina catiônica, em meio cloreto, e eluições sucessivas dos grupos: Sc, Co e Fe, alcalinos e alcalino-terrosos e finalmente os lantanídeos⁽¹⁾.

Alguns métodos baseiam-se em separações dos lantanídeos pré-irradiação, o que pode eliminar erros causados pela presença de elementos físséis nas rochas, principalmente urânio. May e Pinte⁽⁷⁾ aplicaram esse método para a análise de rochas uraníferas. O urânio, juntamente com Fe, Co, Mn e outros elementos interferentes foram retidos numa resina aniônica, em meio clorídrico, enquanto as terras raras e o escândio foram obtidos no efluente.

No presente trabalho, são analisados alguns aspectos da análise por ativação dos lantanídeos, focalizando principalmente os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de análise por ativação da Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP.

II. PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método de análise por ativação em reatores de pesquisa utiliza nêutrons que interagem com os núcleos de isótopos presentes em uma amostra formando nuclídeos radioativos. Uma vez que cada radioisótopo, produzido no processo de ativação, possui características de emissão próprias (meia vida e energia das partículas ou radiação gama emitidas) é possível efetuar determinações quantitativas da concentração por comparação com padrões.

Uma das formas mais utilizadas, neste tipo de análise, para a determinação de muitos elementos traços, é a medida da radiação gama ou

raios X emitidos pelo isótopo ativado. Para essas medidas são empregados detectores de alta resolução, constituídos por cristais de Germânio-Lítio ou Germânio-hiperpuro, acoplados a sistemas de contagem constituídos de analisadores multicanais e eletrônica associada.

A resolução desses detectores permite determinar a maioria dos elementos da família dos lantanídeos, em diversos tipos de matrizes (metais, rochas, solos e sedimentos), em baixas concentrações, sendo que na maior parte dos casos não é necessário efetuar separações químicas.

No método de análise por ativação e espectrometria de raios gama de alta resolução, a quantidade de um elemento em uma amostra é diretamente proporcional à área do pico associado à emissão de raios gama ou raios X de cada radioisótopo. Desta forma, a concentração é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que geralmente são ativados juntamente com as amostras.

No caso de determinações instrumentais em materiais geológicos, costuma-se utilizar padrões de rochas, por apresentarem as mesmas características físicas, garantindo uma geometria de irradiação e medida semelhante. Os padrões geológicos comumente utilizados são as rochas BCR-1, G-2, GSP-1, AGV-1, (fornecidos pelo United States Geological Survey, U.S.G.S.) e GS-N (fornecido pelo CRPG, Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques França).

Quando as matrizes possuem elementos que provocam interferências consideráveis nos picos dos radioisótopos de terras raras ou ainda quando estes elementos apresentam concentrações muito baixas torna-se necessário efetuar separações químicas. Nestes casos é mais conveniente utilizar padrões sintéticos multielementares, preparados no próprio laboratório, apresentando composição próxima àquela das amostras.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 PARTE GERAL

Cerca de 50 a 500 mg das amostras de rochas, moídas a uma granulometria de cerca de 100-200 mesh são pesadas em recipientes de polietileno, especiais para análise por ativação e importados da Free University

de Amsterdam ou em envelopes de papel alumínio.

Como padrões, usam-se geralmente rochas certificadas por organismos como o National Bureau of Standards NBS, o United States Geological Survey, USGS e outros, conforme foi descrito no item II.

Os recipientes das amostras e dos padrões são envoltos em papel alumínio e colocados dentro de tubos de irradiação, desenvolvidos para uso no reator nuclear IEA-R1.

III.1.1 IRRADIAÇÃO

As amostras e padrões são irradiados simultaneamente, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} a 10^{13} n.cm⁻²s⁻¹, por períodos que vão em geral de 8 a 72 horas, dependendo do teor estimado dos lantanídeos.

No caso de lantanídeos que dão origem a radioisótopos de meias-vidas relativamente curtas, da ordem de horas, como Dy, Pr, Er e Ho, pode-se usar tempos de irradiação mais curtos.

III.1.2. MEDIDAS

Após tempos de espera (resfriamento) que vão de cerca de 03 a 05 dias até 02 meses, os materiais ativados são medidos nos espectrômetros de raios gama.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN, dois sistemas para espectrometria de raios gama são correntemente utilizados. Ambos são compostos de detectores de Germânio-Lítio ou de Ge hiperpuro com uma resolução de cerca de 3 keV no caso de Ge(Li) para o pico de 1332,5 keV do ⁶⁰Co e de 0,5 a 0,6 keV para o pico de 122 keV do ⁵⁷Co no caso do Ge Hiperpuro, acoplados a analisadores de 4096 canais (Hewlett Packard e ORTEC, Modelo 6240B)

O tratamento dos dados é feito por meio de dois sistemas de computação: um minicomputador HP Modelo 2100A e um computador PDP 11/04. Para o primeiro foi desenvolvido, na Divisão de Radioquímica, o programa FALA⁽⁸⁾ em linguagem BASIC e o segundo utiliza o programa GeLi Gam, em linguagem ORACL, desenvolvido pela ORTEC.

III.2. ANÁLISE INSTRUMENTAL

Neste tipo de análise podem ser efetuadas irradiações com nêutrons térmicos ou lentos (energia mais provável de 0,026eV) e epitérmicos ou de ressonância (com energias entre ~ 1eV e 1MeV). A importância dos nêutrons epitérmicos reside no fato de que vários lantanídeos (Sm, Gd, Tb e Yb) apresentam secções de choque extremamente altas para esta faixa de energia.

Por outro lado, elementos comumente presentes em rochas, como Na e Mn, que apresentam altas atividades nas irradiações com nêutrons térmicos, têm sua ativação bastante suprimida nas irradiações com nêutrons epitérmicos.

III.2.1. ATIVAÇÕES COM NÊUTRONS TÉRMICOS

Este tipo de ativação favorece especialmente a determinação de Eu, Yb, Lu. Os elementos La, Ce, Sm e Nd também podem ser analisados, desde que a concentração de urânio seja muito pequena em comparação com aquelas dos lantanídeos. Essa interferência provém do fato de que o urânio ao sofrer fissão origina os radioisótopos ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm , que são os mesmos utilizados para os cálculos de concentração.

Além do urânio, os elementos Na, Fe, Sc, W, Th e Ta podem produzir interferências significativas no espectro de raios gama dos lantanídeos. Os quatro primeiros, por darem origem a altas atividades induzidas, mas caram picos pequenos devido ao pronunciado efeito Compton. Os dois últimos porque os respectivos radioisótopos produzidos no processo de ativação causam interferências na determinação dos elementos Gd e Yb, por possuírem energias dos raios gama muito próximas.

A determinação de Nd por meio do radioisótopo ^{147}Nd ($E_{\gamma} = 531 \text{ keV}$) utilizando-se detectores de Ge(Li), é prejudicada quando os teores em Fe e Sc são elevados. Nesse caso é mais conveniente a utilização do pico de 91 keV empregando-se detectores de Germânio hiperpuro que apresentem resolução suficiente para separá-lo de picos como o de 87 keV do ^{160}Tb e de 93,6 keV do ^{169}Yb .

No caso do Gd, é mais conveniente o uso de detectores de Germânio

hiperpuro, cuja resolução é superior à dos detectores de Ge(Li) e por isso conseguem separar os picos de 97,4 e 103,2 keV do ^{153}Gd , dos picos interferentes de 98,4 e 103,6 keV do ^{233}Pa , proveniente da reação $^{232}\text{Th} (n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$, e de 100 keV do ^{182}Ta .

No caso do Yb, há dificuldades quanto à determinação pelos picos de 177,0, 197,8 keV do ^{169}Yb , devido a interferências dos picos de 179,5 e 198,4 keV do ^{182}Ta . O pico de 396,1 keV do ^{175}Yb apresenta interferência do pico de 398,2 do ^{233}Pa . A análise de conteúdos baixos em Yb, é favorecida quando se usa detectores de Germânio, utilizando-se o pico de 63,0 keV do ^{169}Yb .

Além da interferência produzida pela fissão do ^{235}U , o pico de 145 keV do ^{141}Ce é um tanto problemático para a determinação devido à proximidade do pico de 142 keV do ^{59}Fe , principalmente quando a concentração deste último for muito elevada.

Na Tabela III.1 apresentam-se algumas características nucleares dos radioisótopos empregados na análise por ativação dos lantanídeos, assim como as principais interferências entre os picos de raios gama.

A determinação de Eu e Lu não apresenta dificuldades quando se utiliza os picos de 1407,5 keV do ^{152}Eu e 208,4 keV do ^{177}Lu .

Uma vez que os vários radioisótopos apresentam períodos de meia-vida diferentes, é conveniente efetuar pelo menos três séries de medidas. Na primeira, 03 a 05 dias após o término da irradiação são determinados La e Sm, na segunda, após 10 a 15 dias, são analisados Ce, Nd, Eu, Yb e Lu e na terceira, após 2 meses de decaimento, determina-se o Gd. Utilizando-se detector de Ge hiperpuro, é possível a análise de Gd após cerca de 2 semanas de decaimento.

Os períodos de irradiação e o fluxo de nêutrons podem variar em função da concentração de cada amostra, no caso de rochas que apresentem baixos teores.

Os períodos podem variar desde 08 a 40 horas de irradiação em um fluxo de aproximadamente 10^{12} a 10^{13} n. cm⁻² s⁻¹.

TABELA III.1

Tabela III.1. Características Nucleares dos Lantanídeos e Principais Interferências

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia Gama(keV)	Principais Interferências	Análise e detector mais favorável
La	^{140}La	1,68d	328,6*	-	A.I. Ge(Li)
			486,8	^{181}Hf (482)	
			815,5*	^{154}Eu (815,7)	
			1595,4*	^{154}Eu (1596)	
Ce	^{141}Ce	32,5d	145,4	^{59}Fe (142)	S.Q. Ge(Li)
Pr	^{142}Pr	19,2h	1575,5	^{124}Sb (1580)	S.Q. Ge(Li)
Nd	^{147}Nd	11,1h	91,4	^{160}Tb (87)	A.I. Ge
			531,0	^{169}Yb (93,6)	Ge(Li)
				Efeito Compton (^{24}Na e ^{46}Sc)	
Sm	^{153}Sm	1,96d	103,0	^{153}Gd (103,2)	A.I. Ge e Ge(Li)
				^{182}Ta (100,1)	
Eu	^{152}Eu	12,2a	121,8	^{131}Ba (124)	A.I.
			344,2	^{181}Hf (345,7)	Ge(Li)
			1407,5*	-	

Tabela III.1. Características Nucleares dos Lantanídeos e principais Interferências (continuação)

Gd	^{153}Gd	236d	97,4*	$^{182}\text{Tm}(100,3)$	S.Q.
			103,2	$^{233}\text{Pa}(98,4 \text{ e } 103,6)$	
Tb	^{160}Tb	73d	298,6	$^{233}\text{Pa}(299,9)$	A.I. Ge(Li)
			879,4*	$^{46}\text{Sc}(880)$	
			965,8	$^{152}\text{Eu}(964,1)$	
Dy	^{165}Dy	2,36h	94,6*	-	S.Q. Ge(Li)
			361,7	$^{159}\text{Gd}(363,5)$	
			545,7	$^{149}\text{Nd}(540,4)$	
Ho	^{166}Ho	26,9h	80,6	$^{170}\text{Tm}(84,4)$	S.Q. Ge e Ge(Li)
Er	^{171}Er	7,8a	111,6	$^{175}\text{Yb}(113,5)$	S.Q. Ge(Li)
		7,8b	124,0	$^{131}\text{Ba}(124,2)$	
			308,1*	$^{169}\text{Yb}(307,5)$	
Tm	^{170}Tm	129d	84,4	$^{182}\text{Ta}(84,7)$ $^{233}\text{Pa}(86,6)$	S.Q. Ge
Yb	^{169}Yb	32,6d	63,0*	-	A.I. Ge e Ge(Li)
			177,0*	$^{182}\text{Ta}(179,5)$	
			197,8	$^{182}\text{Ta}(198,4)$	
			396,0	$^{233}\text{Pa}(398,2)$	
Lu	^{177}Lu	6,75d	113	$^{175}\text{Yb}(113,5)$ $^{182}\text{Ta}(113,8)$	A.I. Ge(Li)
			208,4*	$^{239}\text{Np}(210)$	

(*) - Melhor energia para medida A.I. - Análise Instrumental

S.Q. - Análise com Separação Química

III.2.2. ATIVAÇÕES COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

Para realizar as ativações com nêutrons epitérmicos, envolve-se as amostras com um absorvedor de nêutrons de baixa energias, como por exemplo cádmio. Esse tipo de ativação favorece especialmente a determinação de Sm, Gd e Tb que apresentam secções de choque bastante elevadas para nêutrons nesta faixa de energia.

Ativações epitérmicas são particularmente úteis quando a concentração em urânio é significativa, pois neste caso a fissão do ^{235}U é bastante suprimida e os elementos La, Ce, Nd e Sm podem ser determinados sem este tipo de interferência.

No caso do Ce, este tipo de ativação torna-se bastante útil, pois o pico interferente do ^{59}Fe fica diminuído, possibilitando uma determinação mais exata da concentração deste elemento.

III.3. ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Embora a análise por ativação instrumental possa ser aplicada na determinação de vários lantanídeos, esse método apresenta dificuldades quando ocorrem:

- interferências espectrais,
- absorção da radiação gama pela amostra,
- saturação do equipamento devida à alta atividade induzida em alguns elementos da amostra e
- interferências devido à formação de produtos de fissão do urânio.

Essas dificuldades encontradas na determinação das terras raras são em geral eliminadas fazendo análise por ativação destrutiva, com separação química ou radioquímica. Esses processos de separação química muitas vezes são complexos e morosos porém eles permitem a obtenção de resultados de análise bastante confiáveis.

O processamento químico dos lantanídeos pode ser feito antes ou depois da irradiação da amostra no reator.

A separação química dos lantanídeos antes da ativação exige para o

processamento uma série de cuidados, para evitar a contaminação da amostra pelos reagentes. Entretanto a separação dos interferentes é utilizada quando a separação radioquímica, após a irradiação da amostra não permite detectar os lantanídeos cujos radioisótopos apresentam meias vidas curtas como a do ^{165}Dy , ^{166}Ho e ^{171}Er . Além disso, quando a amostra contém altos teores de urânio a separação deve ser feita antes da irradiação visto que na fissão do ^{235}U são produzidos, entre outros, os mesmos radioisótopos formados na ativação dos lantanídeos.

III.3.1. DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA

Dois processos de digestão são usados para a dissolução das amostras geológicas:

Digestão alcalina: a fusão é feita comumente em cadinhos de níquel, platina ou carbono usando como material fundente metaborato de lítio, tetraborato de sódio ou uma mistura de Na_2O_2 e Na OH a uma temperatura que varia de 300 a 1050°C. No caso da dissolução das amostras previamente irradiadas no reator, são adicionados carregadores de terras raras, para evitar perdas durante o processamento radioquímico.

Digestão ácida - a amostra é transferida para copo de teflon e a dissolução é feita usando ácidos concentrados como ácido nítrico, fluorídrico, perclórico e sulfúrico, a quente. Quando a dissolução é feita em um copo aberto, os ácidos são adicionados em pequenos volumes. Após o processo da digestão a solução é evaporada até quase à secura e o resíduo é retomado em soluções de ácidos diluídos.

O processo de digestão ácida é o mais usado para dissolução de amostras geológicas. Entretanto, se a amostra contém altos teores de Pb e Ba o uso de ácido sulfúrico deve ser evitado para evitar a precipitação. Ultimamente tem sido usada a dissolução ácida em bombas de teflon, o que facilita muito a análise de rochas.

III.3.2. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO QUÍMICA

Os métodos mais comumente usados na separação dos lantanídeos podem ser classificados em três categorias:

- métodos de troca iônica e métodos baseados na retenção em trocado

res inorgânicos.

- métodos de precipitação e coprecipitação
- métodos de extração com solventes

Métodos de troca iônica e de retenção em trocadores inorgânicos: Usando uma resina catiônica, os lantanídeos e os demais elementos tri e tetravalentes podem ser retidos na coluna e separados dos elementos alcalinos, alcalinos terrosos e radicais aniônicos que passam para o efluente. Os elementos tri e tetravalentes são separados dos lantanídeos fazendo a eluição com soluções de ácidos de concentração adequadas (1).

Em colunas de resinas aniônicas os lantanídeos não são, em geral, retidos. Vasconcellos e Lima (9) fizeram a separação dos lantanídeos de vários elementos de uma rocha, usando uma coluna de resina aniônica Amberlite CG400. Os cátions como Fe, Co, Cu, Zn, Ga, W, Mo, Sb e Hg, formando cloro complexos negativos, são retidos na resina aniônica enquanto que os elementos lantanídeos, alcalinos e alcalinos terrosos, que não formam os cloro complexos, não são retidos. Nesse mesmo trabalho esses pesquisadores fizeram a retenção do ^{233}Pa , ^{239}Np e ^{46}Sc em uma coluna de terra silícea impregnada com fosfato de tributílica (TBP), tendo os lantanídeos passado para o efluente. Os radioisótopos ^{24}Na , ^{122}Sb , ^{124}Sb e uma fração do ^{46}Sc foram retidos em coluna do trocador inorgânico pentóxido de antimônio hidratado, HAP.

(7) May e Pinte e Figueiredo e colaboradores (10) também utilizaram uma resina aniônica, Dowex LX 8, preequilibrada em ácido clorídrico para a separação dos lantanídeos antes da irradiação. Os lantanídeos, elementos alcalinos e alcalinos terrosos não são fixados numa coluna de resina aniônica. Os elementos U, Fe, Co e Zn são adsorvidos.

Dentre os trocadores inorgânicos para a separação de interferentes na análise dos lantanídeos tem-se o pentóxido de antimônio hidratado (HAP) utilizado por Atalla e colaboradores (11). O ^{24}Na e ^{182}Ta que interferem na medida dos radioisótopos de lantanídeos, principalmente Nd e Gd, podem ser completamente removidos passando a solução numa coluna de HAP.

Métodos de precipitação e coprecipitação - os lantanídeos podem ser concentrados ou separados de outros elementos presentes na amostra

dia de 11 determinações, para diferentes lantanídeos). Análises da "prova em branco" mostraram que não há contaminação da amostra pelos reagentes utilizados na separação.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela IV.1, são apresentados os resultados obtidos para a análise instrumental do padrão G-2, comparados com os valores apresentados por Flanagan⁽¹³⁾ e Abbey⁽¹⁴⁾.

TABELA IV.1

Concentrações Determinadas, no Presente Trabalho, para o Padrão G-2, com Relação aos Valores de Flanagan (1973) e Abbey (1980)

Elemento	Concentração (ppm)		Número total de Determinações	Concentração Calculada ¹		Concentração Calculada ²	
	Flanagan (1973)	Abbey (1980)		(ppm)*	Erro percentual	(ppm)*	Erro percentual
La	96	92	9	90 ± 4	6,3	93 ± 4	1,1
Ce	150	160	9	169 ± 11	12,7	166 ± 11	3,8
Nd	60	58?	8	61 ± 7	1,7	55 ± 6	5,2
Sm	7,3 ^m	7,2	9	7,1 ± 0,2	2,7	7,0 ± 0,2	2,8
Eu	1,5 ^r	1,4	10	1,41 ± 0,02	6,0	1,46 ± 0,09	4,3
Gd	5 ^g	5?	9	4,6 ± 0,3	8,0	4,6 ± 0,3	8,0
Tb	0,54 ^r	0,5?	9	0,43 ± 0,01	20,4	0,43 ± 0,01	14,0
Yb	0,88 ^m	0,86	10	0,7 ± 0,1	20,5	0,7 ± 0,1	18,6
Lu	0,11 ^m	-	10	0,12 ± 0,01	9,1	0,105 ± 0,009	-

r = valor recomendado; m = média; g = ordem de grandeza; l - utilizando-se valores de Flanagan(1973). 2 - utilizando-se valores de Abbey (1980). * - o erro associado refere-se a um limite de confiança de 95% para a média.

Pode-se observar que foi possível a determinação de sete dos lantanídeos, pelo método puramente e Nd e Gd com separação radioquímica e que a concordância como os valores tabelados foi bastante boa. Os erros relativos (percentuais) estiveram quase sempre abaixo de 10%, o que pode ser considerado como um bom resultado, em se tratando de análise de traços. Os erros maiores foram encontrados para o térbio e o itérbio, que se apresentam em concentrações bastante baixas, menores que 1 ppm.

A seguir (Tabela IV.2) apresentam-se resultados para a análise também instrumental, dos elementos lantanídeos Gd, Yb, Nd e Lu, empregando-se detector de fótons de baixa energia (LEPD) de Germânio hiperpuro.

por meio de precipitação ou coprecipitação.

Quando a separação química dos lantanídeos é feita antes da irradiação, a técnica de coprecipitação é empregada para se obter as terras raras em um suporte sólido para a irradiação. Os coprecipitantes fluoreto de cálcio, oxalato de cálcio, hidróxido férrico, hidróxido de alumínio são mais usados porque esses compostos não apresentam alta radioatividade após a irradiação.

Atalla e colaboradores⁽¹¹⁾ fizeram a separação radioquímica dos lantanídeos em rochas por precipitação. Dissolveu-se a amostra irradiada, na presença de carregador de nitrato de lantânio, e, em seguida, por meio de sucessivas precipitações, na forma de fluoretos, hidróxidos e oxalatos de lantanídeos, foram isolados os lantanídeos dos elementos Al, Rb, Cs, K, Na, Co, Ni, Ca e Mg.

O mesmo processo de precipitação foi aplicado por Civetta e colaboradores⁽¹²⁾ na separação radioquímica de Nd, Gd e Yb.

Método de Extração com Solventes: Esse método tem sido aplicado para a separação dos lantanídeos de outros interferentes como urânio, tório bem como para a separação dos lantanídeos entre si.

O método de extração desenvolvido na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP consiste em dissolver cerca de 100 mg da rocha pulverizada em bomba de teflon com uma mistura de 2 ml de cada um dos ácidos: HF 48%, HClO₄ 70% e HNO₃ 65%. A bomba fechada é colocada dentro de uma estufa a, aproximadamente, 120°C, durante 4 horas. A seguir o copo de teflon é aberto e é aquecido em banho de areia para eliminar os ácidos em excesso. O resíduo é retomado de maneira que, no final, se tenha um volume de 25 ml de solução em 0,10M NH₄NO₃. Faz-se a extração em pH = 1,7 ± 0,1 com duas porções de 25 ml de solução de tetraciclina 0,010M em álcool benzílico. Os elementos interferentes como o U, Th, Sc, Ta, Mo são extraídos para a fase orgânica e os lantanídeos remanescentes na fase aquosa são coprecipitados em Fe(OH)₃.

O precipitado de Fe(OH)₃ é secado numa estufa a aproximadamente 70°C e em seguida transferido para um invólucro de alumínio para irradiação. O resultado obtido para o rendimento da separação foi de 85 ± 3% (mē)

TABELA IV.2

Análise Instrumental das terras raras Gd, Yb, Nd e Lu em rochas uranífe-
ras e na rocha padrão GSN determinadas por espectrometria de baixa ener-
gia com detector de Ge hiperpuro

Rocha	Elemento			
	Gd (ppm)	Yb (ppm)	Nd (ppm)	Lu (ppm)
Padrão GSN ^(a)	5,3	1,4	62,3	0,2
ZD-1 ^(b)	2,7	0,76	-	-
ZD-2 ^(b)	4,4	1,12	-	-
ZD-3 ^(b)	3,6	1,04	-	-
ZD-4 ^(b)	4,4	1,20	-	-
ZD-5 ^(b)	4,8	1,16	-	-

Desvio padrão: cerca de 10%

(-) medidas não realizadas

(a) após 2 semanas de resfriamen-
to

(b) após 2 meses de resfriamento

A determinação de Gd em rochas, por espectrometria gama, requer, em geral, um tempo de resfriamento da amostra de cerca de dois meses para se efetuar a contagem e, se a rocha contiver tório, será necessária uma separação do ²³³Pa formado na irradiação. Os resultados da Tabela IV.2 mostram que foi possível determinar o Gd, assim como os elementos Yb, Nd e Lu na rocha GSN, por análise direta, após um resfriamento de cerca de 15 dias, utilizando-se um detector de Ge hiperpuro.

A mesma Tabela mostra que, no caso da análise de rochas uraníferas com baixo teor de Yb (cerca de 1 ppm) e alto teor de U (cerca de 30 ppm), a utilização de um detector de Ge hiperpuro permite a obtenção de valores determinados, quando, por espectrometria gama, só se pode obter valores limites.

Utilizando-se o método de extração dos interferentes com tetraciclina, foi analisado o padrão GSP-1, tendo-se comparado os valores com aqueles compilados por Gladney e Burns⁽¹⁵⁾. Os resultados constam da Tabela IV.3.

Foram determinados oito lantanídeos, tendo havido uma boa concordância com os valores tabelados.

TABELA IV.3

Análise por Ativação dos Lantanídeos com Separação Química na rocha padrão GSP-1, empregando a extração dos interferentes com tetraciclina e detector de Ge(Li)

Elemento	Valor Determinado (ppm)	Valor Tabelado (ppm)
La	168 \pm 17	183 \pm 13
Ce	394 \pm 25	406 \pm 20
Nd	203 \pm 15	190 \pm 17
Sm	24,0 \pm 2,9	26,8 \pm 2,5
Eu	2,5 \pm 0,4	2,36 \pm 0,22
Yb	1,5 \pm 0,1	1,7 \pm 0,4
Lu	0,195 \pm 0,052	0,220 \pm 0,050
Tb	1,41 \pm 0,19	1,36 \pm 0,14

Na Tabela IV.4, são apresentados os resultados obtidos para a análise da rocha padrão GSN, empregando separação química pré-irradiação com resina aniônica e efetuando as medidas em detector de Ge(Li).

Pode-se ver que os resultados obtidos para os elementos Eu, Sm e La, estão, em geral, de acordo com os valores da literatura. Para os elementos Dy, Pr e Gd, existe uma discrepância muito grande entre os valores encontrados e os valores dados por Meloni et al⁽¹⁾, sendo porém concordantes com os obtidos por outros pesquisadores.

TABELA IV.4

Resultados da análise da rocha padrão GSN, com separação química pré -
irradiação⁽¹⁰⁾ e detector de Ge(Li)

Resultados	Elemento (ppm)					
	Dy	Eu	Pr	La	Sm	Gd
presente trabalho	2,54 \pm 0,65	1,59 \pm 0,29	17,2 \pm 2,5	7,9 \pm 3,7	7,9 \pm 0,5	5,0 \pm 0,7
Meloni et al ⁽¹⁾	22 \pm 4 26 \pm 3	1,3 \pm 0,1 1,3 \pm 0,2	1,8 \pm 0,1 1,8 \pm 0,2	69 \pm 5 70 \pm 1	7,1 \pm 0,2 7,9 \pm 0,3	27 \pm 3 28,0 \pm 0,9
Potts et al ⁽¹⁶⁾	4,40	1,63	14,2	74,6	8,0	5,6
Pal e Terrel ⁽¹⁷⁾	-	1,8 \pm 0,2	-	-	-	3,4 \pm 0,5
Church ⁽¹⁸⁾	-	1,8 \pm 0,1	-	75 \pm 1,5	7,2 \pm 1,8	5,4 \pm 0,5

V. CONCLUSÕES

Em vista dos dados obtidos para a análise por ativação dos lantanídeos, tanto os que foram consultados na literatura quanto os obtidos pelo grupo da Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- o método de análise por ativação com nêutrons permite determinar todos os lantanídeos naturais, ao nível de concentração de traços.

- a técnica instrumental, empregando detectores de estado sólido de Ge(Li), permite determinar, em geral os seguintes lantanídeos: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu.

- a técnica instrumental que utiliza detectores de fótons de baixa energia, de germânio hiperpuro, é mais favorável para a determinação de: Nd, Gd, Yb e Tm.

- quando se utiliza separações radioquímicas, pode-se chegar a determinar os quatorze lantanídeos naturais.

- a precisão e a exatidão obtidas podem ser consideradas boas, para análise de elementos a nível de traços.

- para se chegar a bons resultados é preciso um conhecimento bastante profundo das interferências espectrais, tanto de vários elementos presentes nas rochas quanto dos lantanídeos entre si.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar agradecimentos à FAPESP, que financiou parcialmente os trabalhos. Uma das autoras, Dra.A.M.G.Figueiredo deseja agradecer ao Dr.Serge May, responsável pelo Laboratoire d'Analyse par Activation Pierre Süe, em Saclay, França, pela oportunidade de realizar parte do presente trabalho nesse laboratório.

REFERÊNCIAS

- 1 - S.MELONI, M.ODDONE, A.CECCHI, G.POLI, J.Radioanal.Chem., 71(1982) 429
- 2 - J.E.WHITLEY, A.B.MOYES, P.BOWDEN, J.Radioanal.Chem., 48(1979) 147.
- 3 - P.J.POTTS, J.Radioanal.Chem, 79(1983) 363
- 4 - A.O.BRUNFELT, E.STEINNES, J.Radioanal.Chem.13(1973) 11.
- 5 - E.B.DENECHAUD, P.A.HELMKE, L.A.HASKIN J.Radioanal.Chem. 6(1970)97.
- 6 - M.CSAJKA, Radiochem.Radioanal.Letters, 13(1973) 151
- 7 - S.MAY, G.PINTE, J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles. 81/2 (1984) 273.
- 8 - F.W.LIMA, L.T.ATALLA, J.Radioanal.Chem. 20(1974) 769
- 9 - M.B.A.VASCONCELLOS, F.W.LIMA, J.Radioanal.Chem. 44(1978) 55
- 10 - A.M.G.FIGUEIREDO, G.PINTE, S.MAY - Trabalho Apresentado no XXVI Congresso Brasileiro de Química - Fortaleza - Ceará - 06 a 11 de Outubro de 1985.
- 11 - L.T.ATALLA, M.S.MANTOVANI, L.S.MARQUES e M.A.SOUSA, An.Acad.Brasil. Ciên. 57(1985) 19.
- 12 - L.CIVETTA, Y.CORNETTE, G.CRISCI, P.Y.GILLOT, G.ORSI e C.S.REQUEJO, Geological Magazine, 121(1984) 541.

- 13 - F.J.FLANAGAN, *Geochim.Cosmochim.Acta* 37(1973) 1189
- 14 - S.ABBEY, *Geostandards Newsletters*, 4(1980) 163.
- 15 - E.S.GLADNEY, C.E.BURNS, *Geostandards Newsletters* 7(1985)3.
- 16 - P.J.POTTS, O.W.THORPE, J.S.WATSON, *Chemical Geology* 34(1981) 35
- 17 - S.PAL, D.J.TERREL, *Geostandards Newsletter* 2(1982) 187.
- 18 - S.E.CHURCH, *Geostandards Newsletter* 5(1981) 133.