

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS POR ANÁLISE POR
ATIVACÃO COM NEUTRONS. UM MÉTODO DE SEPARAÇÃO EM GRUPO
PRÉ-IRRADIAÇÃO

ANTONIO L. ALCALÁ; ANA M.G. FIGUEIREDO; LEILA S. MARQUES*;
ROSANA ASTOLFO*
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES - CNEN/SP
* INSTITUTO ASTRONOMICO E GEOFISICO - USP

RESUMO

Apresentam-se os resultados obtidos para os elementos terras raras nos padrões geológicos internacionais AGV-1, BE-N e JB-1 e nos padrões brasileiros BB-1 e GB-1, por análise por ativação com nêutrons, aplicando-se um método de separação pré-irradiação. Os resultados obtidos foram, em geral, concordantes com os da literatura e, para os padrões brasileiros, constituem uma contribuição ao conhecimento dos ETR nessas rochas, uma vez que ainda existem poucos dados na literatura.

INTRODUÇÃO

O grupo de elementos que sucedem o lantânio na classificação periódica é conhecido como série dos lantanídeos. Os mesmos elementos também são conhecidos como terras raras, numa classificação mais abrangente, que compreende também o lantânio e os elementos ítrio e escândio.

Na prática, consagrou-se a denominação de elementos terras raras (ETR) ao grupo de elementos lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), holmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu).

Os ETR encontram-se presentes a nível de traços na maior parte dos minerais, porém apenas um pequeno grupo os apresenta em concentrações elevadas, sendo a monazita o mineral que é explorado comercialmente.

Este grupo de elementos têm várias aplicações em processos industriais [1] e vêm se constituindo em grande fonte de investigação de novos processos tecnológicos, como por exemplo na pesquisa para sistemas supercondutores. Podem ser citadas aplicações dos ETR no campo da iluminação elétrica, na fabricação de ligas de elevadas qualidades mecânicas, na obtenção de cristais para lasers e na fabricação de fibras ópticas.

No campo das geociências, os ETR fornecem informações sobre os processos de fracionamento de sistemas geológicos, por meio de suas abundâncias relativas nos minerais [2-4]. A sua determinação com exatidão em rochas e minerais possibilita o conhecimento petrológico a respeito da gênese do magma e processos metamórficos [5].

Dentre as técnicas analíticas utilizadas para a determinação dos ETR, destaca-se a análise por ativação com nêutrons seguida de espectrometria de raios gama de alta resolução, por apresentar alta sensibilidade e precisão e exatidão elevadas [6-8]. Esta técnica permite determinar simultaneamente, em medidas puramente instrumentais, em geral, oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), presentes a nível de traços [9,10].

Entretanto, o método de ativação neutrônica instrumental não é adequado quando se quer determinar um maior número de elementos da família, ou quando as concentrações dos ETR são muito baixas ($< 0,1$ ppm). Além disso, quando há interferências espectrais ou devidas à formação de produtos de fissão do urânio, deve-se efetuar uma separação química do grupo dos ETR antes ou depois da irradiação com nêutrons.

Neste trabalho, utilizou-se um método de separação em grupo dos ETR, pré-irradiação, desenvolvido previamente pelos autores [11]. Por este método, foi possível determinar onze ETR, a saber, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb e Lu.

O método foi aplicado aos padrões geológicos de referência internacionais AGV-1 (USGS), BE-N (ANRT) e JB-1 (GSJ) que possuem valores bem determinados para os ETR [12], para testar sua precisão e exatidão. O método foi aplicado também aos padrões brasileiros granito GB-1 e basalto BB-1, distribuídos pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, como uma contribuição ao conhecimento do teor dos ETR nesses padrões, que vêm sendo analisados por vários laboratórios, e que ainda não possuem valores certificados para os ETR [13].

PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento experimental empregado para a separação dos ETR já foi descrito anteriormente [11]. O método consistiu na digestão ácida das rochas, retenção dos ETR em uma resina catiônica, posterior eluição com HCl 6M, coprecipitação com oxalato de cálcio, irradiação com nêutrons e medida da atividade induzida em um sistema de espectrometria gama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicação do método aos padrões geológicos internacionais

Os resultados para os padrões internacionais estão na Tabela 1, juntamente com os valores indicados por Govindaraju [12]. As concentrações referem-se a média de 5 determinações, e são acompanhadas dos respectivos desvios padrões para cada série de medidas.

Tabela 1 - Resultados para as Concentrações dos ETR nos Padrões Geológicos Internacionais AGV-1, BE-N e JB-1 (ppm)

Elemento	Padrão AGV-1		Padrão BE-N		Padrão JB-1	
	Este Trabalho	Govindaraju [12]	Este Trabalho	Govindaraju [12]	Este Trabalho	Govindaraju [12]
La	35±2	37	75±8	82	33±1	36
Ce	66±2	66	152±13	152	67±1	67
Pr	8±2	6,5	13±2	-	9,6±0,1	8,7
Nd	31±4	34	67±6	70	24±1	27
Sm	5,8±0,3	5,9	12±1	12	4,9±0,5	5,16
Eu	1,6±0,1	1,66	3,5±0,4	3,6	1,4±0,1	1,5
Tb	0,62±0,02	0,7	1,24±0,15	1,3	0,44±0,01	0,47
Yb	1,6±0,2	1,7	1,7±0,2	1,8	2,1±0,3	2,1
Lu	0,25±0,07	0,28	0,32±0,07	0,24	0,38±0,07	0,3

A análise dos resultados, para esses materiais de referência, mostrou boa precisão, com desvios padrões inferiores a 15% para os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb e Yb.

Já para o elemento Pr, estes desvios foram maiores, atingindo 15% no padrão BE-N e 25% no padrão AGV-1. Para o padrão JB-1, o resultado refere-se a uma única determinação, não sendo por isso acompanhado do desvio. Deve-se considerar que este elemento, por ativação neutrônica, da origem ao radioisótopo ^{142}Pr ($t_{1/2} = 19$ h), que possui um único pico em 1575 keV, que sofre interferência da alta atividade do pico de 1595 keV do ^{140}La ($t_{1/2} = 40,3$ h). Em vista disso, pode-se entender a dificuldade na determinação do Pr.

Em termos de exatidão, os valores obtidos concordaram com aqueles apresentados por Govindaraju [12], com erros relativos inferiores a 11% excetuando-se o Lu e o Pr. Para o elemento Lu há maior discrepância nos resultados, porém os erros podem ser considerados aceitáveis para as baixas concentrações com que este elemento se apresenta nas rochas analisadas (cerca de 0,3 ppm).

As maiores concordâncias, com erros relativos inferiores a 5% foram verificadas para os elementos Ce e Sm. Assim os resultados obtidos para as três rochas indicam a boa exatidão do método.

Aplicação do método aos padrões geológicos brasileiros

As concentrações encontradas para os ETR nos padrões nacionais estão na Tabela 2 (valores médios e desvios padrões para 5 determinações), onde também se encontram os intervalos dos valores apresentados por Linhares [13], que reuniu dados obtidos por várias técnicas analíticas em diversos laboratórios.

A análise dos resultados revelou, em geral, boa precisão dos dados, com desvios padrões relativos da ordem de ou inferiores a 15%. As maiores discrepâncias (da ordem de 18%), registradas para o Lu, não são muito significativas, considerando-se as baixas concentrações desse elemento nas rochas analisadas (0,4 ppm para o BB-1 e 0,1 ppm para o GB-1).

Os resultados mostraram-se concordantes com os valores apresentados por Linhares [13], observando-se valores ligeiramente inferiores apenas para o Ce e

para o Tb no padrão BB-1 (cerca de 5% e 8%, respectivamente). Deve-se, porém, considerar que os resultados da literatura são ainda valores propostos e não valores recomendados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de separação utilizado permitiu a separação quantitativa dos ETR, presentes a nível de traços, nas rochas analisadas, empregando para esse fim procedimentos analíticos simples e rápidos, que permitem o processamento simultâneo de várias amostras.

Em relação às separações radioquímicas apresenta a vantagem de evitar o manuseio de material radioativo, além de não requerer a utilização de laboratórios especialmente equipados para essa finalidade.

Os resultados obtidos na análise de padrões internacionais, com valores certificados para as concentrações dos ETR, indicam que o processamento ocorreu sem perdas durante a execução da análise, podendo-se considerar os resultados exatos para a maioria dos elementos (erros relativos entre 0 e 10%).

A partir dos valores apresentados, tanto para os padrões geológicos internacionais como para os nacionais, pode-se concluir que o método é reprodutível, com erros relativos inferiores a 15%, aceitáveis para essa faixa de concentração.

O método mostrou-se eficiente para a separação dos ETR de elementos interferentes no espectro de raios gama, principalmente urânio, tântalo, tório e ferro.

Pode-se concluir que o método é adequado para determinação dos ETR em amostras geológicas, mesmo se a técnica analítica empregada não for a análise por ativação com nêutrons, uma vez que possibilita a separação dos ETR como grupo.

Este trabalho teve também o intuito de contribuir para a caracterização dos padrões BB-1 e GB-1, visando sua utilização como referência na comunidade geoquímica nacional.

Tabela 2 - Resultados para as Concentrações dos ETR nos Padrões Geológicos Brasileiros BB-1 e GB-1 (ppm)

Elemento	Padrão BB-1		Padrão GB-1	
	Este Trabalho	Linhares(*) [13]	Este Trabalho	Linhares(*) [13]
La	32 ± 2	31,8 - 37	66 ± 5	60 - 69
Ce **	60 ± 5	63,3 - 74	94 ± 2	54 - 128
Pr	7,4 ± 0,5	7,4 - 9,4	11,5 ± 0,9	12 - 14,8
Nd	32 ± 2	32 - 36	37 ± 4	34 - 44
Sm	6,0 ± 0,7	5,9 - 8,1	6,3 ± 0,8	5,4 - 7,8
Eu	1,6 ± 0,1	1,5 - 1,82	1,0 ± 0,1	0,71 - 1,12
Gd	5,8 ± 0,8	6,0 - 6,2	3,7 ± 0,4	3,9 - 5,0
Tb	0,81 ± 0,05	0,88 - 0,90	0,32 ± 0,05	0,23 - 0,60
Ho	0,89 ± 0,03	0,87 - 1,9	0,34 ± 0,05	0,226 - 0,35
Yb	2,2 ± 0,2	2,2 - 3,33	0,64 ± 0,08	0,40 - 0,73
Lu	0,41 ± 0,07	0,34 - 0,49	0,11 ± 0,02	0,05 - 0,13

(*) - Valores mínimos e máximos (ppm)

REFERENCIAS

- [1] Zinner, L.B., "Produção e Aplicação das Terras Raras. Um Campo Pouco Explorado no Brasil", Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, Vol. 1, pág. 110-142, São Paulo, Brasil, 1982.
- [2] Allegre, C.J., Minster, J.F., "Quantitative Models of Trace Element Behaviour in Magmatic Processes", Earth Planet. Sci. Lett., Vol. 38, pp. 1-25, 1978.
- [3] Hanson, G.N., "Rare Earth Elements in Petrogenetic Studies of Igneous Systems", Ann. Rev. Earth Planet. Sci., Vol. 8, pp. 371-406, 1980.
- [4] Haskin, L.A., "Petrogenetic Modelling Use of Rare Earth Elements" In: P. Henderson (ed). Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, pp. 115-152, 1984.
- [5] Duke, M.J.M., Smith, A.D., "Rare Earth Element Determination in Silicate Rocks Using Neutron Activation Analysis and Mass Spectrometry", J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., Vol. 110(1), pp. 207-213, 1987.
- [6] Henderson, P., Williams, C.T., "Application of Intrinsic Ge Detectors to the Instrumental Neutron Activation Analysis for Rare Earth Elements in Rocks and Minerals", J. Radioanal. Chem., Vol. 67, pp. 445-452, 1981.
- [7] Potts, P.J., "Gamma Ray Photopeak Interferences Found in the Instrumental Neutron Activation Analysis of Silicate Rocks", J. Radioanal. Chem., Vol. 79, pp. 363-370, 1983.
- [8] Vasconcellos, M.B.A., Atalla, L.T., Figueiredo, A.M.G., Marques, L.S., Requejo, C.N., Saiki, M., Lima, F.W., "Alguns Aspectos do Problema da Análise por Ativação dos Lantanídeos", Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, Vol. 1, pág. 1-19. São Paulo-SP, Brasil, 1986.
- [9] Henderson, P., Pankhurst, R.J. "Analytical Chemistry", In: P. Henderson (ed). Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, pp. 467-499, 1984.
- [10] Marques, L.S., Figueiredo, A.M.G., Saiki, M., Vasconcellos, M.B.A., "Geoquímica Analítica dos Elementos Terras Raras. Aplicação da Técnica de Análise por Ativação com Nêutrons", In: Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil, Sociedade Brasileira de Geoquímica, Cap. 1, pág. 15-20, 1985.
- [11] Alcalá, A.L., Figueiredo, A.M.G., Marques, L.S., Astolfo, R., "Método de Determinação de Elementos Terras Raras com Separação Pré-Irradiação Seguida de Ativação Neutrônica. Aplicação aos Padrões Brasileiros BB-1 e GB-1", Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica, pág. 457-461, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 1985.
- [12] Govindaraju, K., "Compilation of Work Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals", Geostand. Newsl., Vol. 8, Special Issue, 1984.

[13] Linhares, P.S., "Elementos Traços nos Padrões Geoquímicos Granito (GB-1) e Basalto (BB-1)", Anais do III Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Vol. 2, pág. 430-434, São Paulo-SP, Brasil, 1991.

SUMMARY

The results obtained for the determination of rare earth elements in the international geological standards AGV-1, BE-N and JB-1 and in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1, by neutron activation analysis, using a pre-irradiation separation method, are presented. The rare earths data obtained showed, in general, a good agreement with literature values, and, for the Brazilian standards, represent a contribution to the knowledge of the rare earth elements contents in these rocks, since there are not yet many published results.